

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS DOCTORAL**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS PARA  
LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES GASEOSOS**

Autora: Juana M<sup>a</sup> Rosas Martínez

Directores: Dr. D. Tomás Cordero Alcántara

Dr. D. José Rodríguez Mirasol

Málaga, Abril 2009

---

---

D. TOMÁS CORDERO ALCÁNTARA, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga,

D. JOSÉ RODRÍGUEZ MIRASOL, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga,

CERTIFICAN: Que el trabajo de investigación recogido en la presente Memoria ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga por la Ingeniera Dña. Juana M<sup>a</sup> Rosas Martínez, y reúne, a su juicio, contenido científico suficiente y las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el Tribunal correspondiente para optar al Grado de Doctor.

Málaga, Abril 2009

Fdo.: Tomás Cordero Alcántara

Fdo.: José Rodríguez Mirasol

---

A Dani

## **AGRADECIMIENTOS**

Ahora que se acerca el final de esta etapa, tengo tal cúmulo de sentimientos, que no sé si podré expresarlos con palabras. Por un lado tengo una gran ilusión de terminar lo que hace varios años comencé y recuperar el respeto y confianza que quedó en el camino. A la vez esperanza y curiosidad por qué me deparará el futuro. Finalmente siento una infinita gratitud a mi familia por darme el apoyo necesario en mi vida. Sin embargo, en estos momentos tan especiales quiero darle las gracias a mi "otra familia" de un modo más personalizado.

A mis padres y tutores Dr. D. Tomás Cordero Alcántara y Dr.D. José Rodríguez Mirasol que me brindaron la oportunidad de introducirme en el mundo de la investigación, y me han guiado a lo largo de mi corta vida científica. Ambos han compartido conmigo su sabiduría, conocimiento y sobre todo, su tiempo. Espero poder recompensar su paciencia y comprensión hacía mí, y que lleguen a estar algún día orgullosos de su obra.

A los doctores D. Luis Cotoruelo, Dña. María D. Marqués y Dña. Eloisa González, ellos para mí son como unos tíos, que sabes que están ahí si los necesitas y a los que respeto enormemente. Me han dado buenos consejos, científica y profesionalmente hablando, y en el sentido afectivo. Los llevaré siempre conmigo.

A mis hermanos Ramiro y, especialmente, Jorge. Ellos han compartido conmigo las alegrías y penas que conllevan el trabajo en el laboratorio, me han ayudado siempre que han podido y me han animado cuándo más falta me hacía. Yo personalmente creo que no hay dos compañeros mejor que ellos.

A lo largo de estos años he tenido una gran cantidad de vecinos de laboratorio, entre ellos se encuentran Álvaro, Deisy, Inma, Paqui, M<sup>a</sup> Ángeles, M<sup>a</sup> José, Aurora, etc., y más recientemente la Dra. Olga Guerrero. De todos ellos he aprendido algo y con algunos he iniciado una bonita amistad.

---

Por otro lado me gustaría agradecer a los técnicos del SCAI, Valle, Augusto, Goyo, Adolfo, etc., por su eficiencia y rapidez en los análisis.

Finalmente agradecer al Departamento de Ingeniería Química y a la Universidad de Málaga por el uso de las instalaciones para la realización de esta tesis. Y al Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación aportada para mi contratación.

---

**ÍNDICE**

1	Introducción .....	1
1.1	La biomasa .....	2
1.1.1	La biomasa en el contexto de la Unión Europea .....	3
1.1.2	Residuos forestales y agrícolas .....	6
1.1.3	Gestión y aprovechamiento de residuos .....	12
1.2	El carbón activo .....	18
1.2.1	Obtención del carbón activo .....	19
1.2.2	Aplicaciones .....	24
1.3	Contaminación atmosférica .....	25
1.3.1	Los óxidos de nitrógeno .....	30
1.3.2	El dióxido de azufre .....	38
	Bibliografía .....	45
2	Metodología experimental .....	55
2.1	Preparación de las muestras .....	55
2.1.1	Carbonización / activación química .....	55
2.1.2	Gasificación .....	56
2.1.3	Tratamiento térmico .....	57
2.1.4	Lavado .....	57
2.2	Caracterización .....	57
2.2.1	Análisis elemental y cenizas .....	57
2.2.2	Estructura porosa .....	58
2.2.3	Química superficial .....	59
2.2.4	Textura superficial .....	60
2.2.5	Test de actividad .....	60
	Bibliografía .....	61

