

## **CAPÍTULO 5**

---

REDUCCIÓN DE NO CON PELLETS DE POTASIO/CARBÓN.  
INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE POTASIO A DIFERENTES  
TEMPERATURAS DE REACCIÓN.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

La efectividad del potasio como catalizador de la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón en presencia de oxígeno ha sido puesta de manifiesto en numerosos estudios [1-7]. En este sentido, en el capítulo anterior de esta memoria se demostró la posibilidad de reducir  $\text{NO}_x$  en corrientes gaseosas ricas en  $\text{O}_2$  en condiciones isoterma, a  $350^\circ\text{C}$ , empleando muestras conformadas con diferentes aglomerantes (ácido húmico y resina de fenol formaldehído) y muestras potasio/carbón preparadas en ausencia de aglomerante. Cuando se emplean elevados porcentajes de potasio, todos estos materiales, ya sean muestras conformadas o sin aglomerante, presentan buena selectividad hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con  $\text{O}_2$  y baja relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  en los productos emitidos.

La posibilidad de emplear este tipo de materiales en la purificación de corrientes gaseosas derivadas de procesos de combustión ya fue apuntada en varios estudios previos realizados en este laboratorio con briquetas preparadas a partir de carbón mineral y aglomeradas con ácido húmico [4-6]. Dichos estudios también se realizaron con mezclas gaseosas ricas en oxígeno y en condiciones isoterma, empleando temperaturas de reacción entre  $300$  y  $350^\circ\text{C}$ , lo que puso en evidencia la notable dependencia del proceso con la temperatura [6]. En general, al aumentar la temperatura de reacción se observó un aumento tanto de la reducción de  $\text{NO}_x$  como del quemado de las muestras, disminuyendo la selectividad hacia  $\text{NO}_x$  respecto a la combustión con  $\text{O}_2$ .

Considerando estos antecedentes, los objetivos marcados para este quinto capítulo de la memoria, segundo de los dedicados a la presentación y discusión de resultados experimentales, son:

- 
- (i) Profundizar en el conocimiento del efecto beneficioso del potasio en la reducción de  $\text{NO}_x$  con carbón. Para cubrir este objetivo se han preparado pellets de carbón y potasio conformados con ácido húmico, empleando altos porcentajes de catalizador que oscilan entre 7,9 y 21,0% en peso. Este intervalo es lo suficientemente amplio para encontrar una cantidad óptima de metal.
- (ii) Analizar el efecto que tiene la temperatura sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón catalizada por potasio cuando transcurre en presencia de oxígeno. Para la consecución de este objetivo se han llevado a cabo experimentos de Reacción a Temperatura Programada entre 25 y 750 °C y Reacciones Isotermas de diferente duración entre 250 y 475°C, lo que ha permitido no sólo analizar la influencia de la temperatura sobre la reacción sino también el papel que juega el catalizador en función de este decisivo parámetro.
- (iii) Valorar la viabilidad de una futura aplicación de este proceso llevando a cabo reacciones isotermas de larga duración a diferentes temperaturas (dentro de un rango de aplicación real) con muestras seleccionadas. La discusión detallada de los perfiles de reacción y la estimación de parámetros como “*selectividad media*” o “*gramos de  $\text{NO}_x$  reducidos por gramo de muestra*” aportarán un valioso conocimiento de la eficiencia y aprovechamiento de las muestras para el proceso estudiado.

## 2.- EXPERIMENTAL.

### 2.1. Preparación y caracterización de las muestras.

El carbón mineral utilizado en la preparación de los pellets, de origen español y denominado A3, es de tipo bituminoso alto en volátiles A, con un 7,7 % en peso de cenizas. El ácido húmico comercial utilizado como agente aglomerante contiene un 16% en peso de extracto húmico y un 5% en peso de potasio.

El método de preparación de los pellets se describió detalladamente en la sección 1.2. del tercer capítulo de la memoria. Siguiendo dicho procedimiento general se han preparado cuatro muestras con diferentes contenidos de potasio. En primer lugar, se mezcla el carbón A3 con la disolución comercial de ácidos húmicos (1,2 ml/g<sub>carbón</sub>), añadiendo el mínimo volumen adicional de agua para que el carbón quede totalmente mojado. En dicho volumen adicional se han disuelto diferentes cantidades de KOH (0; 0,06; 0,17 ó 0,31 g<sub>KOH</sub>/g<sub>carbón</sub> respectivamente) para cada una de las cuatro muestras, incrementando la cantidad de potasio introducida por el aglomerante en tres de las muestras. Tras agitar las mezclas durante 30 minutos, asegurando un mezclado homogéneo, se ha eliminado la mayor parte de la humedad en una estufa convencional a 110°C, se han conformado los pellets mediante extrusión, y éstos han sido pirolizados en un horno horizontal a 700°C durante dos horas en atmósfera inerte de nitrógeno. Las muestras se denominan A3-%K-AH-700, donde “A3” hace alusión al tipo de carbón empleado, “%K” al porcentaje en peso de potasio tras la pirólisis, “AH” al agente aglomerante utilizado y “700” a la temperatura de pirólisis.

El porcentaje de potasio total tras la pirólisis se ha determinado mediante ICP-AES. Para ello, el metal se ha extraído de las muestras con HCl 1M mediante reflujo durante 8 horas. El contenido en potasio y carbono superficial (expresado en % en peso) se ha determinado mediante XPS con un equipo VG-Microtech Multilabel.

El análisis elemental de los pellets se ha realizado con un equipo Carlo-Erba, modelo EA 1108, determinando los porcentajes de C, N, H y S. Las cenizas han sido cuantificadas gravimétricamente, pesando el residuo remanente tras quemar las muestras (secas) en un horno a 650°C durante 12 horas.

Por último, las propiedades texturales de las muestras han sido estudiadas mediante adsorción física de CO<sub>2</sub> a 273K y N<sub>2</sub> a 77K en un sistema volumétrico automático Autosorb-6, de Quantachrome.

## 2.2. Estudio de la reacción NO<sub>x</sub>-carbón.

Los ensayos de reducción de NO<sub>x</sub> se han llevado a cabo en el dispositivo denominado R-AG, compuesto de un reactor vertical de cuarzo acoplado a una serie de analizadores de gases específicos para la determinación de NO y NO<sub>2</sub> (Binos 1004), CO y CO<sub>2</sub> (Binos 100) y O<sub>2</sub> (Binos 1001). En todos los ensayos se ha empleado una mezcla de gases reactiva con 0,2% de NO<sub>x</sub> y 5% de O<sub>2</sub> en nitrógeno como gas portador, usando un flujo total de 620 ml/min. Antes de introducir en el reactor dicha mezcla gaseosa, las muestras son calentadas en nitrógeno hasta estabilizar la temperatura de reacción seleccionada en cada caso.

Se han llevado a cabo tres tipos de experimentos: (i) Reacciones a Temperatura Programada (RTP), consistentes en calentar la muestra (0,3 g de muestra) en la mezcla de gases reactiva desde 25 hasta 750 °C a razón de 10°C/min, (ii) Reacciones Isotermas de dos horas (RI<sub>2h</sub>) a 250, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450 y 475 °C (1 g de muestra) y (iii) Reacciones Isotermas de larga duración (RI<sub>ld</sub>) a 350, 425 y 450 °C con determinadas muestras (0,5 g de muestra), en las que la reacción se ha prolongado durante el tiempo suficiente para consumir por completo el carbón de las mismas, quedando sólo el residuo de cenizas.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Caracterización de las muestras.

