

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS CINÉTICO DE LA REDUCCIÓN DE NO CON CARBÓN CATALIZADA POR POTASIO. INFLUENCIA DE LA P_{NO} Y DEL TIEMPO DE RESIDENCIA.

1.- INTRODUCCIÓN.

La reacción de NO con carbón tiene interés tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, teniendo en cuenta su posible utilización en la eliminación de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas. Este doble interés ha motivado la realización de un gran número de estudios analizando diferentes aspectos de la reacción, como son la influencia del área superficial del carbón [1-7], la composición de la corriente gaseosa [8-12] o el efecto catalítico de diferentes metales [13-24] entre otras. Se han realizado, además, algunos estudios analizando aspectos relacionados con la cinética y los mecanismos de la reacción NO-carbón [11,25].

En general, en los estudios de tipo cinético y mecanístico, ya sean de ésta u otra reacción, existen dos métodos para el tratamiento de datos experimentales con objeto de determinar parámetros cinéticos, aportando así, información complementaria básica sobre la reacción estudiada [26]. Uno es asumir una serie de etapas elementales por las que presumiblemente transcurre la reacción, es decir, postular un mecanismo, y, a partir de dicha secuencia de etapas, desarrollar las ecuaciones de velocidad que describen la formación y/o desaparición de las distintas especies involucradas en el mecanismo postulado. En dichas ecuaciones aparecen una serie de parámetros, como por ejemplo las constantes de velocidad de las etapas elementales entre otros, que podrán ser optimizados con el fin de conseguir que las expresiones matemáticas se ajusten a las curvas obtenidas experimentalmente durante la monitorización del consumo de reactivos o la evolución de productos de la reacción química estudiada. Un buen ajuste será indicativo de que el mecanismo postulado es plausible. Este enfoque, que será seguido en el próximo capítulo de esta memoria (Capítulo 7), resulta interesante desde el punto de vista del conocimiento fundamental de un proceso químico.

Una segunda forma más sencilla de abordar el estudio cinético de una reacción química es suponer una ley de velocidad semi-empírica, tal y como se pretende hacer en este sexto capítulo. Al igual que en el caso anterior, optimizando los parámetros de dicha ecuación de velocidad (constante de velocidad y orden de reacción respecto a uno o más reactivos) se puede ajustar la expresión matemática postulada a los resultados obtenidos experimentalmente, siempre que la ley de velocidad supuesta sea representativa del proceso. Mediante este procedimiento se puede obtener información sobre la reacción global (constante de velocidad y orden u órdenes de reacción), generalmente de interés para el escalado de un proceso a nivel industrial. En referencia a la reacción NO-carbón, la mayor parte de autores han observado que ésta es de primer orden respecto a la presión parcial de NO, aunque también se han observado órdenes de reacción entre 0,42 y 0,73, especialmente a elevadas temperaturas (750-800°C) [26]. Sin embargo, los estudios referentes a la estimación de parámetros cinéticos de la reacción NO_x-carbón catalizada son mucho menos numerosos [27], aunque resultarían fundamentales de cara a una posible aplicación práctica del carbón como agente reductor alternativo al amoníaco en los habituales sistemas SCR [28].

En este sentido, tal y como se ha puesto de manifiesto en los capítulos precedentes, así como en diferentes publicaciones relacionadas con el tema [29,30], las briquetas y los pellets de carbón y potasio conformados con ácido húmico estudiados en este trabajo presentan una buena selectividad hacia la reacción con los óxidos de nitrógeno respecto a la combustión con oxígeno, especialmente empleando altos porcentajes de potasio, resultando prometedores de cara a una posible utilización en corrientes gaseosas reales. Según esto, uno de los objetivos marcados para este sexto capítulo de la memoria es la determinación de la constante de velocidad y el orden de reacción respecto a la presión parcial de NO_x de la reacción NO_x-carbón catalizada por potasio, llevada a cabo en unas condiciones y con unos materiales que han demostrado resultar eficaces de cara a una posible aplicación práctica.

Otro aspecto sobre el que tampoco se dispone información, y que también resulta necesario analizar para poder llevar a cabo un futuro escalado del proceso estudiado en esta investigación, es la influencia de dos parámetros de operación que pueden ser decisivos: la presión parcial de NO_x y el tiempo de residencia de la corriente gaseosa en el lecho de reacción. Es interesante, desde un punto de vista práctico, conocer el efecto de ambos parámetros sobre la actividad de las muestras con vistas a conseguir altas conversiones de NO_x durante tiempos prolongados. Hay que tener en cuenta que no se tiene información sobre cuál es el máximo nivel de reducción de NO_x alcanzable con las muestras empleadas en este estudio y bajo qué condiciones de operación. Hasta el momento, la máxima reducción de NO_x alcanzada ha sido del 48%, conseguida empleando la muestra denominada A3-16,8-AH-700 a 450°C (ver capítulo 5 de la memoria). Es importante resaltar que, en centrales térmicas de obtención de energía por combustión de materiales de origen fósil, mediante *medidas primarias*, basadas en la optimización de las condiciones de operación del combustor, se consigue reducir las emisiones de NO_x hasta en un 60% [31,32], mientras que el empleo de *medidas secundarias*, basadas en el tratamiento de la corriente gaseosa generada tras la combustión, está permitiendo alcanzar reducciones del orden del 90% [29]. Según esto, para que el novedoso método de reducción de NO_x planteado en esta investigación sea competitivo, se deberían alcanzar estos niveles de eliminación de los gases emitidos.