3	Preparación y Caracterización de Carbones Activos de Cáscara de Cítrico. ....	63
3.1	Introducción. ....	63
3.2	Metodología experimental. ....	64
3.3	Resultados y discusión. ....	66
3.3.1	Estructura porosa. ....	69
3.3.2	Química superficial. ....	79
3.4	Conclusiones. ....	89
	Bibliografía. ....	90
4	Preparación y Caracterización de Catalizadores de Cromo soportados sobre Carbones Activos de Cáscara de Cítrico. ....	95
4.1	Introducción. ....	95
4.2	Metodología experimental. ....	96
4.3	Resultados y discusión. ....	98
4.3.1	Estructura porosa. ....	98
4.3.2	Química superficial. ....	100
4.4	Conclusiones. ....	105
	Bibliografía. ....	106
5	Adsorción de SO <sub>2</sub> sobre diferentes Carbones Activos obtenidos a partir de Residuos Lignocelulósicos. ....	109
5.1	Introducción. ....	109
5.2	Metodología experimental. ....	115
5.3	Resultados y discusión. ....	117
5.3.1	Adsorción de SO <sub>2</sub> sobre carbones activos preparados a partir de Lignina Alcell®. ....	117
5.3.1.1	Adsorción de SO <sub>2</sub> . Obtención de las curvas de ruptura. ....	120
5.3.1.2	Influencia de la presencia de O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O. ....	121
5.3.1.3	Análisis de la química superficial. ....	126



---

5.3.1.4	Análisis de la estructura porosa .....	131
5.3.1.5	Influencia de la presencia de NO y CO <sub>2</sub> .....	133
5.3.1.6	Simulación de las curvas de ruptura: Modelo de Bohart y Adams. ....	135
5.3.1.7	Modelo de difusión y reacción química. ....	138
5.3.2	Adsorción de SO <sub>2</sub> sobre carbones activos preparados a partir de cáscara de cítrico.....	148
5.3.2.1	Influencia del lavado de los carbones activos sobre la adsorción de SO <sub>2</sub> ....	150
5.3.2.2	Influencia del tratamiento térmico y de la temperatura de adsorción. ....	152
5.3.2.3	Influencia de la presencia de O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O en los gases de adsorción.....	158
5.3.2.4	Regeneración térmica. ....	158
5.3.2.5	Análisis de la estructura porosa .....	166
5.3.2.6	Influencia de la presencia de NO. ....	168
5.3.3	Modelo de difusión y reacción química. ....	172
5.4	Conclusiones.....	178
	Bibliografía .....	180
6	Adsorción de NO sobre diferentes Carbones Activos obtenidos a partir de Residuos Lignocelulósicos.....	185
6.1	Introducción.....	185
6.2	Metodología experimental. ....	190
6.3	Resultados y discusión.....	191
6.3.1	Adsorción de NO sobre carbones activos preparados a partir de Lignina Alcell. ....	191
6.3.1.1	Análisis de la estructura porosa .....	195
6.3.1.2	Análisis de la química superficial .....	197
6.3.1.3	Influencia de la presencia de SO <sub>2</sub> .....	200
6.3.2	Adsorción de NO sobre carbones activos preparados a partir de cáscara de cítrico. ....	201

---

6.3.2.1	Influencia de la presencia de materia inorgánica.....	204
6.3.2.2	Influencia del tratamiento térmico y la presencia de oxígeno.....	205
6.3.2.3	Influencia de la presencia de H <sub>2</sub> O.....	212
6.3.2.4	Regeneración.....	216
6.3.2.5	Análisis de la estructura porosa y de la química superficial.....	218
6.4	Conclusiones.....	223
	Bibliografía.....	224
7	Estudio de la Reducción de NO sobre Catalizadores Carbonosos obtenidos a partir de Cáscara de Cítrico.....	227
7.1	Introducción.....	227
7.2	Metodología experimental.....	229
7.3	Resultados y discusión.....	230
7.3.1	Influencia del gas reductor.....	233
7.3.2	Influencia de la presencia de oxígeno.....	236
7.3.3	Influencia de la presencia de SO <sub>2</sub> .....	238
7.3.4	Análisis de la química superficial.....	244
7.3.5	Modelo cinético.....	246
7.4	Conclusiones.....	262
	Bibliografía.....	263
8	Estudio de la Reducción de NO con Catalizadores de Cromo soportados sobre Carbones Activos.....	267
8.1	Introducción.....	267
8.2	Metodología experimental.....	269
8.3	Resultados y Discusión.....	269
8.3.1	Influencia de la presencia de gas reductor.....	275
8.3.2	Influencia de la presencia de SO <sub>2</sub> .....	280
8.3.3	Influencia de la presencia de oxígeno.....	280