En la Tabla 5.1 se presenta la nomenclatura de las cuatro muestras y los resultados de su caracterización, incluyendo el análisis elemental, el porcentaje en peso de cenizas y los porcentajes en peso totales y superficiales de potasio determinados mediante ICP-AES y XPS respectivamente. También se han incluido los rendimientos de pirólisis expresados en base al peso seco de pellets antes del tratamiento térmico. Con fines comparativos, también se ha incluido la caracterización del carbón A3 y la de su correspondiente pirolizado A3-700.

**Tabla 5.1.** Nomenclatura y caracterización de las muestras.

Nomenclatura	An. elemental (%)				Cenizas <sup>a</sup> (%)	K <sub>tot.</sub> ICP-AES (%)	K <sub>sup.</sub> XPS (%)	C <sub>sup.</sub> XPS (%)	K <sub>sup.</sub> /K <sub>tot.</sub>	Rendimiento Pirólisis (%)
	N	C	H	S						
A3	1,7	82,1	1,2	0,7	7,7	b	b	-	-	-
A3-700	1,5	78,4	1,0	0,2	13,4	b	b	69,4	-	66,8
A3-7,9-AH-700	1,6	70,0	1,2	1,7	21,1	7,9	15,7	55,3	2,0	69,6
A3-10,5-AH-700	1,4	65,3	1,2	1,4	23,4	10,5	19,2	45,8	1,8	70,6
A3-16,8-AH-700	1,9	59,0	1,6	1,0	31,8	16,8	33,0	38,5	2,0	68,8
A3-21,0-AH-700	0,9	50,3	1,0	0,0	42,0	21,0	34,6	33,4	1,7	67,5

<sup>a</sup>Expresadas en base seca.

<sup>b</sup>No mensurable.

Los resultados de la caracterización ponen de manifiesto las siguientes tendencias al aumentar el porcentaje de potasio introducido en las muestras: (i) como era de esperar, los porcentajes de cenizas y de potasio aumentan progresivamente con la adición de KOH, con la consecuente disminución del porcentaje de carbono; (ii) la relación

$K_{\text{superficial}}/K_{\text{total}}$  es del orden de 2 en todas las muestras, confirmando el enriquecimiento superficial de potasio previamente observado [7,8], y (iii) los rendimientos de pirólisis permanecen más o menos constantes, lo que parece indicar que las pérdidas de carbón durante la pirólisis son independientes de los contenidos de potasio en el rango estudiado (asumiendo que las pérdidas de metal son despreciables en estas condiciones, tal y como se discutió en el capítulo anterior).

Respecto a la caracterización textural de las muestras, en la Tabla 5.2 se incluyen las áreas superficiales determinadas aplicando la ecuación de Dubinin-Raduskevich a los puntos experimentales de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  a 77 y 273K respectivamente.

**Tabla 5.2.** Áreas superficiales determinadas mediante adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ .

Muestra	$S_{N_2}$ DR ( $m^2/g$ )	$S_{CO_2}$ DR ( $m^2/g$ )
A3	*	221
A3-700	*	370
A3-7,9-AH-700	*	669
A3-10,5-AH-700	*	709
A3-16,8-AH-700	*	*
A3-21,0-AH-700	*	*

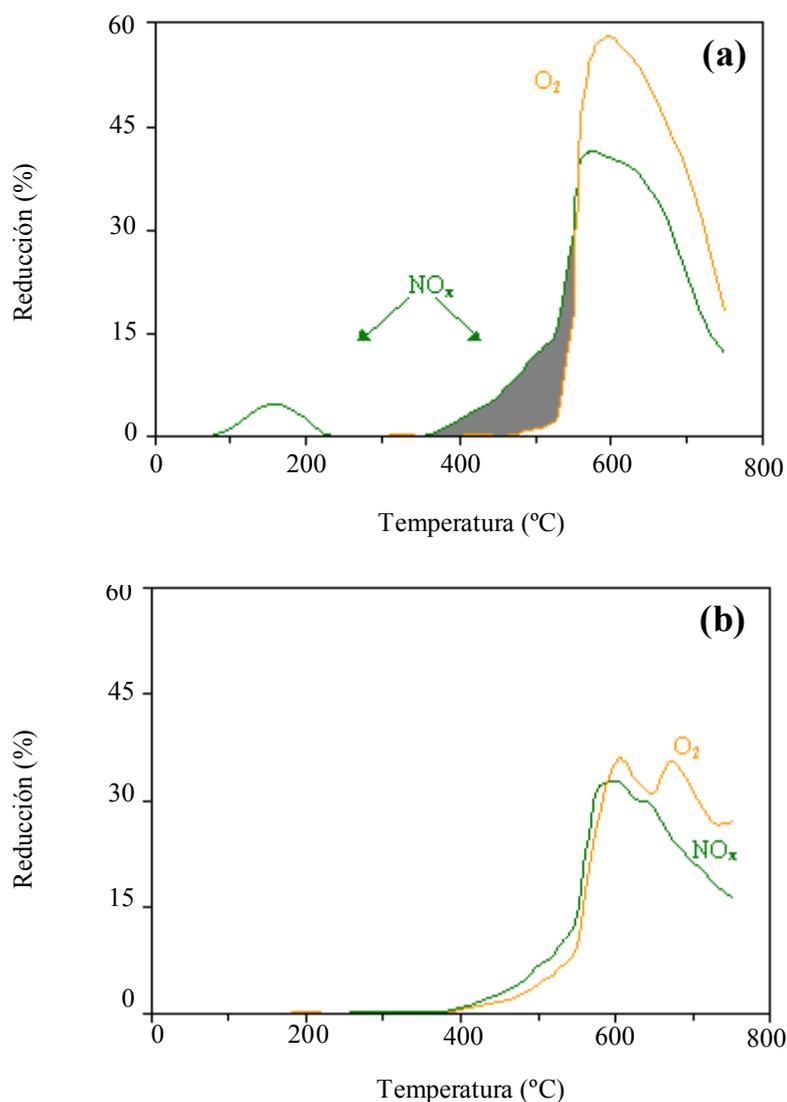
\* No mensurable.

En todos los casos, el  $N_2$  presenta problemas difusionales, por lo que no es posible cuantificar las áreas mediante adsorción de este gas a 77K. En el caso de la adsorción de  $CO_2$  sí se observa un aumento del área en las muestras con menores porcentajes de potasio respecto al área del carbón original y del correspondiente pirolizado sin catalizador. El desarrollo de esta porosidad resulta razonable teniendo en

cuenta las conocidas propiedades del KOH como agente activante [9]. En el caso de las muestras con mayores porcentajes de catalizador, sin embargo, la porosidad determinable mediante adsorción de CO<sub>2</sub> también queda bloqueada, posiblemente por las propias especies de potasio, por lo que no es posible cuantificarla sin llevar a cabo previamente un lavado ácido del carbón, tal y como se lleva a cabo en los procesos de activación química con KOH como agente activante. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por A. García García y col. [6] con briquetas de similar naturaleza a la de los pellets empleados en este estudio.

### **3.2. Reacciones a Temperatura Programada.**

A modo de ejemplo, en la Figura 1a se presentan los porcentajes de reducción de O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> durante un ensayo de RTP realizado con la muestra A3-16,8-AH-700. En la Figura 1b se presentan los perfiles correspondientes a un experimento similar llevado a cabo con el pirolizado A3-700.



**Figura 5.1.** Reducción de NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> durante las RTPs realizadas con las muestras (a) A3-16,8-AH-700 y (b) A3-700.