Tal y como se ha discutido en el anterior capítulo de la memoria (Capítulo 5), el nivel de reducción de NO_x se puede incrementar, por ejemplo, aumentando la temperatura de reacción, aunque esto, desafortunadamente, disminuye la selectividad hacia la reducción de NO_x respecto a la combustión con oxígeno, por lo que la eficiencia del carbón es menor. El aumento de la temperatura, además, tiene un límite que varía según el porcentaje de catalizador empleado, superado el cual, la muestra se consume masivamente con oxígeno con el consiguiente aumento de la temperatura debido a la exotermicidad de esta reacción. También se puede aumentar la reducción incrementando

la cantidad de catalizador en los pellets, debido a que esto origina un mejor aprovechamiento del carbón al disminuir la combustión con O_2 , es decir, a la mejora de la selectividad. Este aumento de la cantidad de catalizador en los pellets, sin embargo, también tiene un límite, puesto que la disminución de la cantidad de carbón asociada al aumento de la de potasio termina mermando las cantidades globales de NO_x eliminadas por escasez del agente reductor. Según lo expuesto, modificando las variables estudiadas hasta el momento, no es posible incrementar los niveles de reducción de NO_x hasta porcentajes satisfactorios sin que ello tenga algún tipo de repercusión negativa sobre el proceso.

Considerando estos antecedentes, los objetivos planteados para este sexto capítulo son:

- (i) Estudiar la influencia de la relación masa/flujo o, lo que es lo mismo, del tiempo de residencia del gas en el lecho sólido de muestra, sobre la reducción de NO_x con briquetas de carbón, potasio y ácido húmico, conjuntamente con la presión parcial de NO_x , evaluando la máxima reducción de NO_x que es posible alcanzar modificando este parámetro (la relación masa/flujo), y analizando cómo afecta dicha modificación a la selectividad del proceso.
- (ii) Determinar el orden de reacción respecto a la presión parcial de NO_x y la constante de velocidad de la reacción NO_x -carbón llevada a cabo con briquetas de carbón, potasio y ácido húmico a partir de los experimentos realizados.

2.- EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo este estudio se ha empleado la muestra previamente denominada A3-16,8-AH-700, puesto que es la que permitió reducir la máxima cantidad de NO_x en el estudio anterior en el que se optimizó el porcentaje de catalizador ($2,0 \text{ gNO}_x/\text{g}_{\text{muestra}}$, a 350°C [33,34]). En este caso la muestra se ha conformado en forma de briquetas. El método de preparación se describió detalladamente en el tercer capítulo de la memoria, sección 1.2, y en las Tablas 5.1 y 5.2 del quinto capítulo se incluyeron los resultados de su caracterización.

Se han llevado a cabo reacciones isoterma de dos horas de duración empleando el dispositivo experimental al que se ha denominado R-CG/AQ. Este dispositivo consta de un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 6890 Serie II, equipado con un sistema de dos columnas (Porapak Q 80/100, para la separación de CO_2 y N_2O , y Tamiz Molecular 13X, para O_2 , N_2 y CO) y a un analizador de quimiluminiscencia (Signal, modelo 4000VM) para NO y NO_2 . Se ha empleado este dispositivo experimental, en vez del R-AG habitualmente utilizado en esta memoria, debido a que en el R-CG/AQ es posible emplear relaciones masa/flujo muy superiores, lo que permite estudiar cómo afecta dicha relación a la reacción NO_x -carbón en un intervalo más amplio. Con este mismo fin se han utilizado briquetas molturadas (con diámetros medios de partícula entre 0,2 y 1,2 mm) en vez de pellets, pues de este modo se consigue una mayor densidad de empaquetamiento del lecho de muestra ($0,57 \text{ g/cm}^3$ con pellets y $0,66 \text{ g/cm}^3$ con briquetas molturadas), permitiendo introducir una mayor cantidad de muestra en el cuerpo del reactor ($V_{\text{reactor}} \approx 3 \text{ cm}^3$). El empleo del dispositivo denominado R-CG/AQ, además, permite monitorizar la posible evolución de N_2O y N_2 como productos de reacción, aspecto que no ha sido posible analizar hasta el momento en el dispositivo R-AG. En la sección 3.2 se hará una comparación detallada de ambos

dispositivos experimentales así como del comportamiento de las briquetas molturadas respecto al de los pellets.

Todas las reacciones isoterma NO_x -carbon, de dos horas de duración ($\text{RI}_{2\text{h}}$), se han llevado a cabo a 450°C utilizando una mezcla de gases reactiva con $\text{NO}_x/5\%\text{O}_2/\text{He}$ (100 mL/min). Antes de introducir dicha mezcla de gases reactiva en el reactor, la muestra es calentada en atmósfera inerte de helio hasta la temperatura de reacción. Se han empleado tres mezclas de gases reactivas con diferentes presiones parciales de NO_x (180, 780 y 2000 ppms) realizándose experimentos con diferentes masas de muestra, asociadas a diferentes tiempos de residencia, a cada una de las presiones parciales. En la Tabla 6.1 se resumen las diferentes masas de muestra empleadas así como el volumen de lecho y los tiempos de residencia estimados en cada caso:

Tabla 6.1. Masa y volumen de muestra y tiempo de residencia (τ) estimado para cada caso.

Masa de muestra (g)	Volumen de lecho (cm^3)	Tiempo de residencia (τ) (s)
0,3	0,46	0,27
1,0	1,52	0,91
1,3	1,97	1,18
2,0	3,03	1,82

Se ha seleccionado la temperatura de 450°C para llevar a cabo los experimentos por dos motivos: a temperaturas inferiores se ha comprobado que, en los dispositivos experimentales disponibles, no es posible alcanzar un límite superior de reducción de NO_x debido a la menor actividad de las muestras y a esta temperatura se minimiza la acumulación de oxígeno en las mismas. Hay que tener en cuenta que al estimar la selectividad tal y como fue definida en el tercer capítulo de la memoria, es decir, como

$(\mu\text{moles } NO_x)_{\text{reducidos}} / (2 \cdot \mu\text{moles } CO_2 + \mu\text{moles } CO)_{\text{emitidos}}$, si la acumulación de oxígeno en las muestras es elevada se obtendrán valores anormalmente altos de este parámetro. También hay que recordar que en el estudio de la temperatura de reacción presentado en el quinto capítulo de la memoria, se demostró que no es conveniente superar los 450°C con esta muestra, debido a que a mayores temperaturas se produce un aumento incontrolado de la misma como consecuencia de la exotermicidad de la reacción de combustión con O_2 .