8.3.4	Análisis de la química superficial .....	282
8.3.5	Modelo cinético .....	285
8.4	Conclusiones.....	292
	Bibliografía .....	292
9	Conclusiones generales. ....	297

## LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura de la lignina de coníferas propuesta por Adler. ....	9
Figura 1.2. Esquema de la estructura porosa de un carbón activo. ....	19
Figura 1.3. Esquema de la producción de carbón activo por activación química y física. ....	22
Figura 1.4. Emisiones de NOx esperadas para el año 2010. ....	29
Figura 1.5. Contribución al total de emisiones de NOx de las distintas fuentes (% , 2004). Adaptado de OSE 2006. ....	32
Figura 1.6. Emisiones SO <sub>2</sub> en Europa, Estados Unidos/Canadá y Asia. <sup>□</sup> ....	39
Figura 2.1. Instalación para la carbonización. ....	56
Figura 2.2. Esquema de la instalación del análisis de DTP. ....	61
Figura 3.1. Esquema representativo de los procedimientos utilizados para la obtención de los diferentes carbonizados y carbones activos, con su notación particular. ....	66
Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de las muestras S y SW. ....	70
Figura 3.3. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de la serie de carbonizados con sus tratamientos. ....	71
Figura 3.4. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de la serie de carbones activos preparados. ....	73
Figura 3.5. Distribución de tamaño de microporos para los carbones activos obtenidos. ....	77
Figura 3.6. Distribución de tamaño de mesoporos de los carbones activos preparados. ....	78
Figura 3.7. Ampliación de la distribución de tamaño de mesoporos de los carbones activos preparados. ....	78
Figura 3.8. Desorción térmica programada de algunos de los carbonizados y carbones activos de cáscara de cítrico. a.- Evolución CO. b.- Evolución CO <sub>2</sub> . ....	80
Figura 3.9. Comparación del espectro P 2p para los carbones preparados. ....	84
Figura 3.10. Deconvolución del espectro P 2p para el carbón activo SC-G-T. ....	84
Figura 3.11. Comparación del espectro Ca 2p para los carbones preparados. ....	85

---

Figura 3.12. Deconvolución del espectro Ca 2p para el carbón activo SC-G-T. ....	86
Figura 3.13. Comparación del espectro K 2p para los carbones preparados.....	86
Figura 3.14. Micrografías obtenidas mediante análisis TEM de los carbones activos. a.- SC-G. b.- SC-G-T y c.- SC-G-W.....	87
Figura 3.15. Análisis elemental obtenido mediante una sonda EDAX de SC-G (a); SC-GT (b); SC- GW (c). ....	88
Figura 4.1. Esquema de la preparación de los catalizadores de cromo y los carbones activos preparados. ....	97
Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores de cromo y sus soportes. ....	100
Figura 4.3. Desorción térmica programada de los catalizadores de cromo y sus soportes carbonosos. a.- Evolución CO. b.- Evolución CO <sub>2</sub> . ....	102
Figura 4.4. Micrografías obtenidas por TEM de algunos de los catalizadores de cromo y sus soportes. a.- CAC. b.- CAC-Cr. c.-CAC-TT-Cr. ....	105
Figura 5.1. Curva tipo de las etapas de adsorción de SO <sub>2</sub> – desorción de SO <sub>2</sub> en Helio. ....	116
Figura 5.2. Curva tipo de la etapa de desorción térmica programada de SO <sub>2</sub> . ....	116
Figura 5.3. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C para los diferentes carbones obtenidos a partir de Lignina Alcell®. ....	118
Figura 5.4. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para los carbones activos de Lignina, para 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> , 0.2g CA, 20 °C. ....	121
Figura 5.5. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para los carbones ACZ y ACZ(T), 2500 ppm SO <sub>2</sub> en presencia y ausencia de 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> , 0.3 g CA, 20 °C. ....	122
Figura 5.6. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para el carbón activo ACZ(T), con diferentes concentraciones de SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> , 0.3 g CA, 20 °C. ....	123
Figura 5.7. Evolución de los gases con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción- desorción de SO <sub>2</sub> . ....	125