Aunque las curvas obtenidas en ambos ensayos son cualitativamente similares, hay diferencias en cuanto a las conversiones de O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> que hay que resaltar. En primer lugar, en el ensayo realizado con la muestra A3-16,8-AH-700, la reducción de NO<sub>x</sub> comienza a 325°C, mientras que en el experimento realizado con el pirolizado A3-700, la reducción de NO<sub>x</sub> comienza a 400°C. Además, en el ensayo realizado con la muestra que

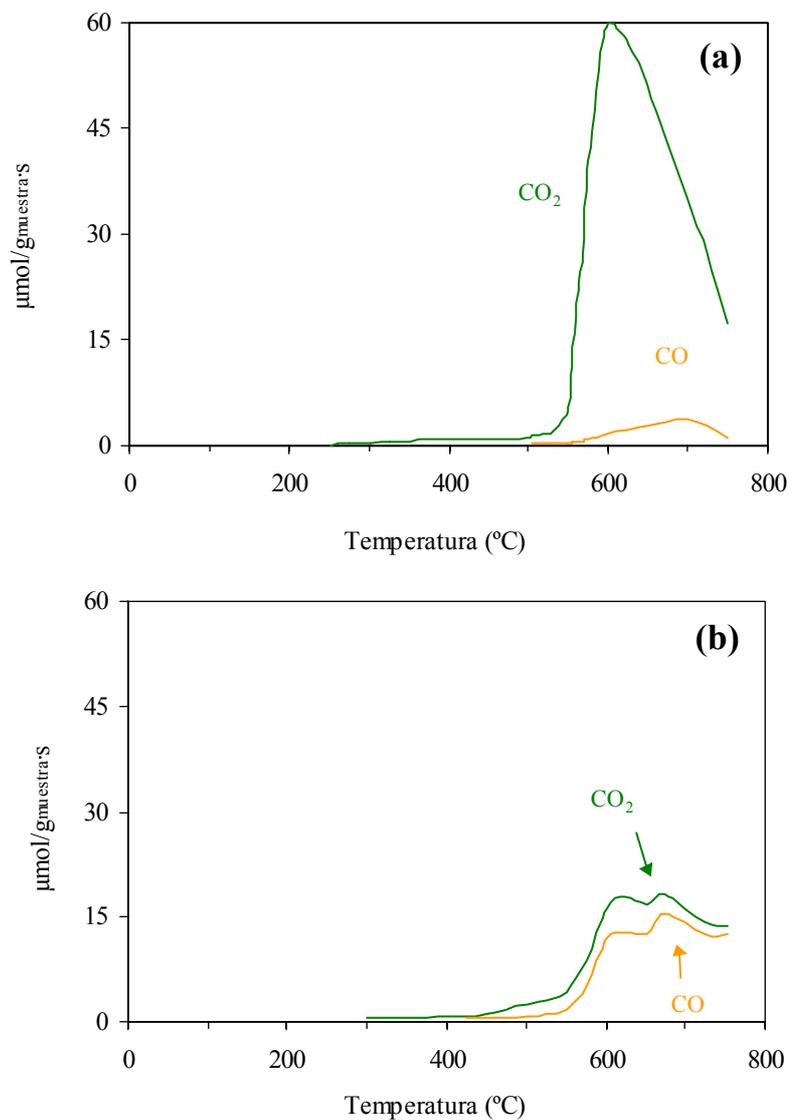
contiene catalizador (Figura 5.1a), la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzada es mayor que en el caso del pirolizado (Figura 5.1b). Por el contrario, el consumo de oxígeno comienza a temperaturas considerablemente inferiores en el caso del pirolizado A3-700 (400°C) que en el de la muestra con catalizador A3-16,8-AH-700 (475°C). Es decir, la presencia de potasio adelanta la temperatura de inicio de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón pero inhibe la reacción  $\text{O}_2$ -carbón, lo que origina una *ventana de reactividad* en la que hay reducción de  $\text{NO}_x$  sin consumo significativo de  $\text{O}_2$ . El pirolizado, por el contrario, presenta perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  similares, sin apreciarse la existencia de dicha ventana de reactividad.

La zona marcada en gris en la Figura 1a indica el intervalo de temperaturas en el que el porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  es mayor que la reducción de  $\text{O}_2$ . Dicho intervalo comienza a 325°C con el inicio de la reducción de  $\text{NO}_x$  y termina a 550°C, temperatura a la cual los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_2$  alcanzan un punto de intersección caracterizado por un mismo nivel de reducción de ambas especies oxidantes. Es importante resaltar que dicho intervalo se encuentra dentro del sugerido como óptimo (350-450°C) para la aplicación práctica de este proceso de purificación de gases [10,11].

Hay que tener en cuenta que el carbón es menos reactivo frente a NO que frente a  $\text{O}_2$  [2,12-15], por lo que la principal implicación de estos resultados es que el potasio ejerce un efecto selectivo hacia la reducción de  $\text{NO}_x$  frente a la combustión con  $\text{O}_2$ , en concordancia con resultados anteriores [4,6,7].

Por último hay que mencionar que, tal y como se observa en la Figura 5.1a, la muestra que contiene potasio presenta un pequeño nivel de reducción de  $\text{NO}_x$  entre 100 y 240°C atribuible a la quimisorción disociativa de NO, tal y como han apuntado M.J. Illán y col. [16,17].

El análisis de los productos oxigenados de reacción, CO y CO<sub>2</sub>, durante las RTPs, completa la información aportada por las curvas de reducción. En la Figura 5.2a y 5.2b se presentan los perfiles de evolución de estos gases en los ensayos realizados con la muestra A3-16,8-AH-700 y con el pirolizado A3-700 respectivamente.



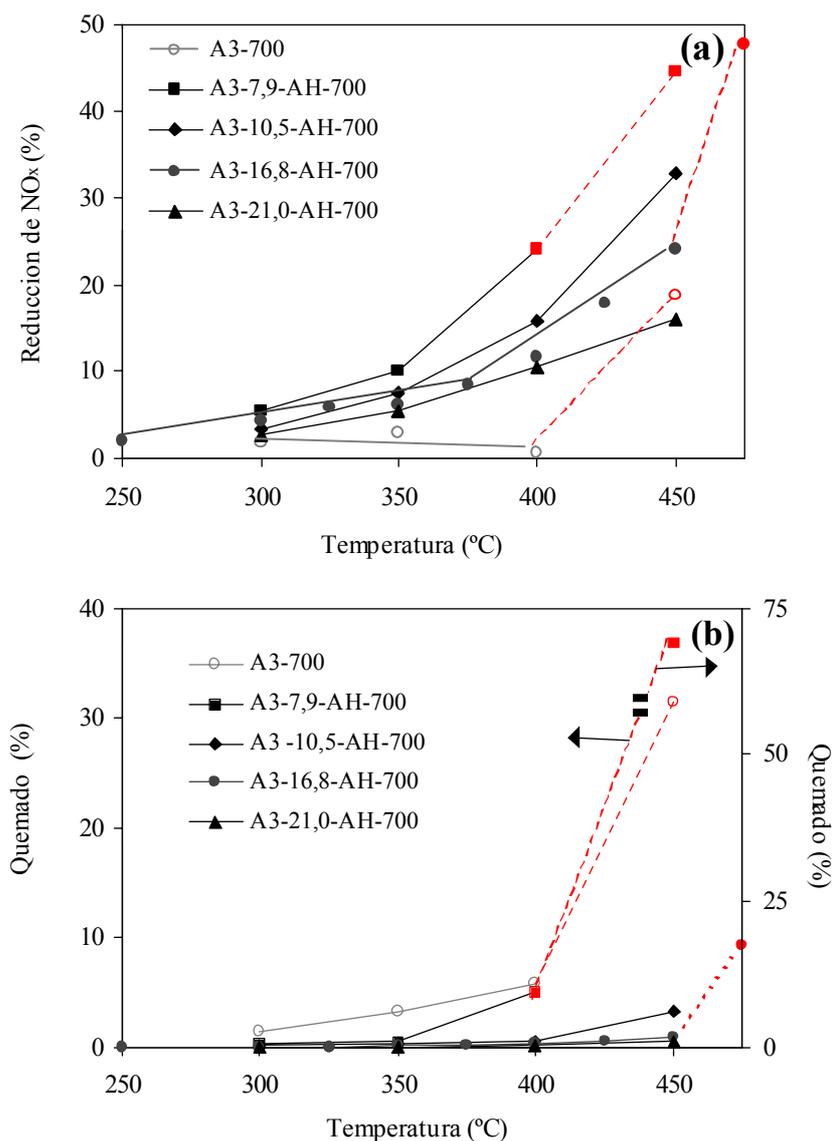
**Figura 5.2.** Evolución de CO y CO<sub>2</sub> durante las RTPs realizadas con las muestras (a) A3-16,8-AH-700 y (b) A3-700.