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Efecto de la P_{NO_x} y del tiempo de residencia. Estudio cinético.

En la Figura 6.1 se presentan los porcentajes de reducción de NO_x alcanzados tras dos horas de reacción isoterma a 450°C, en función del tiempo de residencia del gas en el lecho de muestra expresado en segundos. La masa de muestra empleada ha sido progresivamente incrementada hasta alcanzar un porcentaje de reducción de NO_x próximo al 100%. Tal y como se observa en la Figura 6.1, independientemente de la presión parcial inicial de NO_x introducida en el reactor, este valor se alcanza utilizando 2 gramos de muestra. En estas condiciones, el tiempo de residencia de los gases reactivos en el lecho de muestra es de 1,8 segundos.

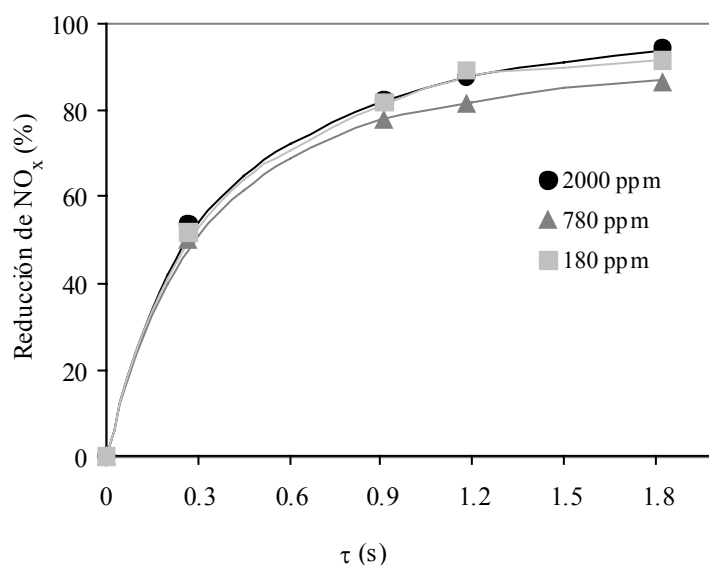


Figura 6.1. Reducción de NO_x (%) tras dos horas de Reacción Isoterma a 450 °C en función del tiempo de residencia con diferentes presiones parciales iniciales de NO_x.

Tal y como se observa en la Figura, no existe una relación lineal entre la reducción de NO_x y el tiempo de residencia, obteniéndose una tendencia asintótica al 100% de reducción en todos los casos. Es importante destacar que, aparentemente, en las condiciones experimentales utilizadas en estos ensayos, las conversiones de NO_x son independientes de la presión parcial utilizada. Esto resulta sumamente interesante desde un punto de vista práctico, teniendo en cuenta que las corrientes de gases de post-combustión presentan concentraciones de NO_x muy bajas, incluso del orden de 180 ppm en determinados casos, siendo muy inferiores a los niveles de oxígeno en estas mismas corrientes (5-7 %) [35].

Para determinar la constante de velocidad y el orden de reacción del proceso de reducción de NO_x estudiado en este trabajo, en las condiciones de reacción en las que se han llevado a cabo estas RI_{2h}, resulta razonable pensar, *a priori*, que la velocidad de

reacción dependa de las presiones parciales de O_2 y NO_x en la corriente gaseosa reactiva (P_{O_2} y P_{NO_x} respectivamente) y de la concentración de carbón (C). Según esto, la velocidad de reacción “r” se puede expresar como

$$r = k^* \cdot P_{NO_x}^n \cdot P_{O_2}^m \cdot C^l \quad (1)$$

donde “n”, “m” y “l” son los órdenes de reacción respecto a la presión parcial de NO_x , O_2 y a la concentración de carbón respectivamente y k^* es la constante de velocidad del proceso.

Esta expresión, sin embargo, se puede simplificar atendiendo a ciertas observaciones experimentales. A partir de las emisiones de CO_2 monitorizadas durante los ensayos (no se observa emisión de CO significativa en ningún caso) se ha confirmado que las cantidades de carbón gasificadas durante las dos horas de experimento son muy pequeñas en todos los casos, por lo que “C” puede considerarse constante durante los experimentos. De hecho, los quemados estimados en estos doce ensayos varían entre 0,2 y 3,1% en peso de muestra total. Por otro lado, debido a la elevada concentración de O_2 en la mezcla de gases reactiva y a la buena selectividad hacia la reducción de NO_x mostrada por esta muestra (aspecto que será discutido más adelante) la presión parcial de O_2 se puede asumir constante durante las dos horas que duran los experimentos. Esto se corrobora al cuantificar las pequeñas cantidades de O_2 consumidas durante los ensayos. Según esto, el producto “ $k^* \cdot P_{O_2}^m \cdot C^l$ ” se puede considerar constante y englobarse en un único parámetro al que se denominará “k”. La expresión (1), por lo tanto, puede reescribirse como:

$$r = k \cdot P_{NO_x}^n \quad (2)$$

En general, la expresión de la velocidad de reacción “r” en un sistema experimental como el empleado en este estudio, ya sea expresada en base al consumo de un determinado reactivo o formación de producto, puede definirse asumiendo dos modelos de reactor:

(i) *Reactor Continuo de Tanque Agitado (RCTA)*: Este modelo considera que la concentración de reactivos y productos en el interior del reactor es constante e igual a la concentración de salida del mismo en cada momento de la reacción.

(ii) *Reactor de Flujo en Pistón (RFP)*: Este modelo considera que la concentración de reactivos y productos en el interior del reactor presenta un perfil de concentraciones.