Ambas figuras difieren significativamente en la relación CO/CO<sub>2</sub> de productos emitidos. El pirolizado A3-700 presenta perfiles paralelos y similares de ambos gases, mientras que la muestra A3-16,8-AH-700 presenta una emisión mucho mayor de CO<sub>2</sub> que de CO, incluso superior en determinados momentos a la esperada estequiométricamente según las reducciones de NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub>. Hay que señalar que los balances de oxígeno de estos ensayos (no mostrados), ponen de manifiesto que existe acumulación de oxígeno en las dos muestras hasta 600°C, siendo la estimación de dicha cantidad acumulada similar en ambos ensayos (4087 μmol O/g<sub>muestra</sub> para A3-700 y 4188 μmoles O/g<sub>muestra</sub> para A3-16,8-AH-700).

Es importante destacar que en el caso de la muestra con potasio no se observan emisiones de CO significativas dentro de la *ventana de reactividad*. Este efecto selectivo hacia la formación de CO<sub>2</sub> originado por el potasio también fue observado por A. García García y col. [6] en condiciones isoterma a 300 y 350 °C, y concuerda con la hipótesis de que el CO se genera en carbonos situados en los límites de los planos gráficos y el de CO<sub>2</sub> en sitios inorgánicos [18,19].

### 3.3. Reacciones Isotermas de dos horas.

Para profundizar en el análisis de la influencia que ejercen tanto la temperatura de reacción como la presencia de potasio sobre la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón en corrientes gaseosas ricas en oxígeno, se han llevado a cabo RI<sub>2h</sub> a diferentes temperaturas con las cuatro muestras “pelletizadas” y con el pirolizado. Dichas temperaturas se encuentran mayoritariamente dentro de la *ventana de reactividad* mostrada por la muestra A3-16,8-AH-700 en la RTP previa. En la Figura 5.3a se muestran los porcentajes de reducción de NO<sub>x</sub> alcanzados tras dos horas de reacción entre 250 y 475°C y en la Figura 5.3b los correspondientes porcentajes de quemado estimados a partir de esos mismos experimentos.



**Figura 5.3.** RI<sub>2h</sub> a diferentes temperaturas (a) Reducción de NO<sub>x</sub> a las dos horas y (b) Quemado tras dos horas.

Independientemente de la temperatura de reacción, las muestras que contienen catalizador alcanzan mayores reducciones de NO<sub>x</sub> que el pirolizado A3-700 y, sin embargo, los quemados observados son menores. Las únicas excepciones las presentan la muestra que contiene el mayor porcentaje de potasio, cuya reducción de NO<sub>x</sub> a 450°C es

tan baja que es incluso inferior a la del pirolizado, y los pellets con el menor porcentaje de catalizador (A3-7,9-AH-700), cuyo quemado a 450°C es mayor al del pirolizado. Estas excepciones serán discutidas más adelante.

Según estos resultados, la secuencia general de reactividad es:

$$A3-7,9-AH-700 > A3-10,5-AH-700 > A3-16,8-AH-700 > A3-21,0-AH-700 > A3-700$$

Dicha secuencia está en concordancia con los resultados obtenidos por A. García García y col. [6] a 300 y 350°C para muestras con porcentajes de potasio entre 4,7 y 14,7%.

Los resultados mostrados en la Figura 5.3, además, evidencian que las diferencias de reactividad entre las cuatro muestras con potasio estudiadas, originadas por las distintas cantidades de catalizador que contienen, se acentúan con el aumento de la temperatura. Esto se deduce principalmente de la Figura 5.3a, donde se observa que las líneas de las cuatro muestras con catalizador se separan progresivamente al aumentar la temperatura. Por lo tanto, el efecto del potasio es más importante conforme aumenta la temperatura de reacción.

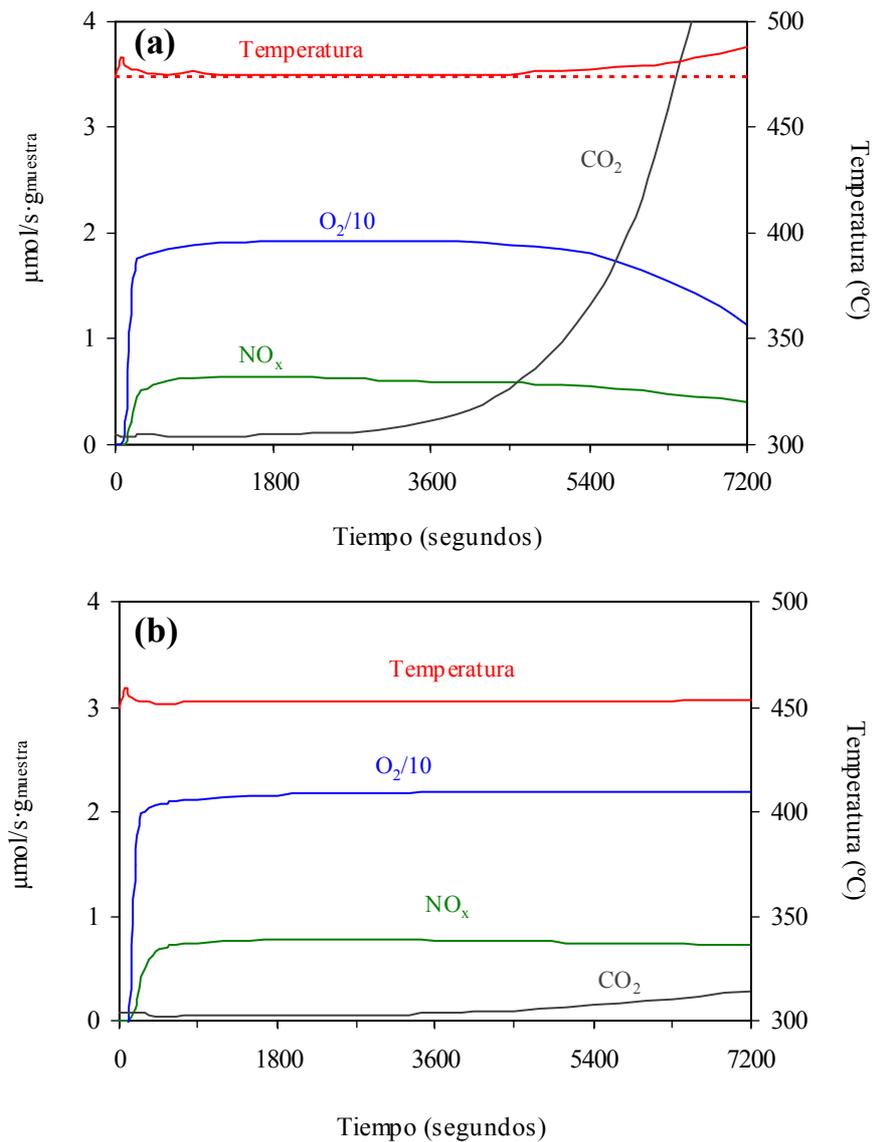
En referencia a las diferentes pendientes que se observan en la Figura 5.3, es interesante comparar el comportamiento de la muestra A3-16,8-AH-700 con la del pirolizado A3-700. En el caso de la muestra A3-16,8-AH-700 se pueden distinguir tres intervalos de temperatura, que aparecen descritos a continuación:

- T < 375°C: La reducción de NO<sub>x</sub> aumenta moderadamente con la temperatura, pero no se observa emisión de CO<sub>2</sub>, de ahí que los porcentajes de quemado sean prácticamente nulos. Esto indica que la reacción transcurre en condiciones de subgasificación.

- $375 < T < 450^{\circ}\text{C}$ : La influencia de la temperatura en la reducción de  $\text{NO}_x$  es mucho mayor que en el intervalo anterior, lo que se deduce de la mayor pendiente observada en la Figura 5.3a. La emisión de  $\text{CO}_2$  comienza a ser apreciable, por lo que se alcanzan ciertos grados de quemado tras las dos horas de reacción. Éstos, sin embargo, son extremadamente pequeños aunque no nulos.
- $T > 450^{\circ}\text{C}$ : El quemado aumenta considerablemente debido, mayoritariamente, a la combustión con oxígeno.

En el caso del pirolizado, sin embargo, sólo pueden distinguirse dos regiones: Entre 300 y 400 °C, la reducción de  $\text{NO}_x$  es prácticamente nula, mientras que, a 450°C, la muestra es consumida principalmente por combustión con oxígeno, tal y como se deduce del importante grado de quemado alcanzado (30% tras dos horas de reacción).

La razón por la que el quemado de la muestra A3-16,8-AH-700 es tan elevado a 475°C parece estar relacionado con el aumento incontrolado de la temperatura observado en este ensayo. Este fenómeno se aprecia claramente al comparar la Figura 5.4a, donde se han representado los caudales molares de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ , CO y  $\text{CO}_2$  así como la temperatura durante este experimento, con la Figura 5.4b, correspondiente a la reacción llevada a cabo con esta misma muestra a 450°C.



**Figura 5.4.** Caudales molares de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y temperatura durante las  $\text{RI}_{2\text{h}}$  realizadas con los pellets A3-16,8-AH-700 a (a) 475°C y (b) 450°C.

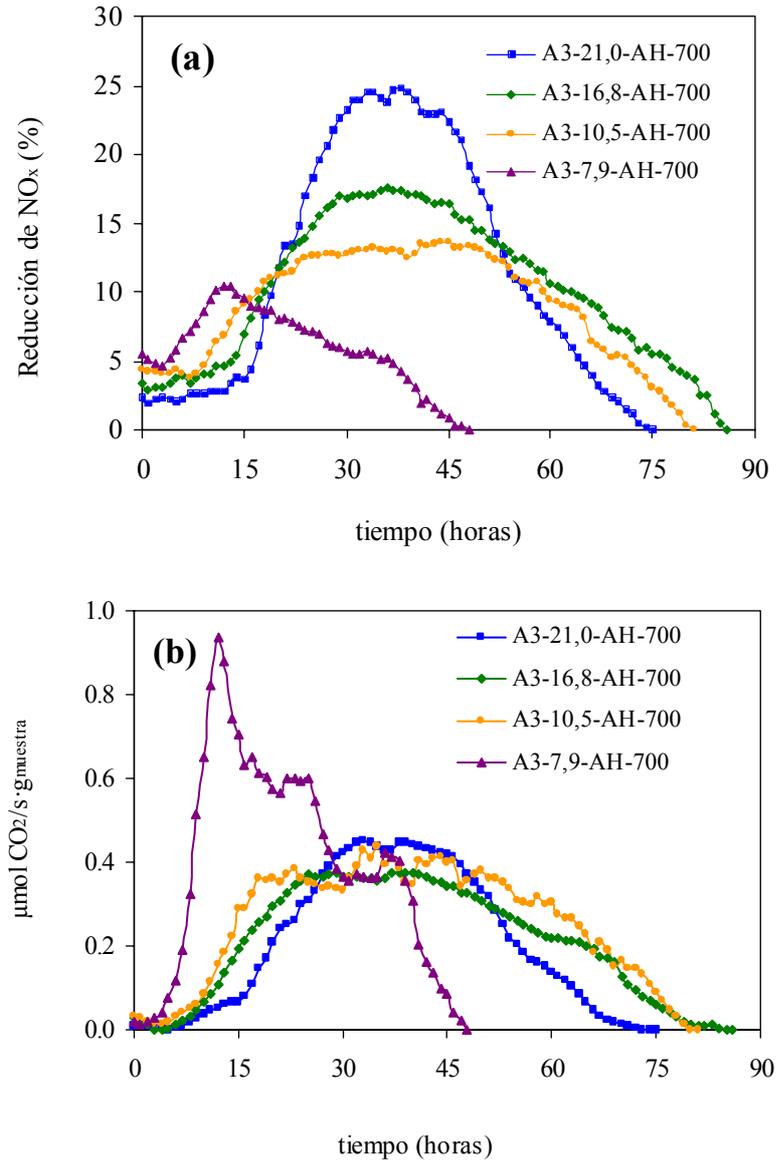
A 475°C, al contrario de lo que ocurre a 450°C y temperaturas inferiores, la exotermicidad de la reacción  $\text{O}_2$ -carbón origina un aumento incontrolado de la

temperatura. En el ensayo realizado a 450°C con el pirolizado A3-700 y en los realizados a 400 y 450 °C con la muestra A3-7,9-AH-700 se observa un comportamiento similar. Esto parece indicar que cada muestra, en función del porcentaje de potasio que contiene, tiene una temperatura máxima que no debe superarse para evitar el consumo masivo de carbón por combustión con oxígeno y el consiguiente aumento de la temperatura debido a la exotermicidad de dicha reacción. Estas temperatura son, por ejemplo, 400°C para A3-7,9-AH-700 y 450°C para A3-16,8-AH-700. En la Figura 5.3, los resultados de estos experimentos que transcurren en régimen no isotermos se han representado con símbolos rojos.

### 3.4 Reacciones Isotermas de larga duración.

Para profundizar en el efecto que ejercen el potasio y la temperatura sobre la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón se han llevado a cabo Reacciones Isotermas de larga duración a diferentes temperaturas con los distintos pellets y con el pirolizado sin catalizador.

En la Figura 5.5 se compara el perfil de reducción de  $\text{NO}_x$  durante  $\text{RI}_{1d}$  realizadas a 350°C con cada una de las muestras que contienen potasio así como el caudal molar de  $\text{CO}_2$  durante estos mismos experimentos. Es importante destacar que en ningún caso se observan emisiones significativas de CO y que la temperatura permanece estable a 350°C en todos los ensayos durante todo el tiempo que se prolongan los mismos. Además, en concordancia con lo observado en las  $\text{RI}_{2h}$ , el pirolizado A3-700 presenta una reactividad prácticamente nula a 350°C con la mezcla gaseosa empleada en este estudio, por lo que no se ha incluido esta muestra en las Figuras 5.5a y 5.5b.



**Figura 5.5.** Reacciones Isotermas de larga duración a 350°C. (a) porcentaje de reducción de NO<sub>x</sub> y (b) evolución de CO<sub>2</sub>.