Cuando el tiempo de residencia de los gases en el interior del lecho sólido de muestra es pequeño, ambos modelos son semejantes. Sin embargo, cuando el tiempo de residencia es elevado, en un sistema experimental como el empleado en este estudio, resulta más apropiado asumir el modelo de *reactor de flujo en pistón*. En el siguiente capítulo de la memoria (Capítulo 7), se estudiará más detalladamente este aspecto.

Considerando que la presión parcial de NO_x en el interior del reactor disminuye progresivamente al avanzar los gases por el lecho sólido, es decir, asumiendo que el reactor se ajusta al modelo de *reactor de flujo en pistón*, y considerando una sección diferencial del mismo, la velocidad de desaparición de NO_x , equivalente a la velocidad de reacción “r”, se puede escribir como:

$$r = -\frac{dP_{\text{NO}_x}}{d\tau} \quad (3)$$

donde las unidades de dicha velocidad “r” son $(\text{ppm NO}_x)_{\text{reducidos}}/\text{segundo}$.

Igualando (2) y (3)

$$-\frac{dP_{NO_x}}{d\tau} = k \cdot P_{NO_x}^n \quad (4)$$

Integrando esta expresión empleando las siguientes condiciones de contorno:

$$P_{NO_x} = (P_{NO_x})_0 \text{ ppm} \quad \text{para} \quad \tau = 0 \text{ s} \quad \text{y}$$

$$P_{NO_x} = P_{NO_x} \text{ ppm} \quad \text{para} \quad \tau = \tau \text{ s}$$

se obtiene que:

$$P_{NO_x} = \left[-\tau k(1-n) + P_{(NO_x)_0}^{(1-n)} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

donde las siguientes variables vienen fijadas o son medidas experimentalmente:

- $(P_{NO_x})_0$: presión parcial de NO_x en la mezcla de gases introducida en el reactor (ppm).
- P_{NO_x} : presión parcial de NO_x en la corriente gaseosa que sale del reactor tras 2 horas de experimento (ppm).
- τ : tiempo de residencia de los gases en el lecho sólido (s).

mientras que:

- k : constante de velocidad (s^{-1}).
- n : orden de reacción respecto a la presión parcial de NO_x (adimensional).

son los parámetros que se desean estimar. Dicha estimación se ha realizado minimizando la suma de las diferencias entre las presiones parciales determinadas a partir de la

ecuación (5) y las presiones parciales medidas experimentalmente elevadas al cuadrado, es decir, mediante la expresión (6):

$$\min \sum \left(\frac{(P_{\text{NO}_x})_{\text{teórico}} - (P_{\text{NO}_x})_{\text{calculado}}}{(P_{\text{NO}_x})_{\text{teórico}} + (P_{\text{NO}_x})_{\text{calculado}}} \right)^2 \quad (6)$$

El término $(P_{\text{NO}_x})_{\text{teórico}} + (P_{\text{NO}_x})_{\text{calculado}}$ es un factor de escala, introducido debido a que varios de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos realizados difieren entre sí en más de un orden de magnitud.

En la Figura 6.2 se han representado las cantidades de NO_x reducidas (en ppm) tanto medidas experimentalmente (símbolos) como determinadas a partir del ajuste (líneas) en función del tiempo de residencia para las tres presiones parciales utilizadas.

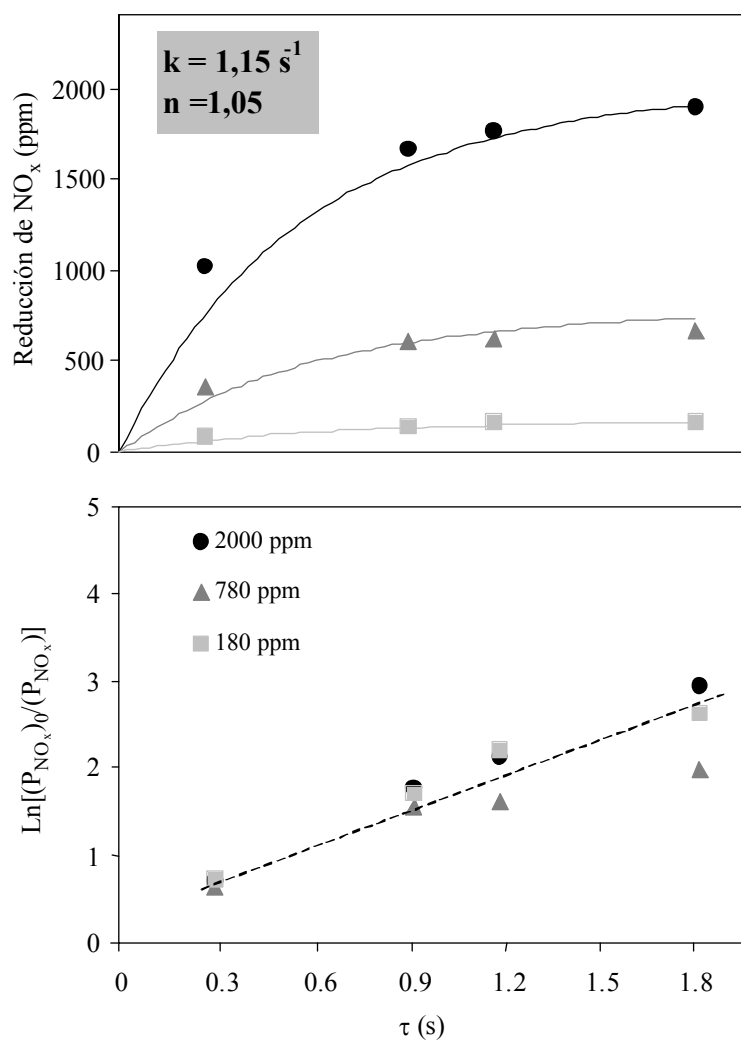


Figura 6.2. Influencia del tiempo de residencia y de la presión parcial de NO_x en la reacción NO_x -carbón. (Símbolos: datos experimentales, líneas: valores estimados de acuerdo a la ley de velocidad).