Al margen de las claras diferencias en el comportamiento de las cuatro muestras en estos ensayos, las curvas presentan similitudes que hay que resaltar. En general, en todos los casos pueden distinguirse cuatro etapas:

- *Etapa de inducción*: en esta primera etapa, la reducción de  $\text{NO}_x$  presenta un nivel constante que disminuye al aumentar el porcentaje de catalizador, en concordancia con lo observado en las  $\text{RI}_{2h}$ . Del mismo modo, la duración de esta etapa es dependiente de la cantidad de catalizador que contienen los pellets. Resulta significativo que durante gran parte de esta etapa no hay evolución de  $\text{CO}_2$  apreciable, lo que significa que la reacción transcurre en condiciones de subgasificación, de ahí que a este periodo se le haya dado el nombre de *etapa de inducción*. El tiempo que transcurre hasta que comienza la evolución de  $\text{CO}_2$  también depende del porcentaje de catalizador. Todas estas observaciones se pueden justificar por dos hechos: (i) el potasio en elevados porcentajes previene el ataque del NO al carbón, tal y como han apuntado F.Kapteijn y col. [20] y (ii) al aumentar la cantidad de potasio disminuye la de carbono superficial, tal y como se recoge en la Tabla 5.1.
  
- *Etapa de aumento de la actividad*: en este segundo periodo, la reducción de  $\text{NO}_x$  aumenta progresivamente hasta alcanzar un nivel máximo y constante que es diferente para cada muestra. La duración y la pendiente de la curva de reducción de  $\text{NO}_x$  en esta etapa aumenta con el porcentaje de catalizador. Respecto a la evolución de  $\text{CO}_2$ , las curvas correspondientes (Figura 5.5b) aumentan progresivamente hasta alcanzar un valor máximo y equivalente en todos los casos excepto en la muestra A3-7,9-AH-700. Este aspecto será discutido más adelante.
  
- *Etapa de actividad constante*: en esta etapa se mantiene un nivel máximo de reducción de  $\text{NO}_x$  durante un cierto periodo de tiempo. Este máximo valor aumenta con el porcentaje de catalizador, al contrario que la duración de la etapa, que disminuye al aumentar la cantidad de potasio. De nuevo, la muestra

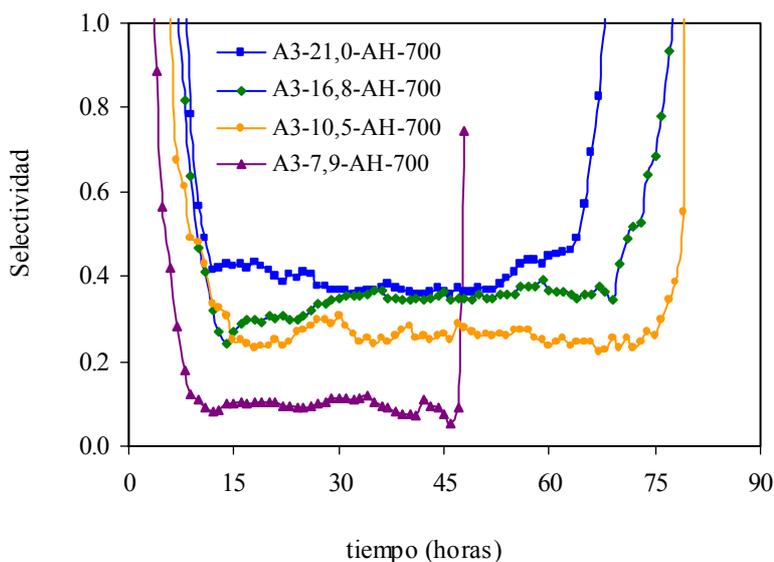
con el menor porcentaje de metal es una excepción debido a la corta duración del periodo de máxima reducción de  $\text{NO}_x$ .

- *Etapa de disminución de la actividad:* en este cuarto periodo la actividad disminuye progresivamente hasta niveles de reducción de  $\text{NO}_x$  y evolución de  $\text{CO}_2$  próximos a cero, como consecuencia del consumo de la muestra.

Resulta interesante que, independientemente del nivel de  $\text{NO}_x$  alcanzado en la segunda y tercera etapa, la máxima evolución de  $\text{CO}_2$  es aproximadamente constante (a excepción de la muestra A3-7,9-AH-700), dato relacionado con la máxima velocidad de gasificación alcanzada en estas condiciones. Esto sugiere que la etapa limitante de la velocidad, una vez superada la etapa de subgasificación, parece ser la descomposición de los grupos oxigenados superficiales, considerando que la reacción transcurre del siguiente modo: disociación de las moléculas reactivas en la superficie del catalizador, transferencia del oxígeno desde el catalizador hasta los sitios activos de la superficie del carbón y desorción de grupos superficiales como  $\text{CO}_2$  mayoritariamente [21].

La razón por la cual la muestra A3-7,9-AH-700 presenta un comportamiento diferente puede estar relacionada con dos fenómenos: (i) que es la muestra que contiene el menor porcentaje de catalizador y (ii) es la única muestra que ha sido preparada sin adición de KOH. En este sentido, se puede sugerir que la reacción de gasificación global, en el caso de la muestra A3-7,9-AH-700, tiene una contribución importante de otra vía de reacción, probablemente el ataque directo del  $\text{O}_2$  a sitios activos del carbón creados durante la reacción. Hay dos hechos que apoyan esta hipótesis: (1) no se observa una reducción de  $\text{NO}_x$  importante durante el periodo de elevada evolución de  $\text{CO}_2$  y (2) la evolución de  $\text{CO}_2$  ocurre muy rápidamente y alcanza valores mucho mayores a los observados en las reacciones llevadas a cabo con las otras tres muestras.

En este contexto, es interesante analizar como evoluciona la *selectividad* durante los experimentos, pues este parámetro resulta indicativo de la extensión de la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón respecto a la combustión  $\text{O}_2$ -carbón. Dicho parámetro, además, es sumamente importante de cara a la aplicación práctica de este procedimiento de eliminación de  $\text{NO}_x$ . En la Figura 5.6 se muestra la evolución de la selectividad en cada uno de los cuatro ensayos en función del tiempo de reacción.



**Figura 5.6.** Evolución de la selectividad durante las  $\text{RI}_{\text{d}}$ .

En concordancia con las observaciones anteriores, la selectividad aumenta con el porcentaje de catalizador, apreciándose una disminución cuantitativamente mayor en la muestra con el menor contenido de potasio, coherente con la hipótesis de la notable contribución del ataque directo del oxígeno en este experimento. Es interesante resaltar que, en todos los casos, la selectividad se mantiene constante durante la mayor parte de la vida de las muestras, a excepción del comienzo y final de los ensayos, donde parece haber acumulación de oxígeno en las mismas.

En la Tabla 5.3 se presenta la selectividad media deducida de cada uno de los experimentos, la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzada en la etapa de actividad constante y los gramos totales de  $\text{NO}_x$  reducidos expresados por unidad de masa de muestra (total y libre de cenizas).

**Tabla 5.3.** Resultados obtenidos a partir de las Reacciones Isotermas de larga duración a 350°C.

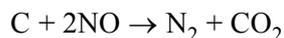
Muestra	Reducción $\text{NO}_x$ Máxima (%)	$S_{\text{media}}$	$\text{g}_{\text{NO}_x} / \text{g}_{\text{muestra}}$	$\text{g}_{\text{NO}_x} / \text{g}_{\text{muestra libre cenizas}}$
A3-700 <sup>a</sup>	-	-	-	-
A3-7,9-AH-700	10	0,12	0,5	0,7
A3-10,5-AH-700	14	0,49	1,9	2,4
A3-16,8-AH-700	18	0,58	2,0	2,9
A3-21,0-AH-700	25	0,63	1,8	3,1

<sup>a</sup> La reactividad del pirolizado en estas condiciones es despreciable.

El efecto catalítico del potasio se pone de manifiesto no sólo en el aumento de la selectividad, sino también en el incremento del nivel máximo de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzado durante la etapa de actividad constante con el aumento del porcentaje de metal. Este aumento del máximo porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzado, contrario a la tendencia observada en las reacciones isotermas de dos horas, evidencia la importancia de completar la información aportada por dichas  $\text{RI}_{2\text{h}}$  con ensayos en los que las muestras se consuman por completo.