En este gráfico se observa una buena correlación entre los datos experimentales y las curvas deducidas a partir de la ecuación (5). Este ajuste se ha realizado optimizando los parámetros cinéticos “k” y “n”, y los valores obtenidos han sido de $1,15 \text{ s}^{-1}$ y $1,05$ respectivamente, parámetros que tendrán validez en las condiciones en las que se han

llevado a cabo los experimentos (RI_{2h} a 450°C). El valor estimado de “n” está en concordancia con los obtenidos por la mayoría de los autores para la reacción NO-carbón no catalizada [25,26] y catalizada por CaO [27], y la constante de velocidad “k” es superior a la obtenida por otros autores para la reacción NO-carbón no catalizada [36] ($6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 700°C y $27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 900°C) y catalizada por CaO [27] ($\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 470°C).

En la Figura 6.2b también se observa una buena correlación entre $[\ln(P_{\text{NO}_x})_0 / (P_{\text{NO}_x})_{2h}]$ y el tiempo de residencia. La tendencia lineal observada en este gráfico es coherente con los resultados anteriores, y resulta indicativa de que la reacción es de primer orden, tal y como se ha determinado a partir de la ecuación (5).

La variación de la selectividad frente a NO_x respecto a la combustión con oxígeno es de suma importancia teniendo en cuenta el interés práctico de esta investigación. Para analizar este aspecto, en la Figura 6.3 se ha representado el factor de selectividad, obtenido a partir de los experimentos anteriores, frente al tiempo de residencia.

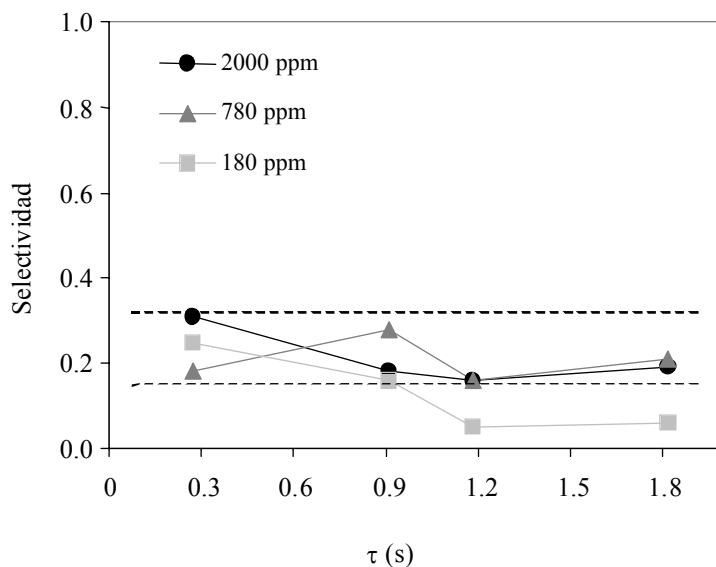


Figura 6.3. Variación de la selectividad (estimada como $\mu\text{mol NO}_x \text{ reducidos} / 2 \cdot \mu\text{mol CO}_2 \text{ emitidos}$) en función del tiempo de residencia.

La mayor parte de los valores se encuentran dentro de un intervalo satisfactorio y relativamente pequeño comprendido entre 0,18 y 0,31, lo que indica que, de cara a la aplicación práctica, si se desea aumentar el nivel de reducción de NO_x resulta más conveniente modificar la relación masa/flujo que aumentar, por ejemplo, la temperatura de reacción. Es interesante recordar que en el capítulo anterior, en el que se discutieron los resultados de una serie de RI_d llevadas a cabo con diversas muestras y a diferentes temperaturas, una muestra equivalente a la estudiada en este sexto capítulo pero conformada como pellets en vez de como briqueta, presentó una selectividad de 0,31 a 450°C, lo que es concordante con los resultados de la Figura 6.3, a pesar de haber empleado otro dispositivo experimental y otra conformación de la muestra.

Es importante resaltar que, tal y como se aprecia en la Figura 6.3, sólo los experimentos llevados a cabo con la presión parcial de NO_x mas baja (180 ppm) y con las masas más elevadas de muestra (1,3 y 2,0 g) se encuentran fuera de la tendencia general. Esto resulta razonable, teniendo en cuenta que cuando la concentración de NO_x en la corriente alcance niveles muy bajos debido a que los óxidos de nitrógeno están siendo casi totalmente reducidos, el carbón se consumirá por combustión con oxígeno, con la consecuente disminución de la selectividad. Este fenómeno, sin embargo, no se observa cuando la presión parcial de NO_x es más elevada, lo que parece indicar que los óxidos de nitrógeno inhiben dicha combustión con oxígeno.

Un aspecto que hay que destacar es que en todos los experimentos, la temperatura en el lecho de muestra ha permanecido estable sin observarse aumento alguno como consecuencia de la exotermicidad de la reacción. Sin embargo, tal y como se puso de manifiesto en el quinto capítulo de la memoria, si la reducción de NO_x se lleva a cabo a $475\text{ }^\circ\text{C}$ empleando una muestra con este porcentaje de potasio (16,8 %), sí que se observa un aumento incontrolado de la temperatura.

Por último, para analizar la posibilidad de mantener durante prolongados periodos de tiempo los elevados porcentajes de reducción de NO_x alcanzados en las $\text{RI}_{2\text{h}}$ llevadas a cabo con masas de muestra elevadas, el experimento realizado con 2000 ppm de NO_x y 2 gramos de muestra ($\tau = 1,82\text{ s}$) se ha prolongado durante un tiempo mayor (6 horas). Los resultados correspondientes a este ensayo se presentan en la Figura 6.4, donde se puede observar tanto la conversión de NO_x como la temperatura durante el experimento.

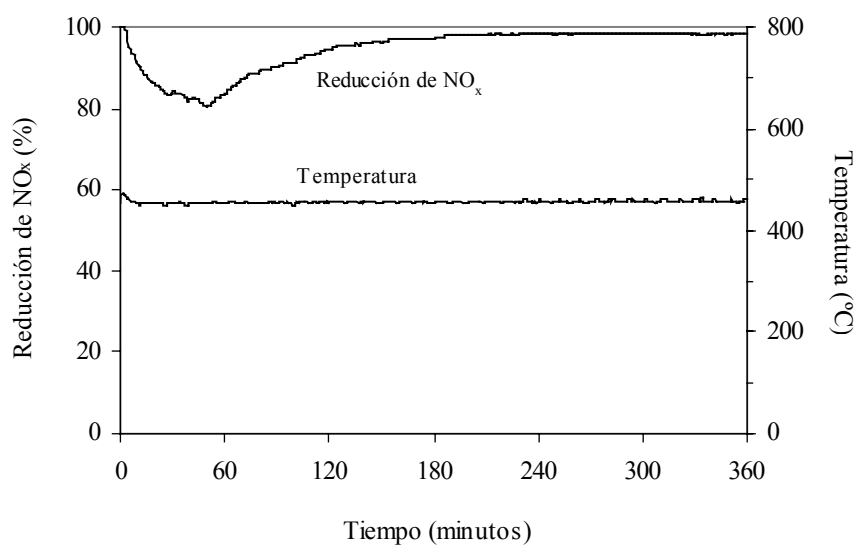


Figura 6.4. Reducción de NO_x y temperatura monitorizada durante la Reacción Isoterma de seis horas.

Resulta sumamente interesante el hecho de que se alcanza un nivel de reducción de NO_x de prácticamente el 100% sin que haya aumento apreciable de la temperatura.

Para completar la información aportada por este experimento, en la Figura 6.5 se muestran los caudales molares de los diferentes productos de reacción durante las seis horas que se ha prolongado el ensayo. A partir de la cantidad de CO_2 emitida durante todo este tiempo, se ha estimado que el quemado de la muestra tras las seis horas es solamente del 12,4%.

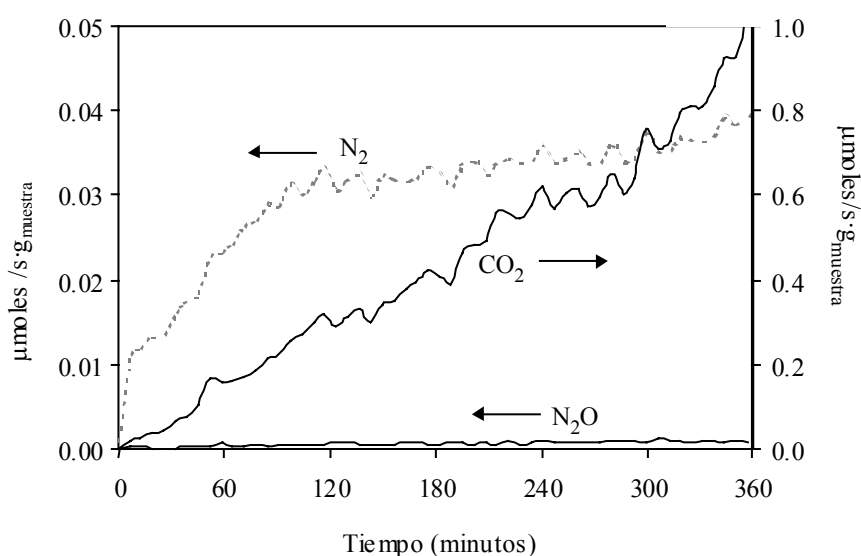


Figura 6.5. Perfiles de evolución de N_2 , CO_2 y N_2O obtenidos durante la Reacción Isoterma de seis horas.

Es importante resaltar que en ningún momento se observa una cantidad de CO significativa. Además, la emisión de N_2O , otro producto de reacción indeseado, es sumamente pequeña, suponiendo una cantidad del orden del 0,7% de los productos nitrogenados emitidos. Hay que destacar que tampoco se observaron emisiones significativas ni de CO ni de N_2O en ninguna de las doce RI_{2h} previamente discutidas.

3.2. Comparación entre dispositivos experimentales: R-CG/AQ y R-AG.

Tal y como se ha expuesto en la segunda sección de este capítulo, el dispositivo experimental en el que se han llevado a cabo los ensayos de reducción, al que se ha denominado R-CG/AQ, no es el mismo al empleado mayoritariamente para realizar este tipo de experimentos en los capítulos precedentes y posteriores de esta memoria, denominado R-AG. Esta modificación, tal y como se ha discutido previamente, ha sido realizada debido a la necesidad de llevar a cabo los ensayos empleando mayores relaciones masa/flujo (mayores tiempos de residencia de los gases en el lecho de muestra) a los del dispositivo R-AG. En el tercer capítulo de esta memoria se incluyó una descripción detallada de los dos dispositivos experimentales.

Del mismo modo, las muestras, aunque de naturaleza similar a las empleadas en el resto de capítulos, en este caso han sido conformadas en forma de briquetas en vez de pellets, molturándose dichas briquetas para llevar a cabo los ensayos de reducción de NO_x . El empleo de briquetas molturadas también permite realizar los experimentos con relaciones masa/flujo mayores que con pellets (debido a limitaciones dimensionales del reactor utilizado).

Resulta interesante analizar, por lo tanto, cómo afectan estas modificaciones a los resultados obtenidos en los ensayos de reducción.