En referencia a las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  reducidas se observa que dichas cantidades, expresadas en base a la masa de muestra libre de cenizas, aumentan con el porcentaje de catalizador. Esto resulta coherente con el aumento de la selectividad, indicando que cuanto más potasio contienen los pellets mayor es el aprovechamiento del

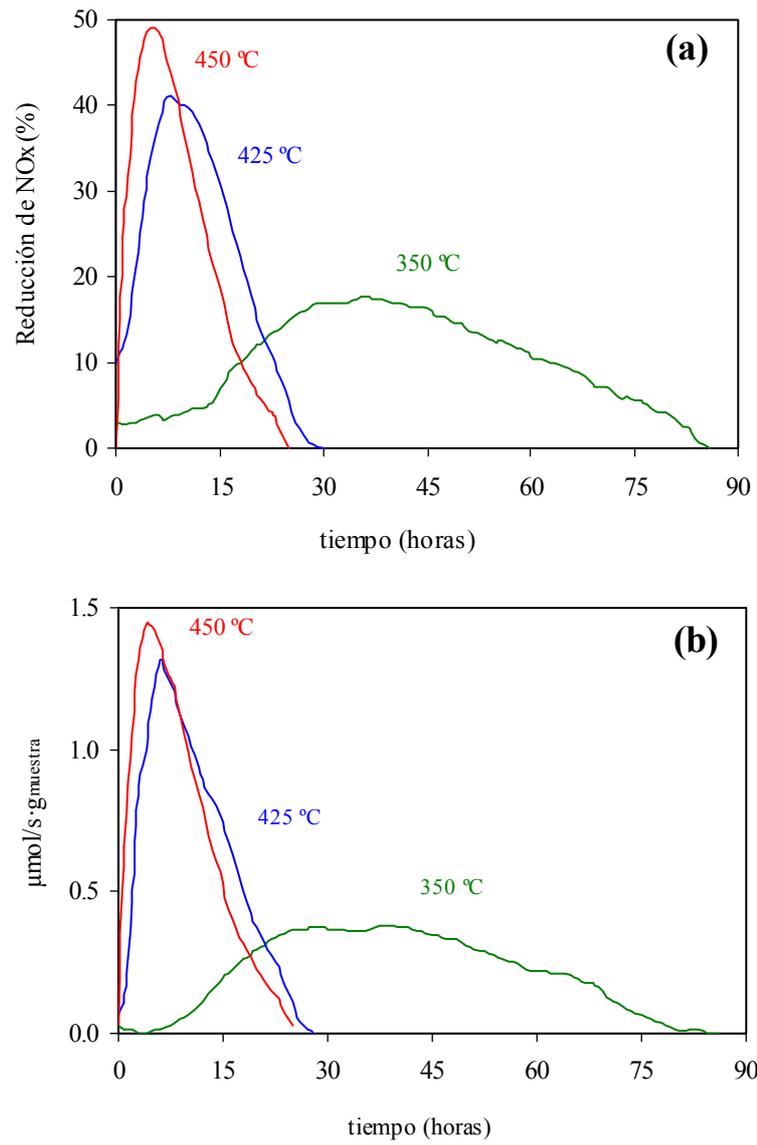
carbón existente en las distintas muestras para la reducción de  $\text{NO}_x$  o, lo que es lo mismo, menor el consumo por combustión. Estas cantidades, que alcanzan un valor máximo de  $3,1 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra libre de cenizas}}$  en el caso de la muestra más selectiva, son sumamente interesantes considerando que, según la estequiometría de la reacción



la cantidad máxima que se puede reducir son 5 gramos de NO por cada gramo de carbón (libre de cualquier tipo de heteroátomo).

De cara a la aplicación práctica, sin embargo, resulta más interesante analizar las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas expresadas por unidad de masa de muestra total. Según los resultados de la Tabla 5.3, dichas cantidades alcanzan un máximo de  $2 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  para la muestra A3-16,8-AH-700. Esto resulta razonable considerando que el aumento de la cantidad de potasio implica la disminución de la de carbón, es decir, aunque el aumento del porcentaje de potasio induzca un mejor aprovechamiento del carbón, llega un momento que dicha mejora no compensa, debido a que la cantidad de carbón se ha visto tan mermada que la muestra, desde un punto de vista global, es capaz de reducir menos  $\text{NO}_x$ . La cantidad óptima de catalizador, por lo tanto, en estas condiciones de reacción, está en torno al 16,8 % en peso.

Para analizar la influencia de la temperatura de reacción sobre el comportamiento de esta muestra con el porcentaje óptimo de potasio, se han llevado a cabo nuevas  $\text{RI}_d$  a 425 y 450 °C. Las curvas de reducción de  $\text{NO}_x$  en estos experimentos y los caudales molares de  $\text{CO}_2$  se muestran en la Figura 5.7. Es importante señalar que a estas temperaturas más altas, la emisión de CO tampoco es significativa en relación a la de  $\text{CO}_2$ . Con fines comparativos, se han vuelto a representar los perfiles correspondientes al ensayo llevado a cabo a 350°C con esta muestra.



**Figura 5.7.** Reacciones Isotermas de larga duración a diferentes temperaturas con la muestra A3-16,8-AH-700. (a) Reducción de NO<sub>x</sub> y (b) caudal molar de CO<sub>2</sub>.

Tal y como era de esperar, la reactividad de la muestra hacia  $\text{NO}_x$  es mayor al aumentar la temperatura, lo que se pone de manifiesto en la disminución del tiempo necesario para alcanzar la máxima conversión de  $\text{NO}_x$ . Esto repercute en la disminución del tiempo de vida de la muestra, que desciende de 88 horas a 350°C a 27 y 25 horas a 425 y 450°C respectivamente. Por el contrario, los máximos porcentajes de reducción de  $\text{NO}_x$  alcanzados aumentan con la temperatura, en concordancia con lo observado en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ . Resulta significativa la desaparición de la etapa de inducción a 425 y 450°C, lo que indica que la desorción de los grupos oxigenados superficiales ocurre desde los primeros instantes de reacción. Estos experimentos revelan que el aumento de la temperatura origina un aumento de la reactividad general de la muestra.

En la Tabla 5.4 se resumen la reducción de  $\text{NO}_x$  máxima (%), la selectividad media y las cantidades totales de  $\text{NO}_x$  reducidas en estos experimentos expresadas por unidad de masa de muestra total y libre de cenizas. Con fines comparativos también se han incluidos los resultados obtenidos con el pirolizado A3-700 en un ensayo similar realizado a 450°C, temperatura a la que previamente, en las  $\text{RI}_{2\text{h}}$ , ha presentado una reactividad apreciable.