En la Tabla 6.2 se incluyen los porcentajes de reducción de NO_x alcanzados tras dos horas de reacción isoterma a diferentes temperaturas (350 y 450°C) en experimentos llevados a cabo con la muestra A3-16,8-AH-700. Se han realizado experimentos en los dos dispositivos experimentales empleados en esta investigación para este tipo de ensayos (R-CG/AQ y R-AG) y empleando, según el caso, briquetas molturadas o pellets. Todos los ensayos se han realizado con 1 gramo de muestra y con una mezcla de gases reactiva con 0,2% NO_x y 5% O_2 . Hay que recordar que en el dispositivo R-CG/AQ se emplea un

caudal total de gases de 100 ml/min mientras que en el dispositivo R-AG dicho caudal es de 620 ml/min.

Tabla 6.2. Reducción de NO_x a las 2 horas (%) en RI_{2h} realizadas en diferentes dispositivos experimentales y con diferentes conformaciones de muestra.

Dispositivo experimental	Conformación de la muestra	τ (s)	$T_{reacción}$ (°C)	Red. NO_x 2h (%)
R-CG/AQ	Briqueta molturada	0,91	350	18
R-CG/AQ	Briqueta molturada	0,91	450	82
R-AG	Pellet	0,17	350	6
R-AG	Pellet	0,17	450	24
R-AG	Briqueta molturada	0,15	450	27

Tal y como se deduce de los resultados incluidos en esta Tabla, al comparar ensayos realizados en similares condiciones experimentales, el porcentaje de reducción de NO_x alcanzado tras las dos de reacción es mayor en el dispositivo R-CG/AQ. Esto resulta razonable teniendo en cuenta que en este dispositivo los tiempos de residencia de la mezcla de gases reactiva en el lecho de muestra son mayores a los del dispositivo R-AG. Es interesante poner de manifiesto que, si el experimento se lleva a cabo en similares condiciones experimentales (temperatura, conformación de la muestra y tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra), el porcentaje de reducción alcanzado es independientemente del dispositivo experimental empleado. Esto se observa claramente en la Figura 6.6, al representar el porcentaje de reducción de NO_x alcanzado en el ensayo llevado a cabo en el dispositivo R-AQ a 450°C con la briqueta molturada frente al tiempo de residencia (última fila de la Tabla 6.2), junto a las reducciones de NO_x alcanzadas en el conjunto de experimentos discutidos en este capítulo, realizados en idénticas condiciones pero en el dispositivo R-CG/AQ (previamente mostradas en la Figura 6.1).

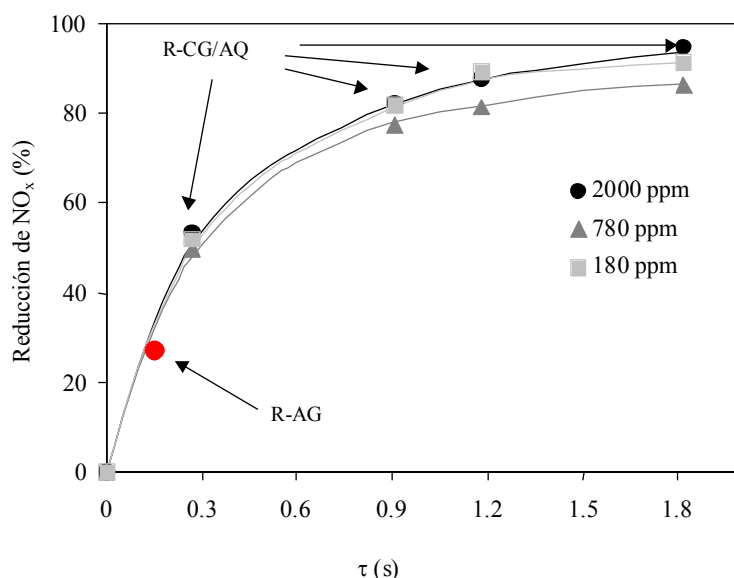


Figura 6.6. Porcentajes de reducción de NO_x en RI_{2h} a 450 °C en función del tiempo de residencia en experimentos realizados en R-CG/AQ y R-AG.

Las mayores reducciones alcanzadas en el dispositivo R-CG/AQ no deben atribuirse, por lo tanto, a un mejor comportamiento de la muestra desde un punto de vista de su reactividad química sino, simplemente, a que los ensayos se han realizado en unas condiciones más favorables en cuanto al tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra.

Continuando con el análisis de los datos incluidos en la Tabla 6.2, comparando los dos ensayos realizados en el dispositivo R-CG/AQ con los dos experimentos realizados en el dispositivo R-AG empleando pellets, se observa claramente que en ambos casos el aumento de la temperatura origina un aumento de la reducción, tal y como cabe esperar. Dicho aumento, en ambos dispositivos experimentales, es de un factor de 4 aproximadamente, lo que parece indicar que, aunque el porcentaje de reducción en ambos dispositivos no coincida, la tendencia que sigue este parámetro con la temperatura es similar. Según estas observaciones, se puede emplear el parámetro Reducción de NO_{x,2h}

(%) para obtener conclusiones sobre la tendencia que sigue el comportamiento de una muestra al modificar una determinada variable (como la temperatura en el ejemplo comentado), pero los valores de reducción alcanzados no son extrapolables a otras condiciones experimentales, pues están condicionados por el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra.

Aunque no se han comentado en esta discusión, otros parámetros como el porcentaje de quemado de las muestras o las cantidades de NO_x reducidas durante un determinado tiempo de reacción, tampoco se pueden generalizar, pues también se ven condicionados por el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra. Estos dos parámetros, sin embargo, al igual que la Reducción de NO_x (%), resultan de suma utilidad para obtener conclusiones referentes a la tendencia que sigue la reactividad de una muestra al modificar una cierta variable como, por ejemplo, la temperatura.

Un parámetro que no se ve afectado por el tiempo de residencia, y sí es generalizable y representativo del comportamiento químico de una muestra a una temperatura dada y frente a una corriente de gases determinada, es la selectividad estimada a partir de RI_{qd} , ensayos en los que las muestras son consumidas por completo (en el capítulo anterior se discutieron varias RI_{qd} llevadas a cabo con la muestra A3-16,8-AH-700). Así, por ejemplo, se han realizado dos RI_{qd} con la muestra A3-16,8-AH-700 a 450°C en el dispositivo R-AG empleando una mezcla de gases con 0,2% NO_x y 5% O_2 empleando 0,5 g ($\tau = 0,085$ s) y 1g ($\tau = 0,17$ s) de pellets y se han obtenido selectividades equivalentes (0,31 y 0,38 respectivamente).

En referencia al comportamiento de la muestra al llevar a cabo los experimentos de reducción de NO_x con briquetas molturadas o con pellets, los resultados mostrados en la tabla parecen indicar que no hay diferencias atribuibles al empleo de una u otra conformación. Comparando la Reducción de $NO_{x\ 2h}$ (%) en los ensayos realizados a

450°C en el dispositivo R-AG se observa que dicha reducción sólo es ligeramente superior al utilizar briqueta molturada (27% con briqueta molturada frente a 24% con pellets). Tampoco se observan diferencias significativas en los perfiles (no mostrados) de reducción de NO_x durante los ensayos, lo que permite concluir que el realizar los experimentos empleando briquetas molturadas o pellets no modifica significativamente el comportamiento de la muestra de cara a la reducción de NO_x .

4.- CONCLUSIONES.

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

- (i) La reacción NO_x -carbón, en las condiciones empleadas en este trabajo, es de primer orden respecto a la presión parcial de NO_x , siendo la constante de velocidad de $1,15 \text{ s}^{-1}$ a 450°C.
- (ii) Es posible regular el nivel de reducción de NO_x modificando la relación masa/flujo o, lo que es lo mismo, el tiempo de residencia de los gases en el lecho de muestra. Si la concentración de NO_x en la corriente gaseosa reactiva es suficientemente elevada para evitar un consumo importante de carbón por reacción con O_2 , la selectividad del proceso no se ve afectada significativamente al modificar el tiempo de residencia.
- (iii) Es posible alcanzar y mantener durante tiempos prolongados niveles de reducción de NO_x próximos al 100% sin observarse aumento incontrolado de la temperatura.
- (iv) En las condiciones experimentales del estudio no se producen emisiones significativas de CO ni de N_2O .

5.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y J.M. Calo. *Energy Fuels* **7**, 146 (1993).
- [2] J.M. Calo, E.M. Suuberg, I. Aarna, A. Linares Solano C. Salinas Martínez de Lecea y M.J. Illán Gómez. *Energy Fuels* **13**, 761 (1999).
- [3] L.K. Chan, A.F. Sarofin y J.M. Beér. *Comb. flame* **52**, 37 (1983).
- [4] T. Shimizu, Y. Sazawa, T. Adschiri y T. Furusawa. *Fuel* **71**, 361(1992).
- [5] J.E. Johnsson. *Fuel* **73**, 1398 (1994).
- [6] I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu Y. Komatsubara y S. Ida. *Fuel* **64**, 1054 (1985).
- [7] W. Wang, S.D. Brown, C.J. Hindmarsch y M.K. Thomas. *Fuel* **73**, 1381(1994).
- [8] T. Furusawa, M. Tsunoda, M. Tsujimura y T. Adschiri. *Fuel* **64**, 1306 (1985).
- [9] T. Furusawa, D. Kunii, A. Ogurna y N. Yamada. *Int. Chem. Eng.* **20**, 239 (1980).
- [10] W.F. Defroot y G.N. Richards. *Carbon* **29**, 179 (1991).
- [11] I. Aarna y E.M. Suuberg. *Fuel* **76**, 475 (1997).
- [12] Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4125 (1999).
- [13] H. Yamashita, H. Yamada y A. Tomita. *Appl. Catal.* **78**, L1 (1991).
- [14] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1085 (1984).
- [15] H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani y L.R. Radovic. *Energy Fuels* **7**, 85 (1993).
- [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] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 112 (1995).
- [19] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 540 (1995).
- [20] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **9**, 976 (1995).
- [21] M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **10**, 158 (1996).
- [22] A. García García, S. Chinchón Yepes, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **11**, 292 (1997).
- [23] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Fuel Proc. Technol.* **61**, 289 (1999).
- [24] M.J. Illán Gómez, E. Raymundo Piñero, A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Appl. Catal. B* **20**, 267 (1999).
- [25] H. Teng, E.M Suuberg y J.M. Calo. *Energy Fuels* **6**, 398 (1992).
- [26] Y.H. Li, G.Q. Lu y V. Rudolph. *Chem. Eng. Sci.* **53**, 1 (1998).
- [27] F. Guo, W.C. Hecker, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **41**, 179 (1996).
- [28] A. Hjalmarsson. *NO_x control technologies for coal combustion*. IEA Coal Research. Londres (1990).
- [29] A. García García, M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea. *Energy Fuels* **16**, 569 (2002).
- [30] A. Bueno López, A. García García y A. Linares Solano. *Fuel Proc. Technol.* **77**, 301 (2002).
- [31] J.M. Beér. *Prog. Eng. Comb. Sci.* **26**, 301 (2000).
- [32] C. Márquez Álvarez. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid (1995).
- [33] Capítulo quinto de esta memoria.

- [34] A. Bueno López, A. García García, J.A. Caballero Suárez y A. Linares-Solano. "Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the NO_x reduction process by potassium-containing coal pellets". *Fuel*. En prensa (2002).
- [35] A. Hjalmarsson y H.N. Soud. *NO_x Control installations on coal-fired plants*. IEA Coal Research. Londres (1991).
- [36] G.Q.Lu y K.C.Toh. *Gas Sep. Pur.* **7**, 225 (1993).