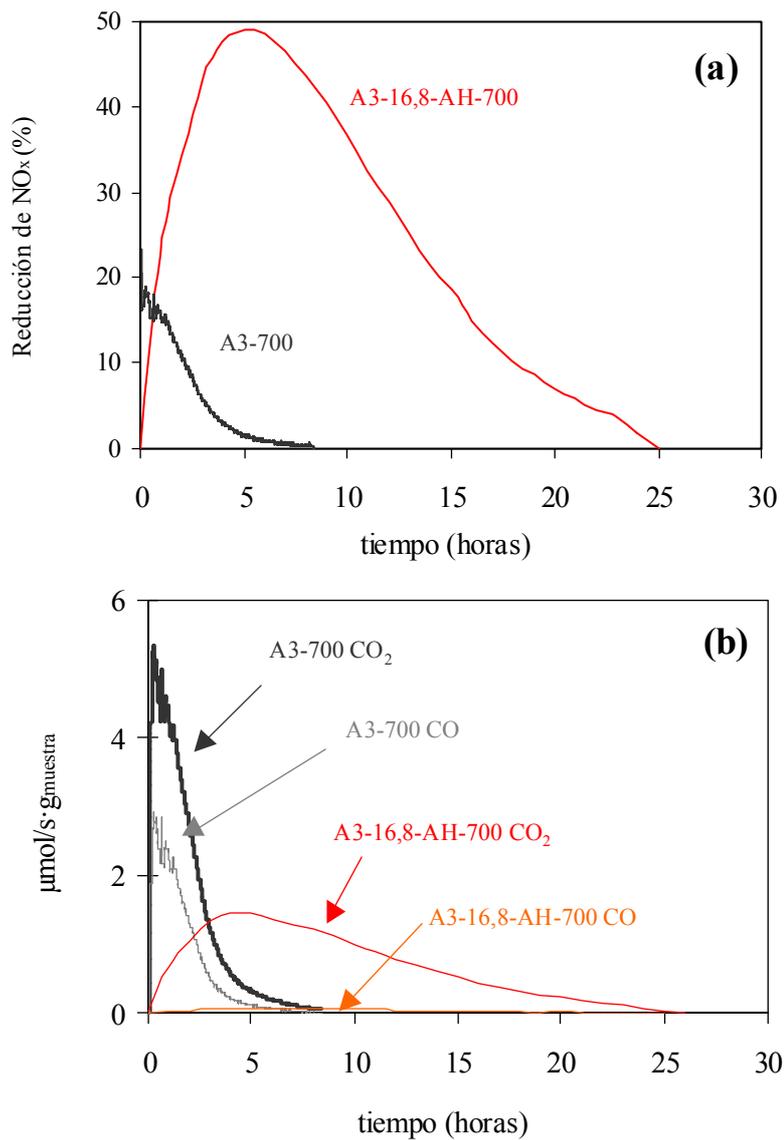
**Tabla 5.4.** Reacciones Isotermas de larga duración a diferentes temperaturas.

muestra	T(°C)	Red. $\text{NO}_x$ máx. (%)	$S_{\text{media}}$	$g_{\text{NO}_x}/g_{\text{muestra}}$	$g_{\text{NO}_x}/g_{\text{muestra libre cenizas}}$
A3-700	450	19	0,03	0,1	0,1
	350	18	0,58	2,0	2,9
A3-16,8-AH-700	425	41	0,36	1,3	1,9
	450	48	0,31	1,2	1,8

Las cantidades de  $\text{NO}_x$  reducidas por los pellets A3-16,8-AH-700 oscilan entre 2,0  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a 350°C y 1,2 a  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a 450°C, de acuerdo con la disminución de la selectividad media de 0,58 a 0,31 a 350 y 450°C respectivamente. Esto indica que al aumentar la temperatura se ve favorecida en mayor grado la combustión con  $\text{O}_2$  que la reacción  $\text{NO}_x$ -carbón.

Comparando el comportamiento del pirolizado con el de estos pellets a 450°C, se observa que la cantidad total de  $\text{NO}_x$  reducida por el pirolizado (0,1  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$ ) y la correspondiente selectividad media (0,03) presentan valores muy inferiores a los alcanzados por la muestra con catalizador (1,2  $\text{gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  y 0,31 respectivamente). Tal y como se apuntó previamente, esto resulta indicativo de que el pirolizado reacciona mayoritariamente con  $\text{O}_2$ , mientras que la presencia de potasio origina un aumento de la selectividad hacia la reducción de  $\text{NO}_x$ .

Es interesante analizar los perfiles de reducción de  $\text{NO}_x$  y la evolución de CO y  $\text{CO}_2$  en estos ensayos realizados con el pirolizado A3-700 y con los pellets A3-16,8-AH-700 a 450 °C. Estas curvas se muestran en la Figura 5.8.



**Figura 5.8.** Reacciones Isotermas de larga duración 450°C. (a) Reducción de NO<sub>x</sub> y (b) Caudal molar de CO y CO<sub>2</sub>.

Tal y como se observa en la Figura, el pirolizado presenta un comportamiento diferente al de las muestras con potasio, sin que puedan distinguirse las etapas

previamente descritas en los ensayos realizados con los pellets. En este caso, la máxima reducción de  $\text{NO}_x$  se alcanza al comienzo de la reacción, disminuyendo progresivamente hasta cero. Otra importante diferencia es la notable emisión de CO que presenta el pirolizado, alcanzando una relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  de 0,48, muy superior a la de la muestra con potasio (0,03).

#### 4.- CONCLUSIONES.

A partir de este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) Las muestras con elevados porcentajes de potasio presentan, en contraposición al pirolizado sin metal, una *ventana de reactividad* a temperaturas moderadas donde hay reducción de  $\text{NO}_x$  sin que se observe consumo apreciable de  $\text{O}_2$ , tal y como se deduce de los experimentos de RTP.
- (ii) Como tendencia general, las muestras que contienen potasio alcanzan mayores reducciones de  $\text{NO}_x$  en  $\text{RI}_{2h}$  que el correspondiente pirolizado, a pesar de que los quemados estimados son menores.
- (iii) Las diferencias de reactividad de las muestras observadas en  $\text{RI}_{2h}$  originadas por los distintos porcentajes de catalizador son más importantes con el aumento de la temperatura.
- (iv) Cada muestra, según el porcentaje de potasio que contiene, se caracteriza por una máxima temperatura en la que la reacción transcurre en modo isoterma, sin que se observe aumento de la temperatura debido a la exotermicidad de la reacción de combustión.

- (v) Las  $RI_{id}$  llevadas a cabo a diferentes temperaturas permiten concluir que la reactividad aumenta con la temperatura mientras que la selectividad media disminuye. A una temperatura dada, las cantidades totales de  $NO_x$  reducidas, expresadas por unidad de muestra libre de cenizas, aumentan con el porcentaje de catalizador, debido al aumento de la selectividad originado por el potasio.
- (vi) Desde el punto de vista de la cantidad de  $NO_x$  reducida por unidad de masa de muestra, se ha encontrado un porcentaje óptimo de catalizador del 16,8%, que permite reducir  $2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$  a  $350^\circ\text{C}$ .

## 5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **12**, 1256 (1998).
- [2] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **13**, 499 (1999).
- [3] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *App. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [4] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. SECAT'97, 141, Jaca (1997).
- [5] A. García García, J.A. Caballero Suárez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. SECAT'99 p.147, San Fernando, Cádiz (1999).
- [6] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [7] A. Bueno López, A. García García, C. Salinas Martínez de Lecea, C. McRae, C.E. Snape. *Energy Fuels* **16**, 4 (2002).
- [8] *Capítulo 4* de esta Memoria de Tesis.
- [9] M.J. Illán Gómez, A. García García, C. Salinas Martínez de Lecea y A.Linares Solano. *Energy Fuels* **10**, 1108 (1996).

- [10] R.T. Yang y N. Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 825 (1994).
- [11] A.Hjalmarsson. *NO<sub>x</sub> control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [12] Y.H. Song *Tesis Doctoral*. Massachusetts Institute of Technology, 1978.
- [13] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).
- [14] H. Teng, E.M. Suuberg, J.M. Calo y P.J. Hall. *Proceedings of the 19<sup>th</sup> Carbon Conference*, 574. Pennstate (1989).
- [15] H. Teng, E.M. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [16] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 97 (1995).
- [17] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 104 (1995).
- [18] Z. Du, A.F. Sarofim y J.P. Longwell. *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*; Eds. J. Lahaye y P. Ehrburger, NATO ASI Series, 192. Cadarache, Francia (1991).
- [19] R. Phillips, F.J. Vastola y P.L. Walker Jr. *Carbon* **8**, 205 (1970).
- [20] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop y J.A. Moulijn. *Proceedings of the 16<sup>th</sup> Carbon Conference*, 181c. San Diego, CA, (1985).
- [21] H. Teng, E. Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).