---

Figura 5.8. Cantidades relativas de SO <sub>2</sub> adsorbido tras diferentes ciclos de adsorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm) y O <sub>2</sub> (5%), desorción y tratamiento térmico a diferentes temperaturas.....	127
Figura 5.9. Cantidades relativas de SO <sub>2</sub> adsorbido tras diferentes ciclos de adsorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm) y O <sub>2</sub> (5%), desorción y tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. ....	128
Figura 5.10. Evolución SO <sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> a 20 °C a 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> .....	129
Figura 5.11. Espectro XPS de S 2p para el carbón ACZ(T) después de las etapas de adsorción y desorción a 20 °C (2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> , 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> ). ....	130
Figura 5.12. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C del carbón ACZ(T) fresco y sometido a diferentes procesos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> ).....	132
Figura 5.13. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para el carbón activo ACZ(T), para 2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y en presencia y ausencia de 15% CO <sub>2</sub> , 20 °C. ....	134
Figura 5.14. Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para el carbón activo ACZ(T), con 2500 ppm de SO <sub>2</sub> y 5% de O <sub>2</sub> , a 20 °C y diferentes alturas de lecho. ....	137
Figura 5.15. Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para ACZ(T), 1000 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> , a 20 °C. ....	146
Figura 5.16 Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para ACZ(T), 2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> , a 20 °C. ....	147
Figura 5.17 Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para ACZ(T), 4000 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> , a 20 °C. ....	147
Figura 5.18. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para los carbones CAC-T y SC-G-T para 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> , 0.2g CA, 20 °C. ....	149
Figura 5.19. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para los carbones SC-G y SC-G-W con concentraciones de 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> , 0.2 g CA, a una temperatura de 120 °C. ....	150

---

Figura 5.20. Evolución de SO <sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> a 120 °C: 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> .....	151
Figura 5.21. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para los carbones SC-G y SC-G-T para 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> , 0.2g CA, a 20 °C. ....	152
Figura 5.22. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para los carbones SC-G y SC-G-T para 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> , 0.2g CA, a 240 °C. ....	153
Figura 5.23. Espectro del S 2p para el carbón SC-G sometido a adsorción (2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> )-desorción a 20, 120 y 240 °C, y DTP. ....	156
Figura 5.24. Espectro del K 2p para el carbón SC-G sometido a adsorción (2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> )-desorción a 240 °C y DTP. ....	158
Figura 5.25. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> (2500 ppm) para SC-G-T en presencia y ausencia de 5% O <sub>2</sub> y 10% H <sub>2</sub> O, 0.2g CA, a 120 °C. ....	159
Figura 5.26. Evolución del SO <sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% O <sub>2</sub> y 10% H <sub>2</sub> O. ...	160
Figura 5.27. Evolución del CO <sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm SO <sub>2</sub> ) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% O <sub>2</sub> y 10% H <sub>2</sub> O.	161
Figura 5.28. Evolución CO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm SO <sub>2</sub> ) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% O <sub>2</sub> y 10% H <sub>2</sub> O. ....	161
Figura 5.29. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para el carbón SC-G-T para diferentes concentraciones de SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 10% H <sub>2</sub> O, 0.2g CA, a 120 °C. ....	162
Figura 5.30. Porcentaje de SO <sub>2</sub> adsorbido tras diferentes ciclos de adsorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm) y O <sub>2</sub> (5%), desorción y DTP hasta diferentes temperaturas finales.....	165
Figura 5.31. Evolución del SO <sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> con 2500 ppm de SO <sub>2</sub> y 5% de O <sub>2</sub> , a 120 °C. ....	166
Figura 5.32. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C del carbón activo SC-G-T y de este sometido a diferentes procesos de adsorción de SO <sub>2</sub> -desorción y adsorción de SO <sub>2</sub> – desorción y DTP.....	167

---

Figura 5.33. Curvas de ruptura de SO <sub>2</sub> para SC-G-T con 2500 ppm SO <sub>2</sub> y 5% O <sub>2</sub> en presencia y ausencia de 800 ppm NO, 0.2g CA, a 20 °C.....	169
Figura 5.34. Evolución del SO <sub>2</sub> y el NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de diferentes gases.....	170
Figura 5.35. Espectro del S 2p para el carbón SC-G-T antes y después de la DTP realizada posteriormente a la adsorción (2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 800 ppm NO)-desorción (A-D) y DTP (A-D-DTP). .....	171
Figura 5.36. Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para SC-G-T, 2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5 % O <sub>2</sub> y 10 % H <sub>2</sub> O <sub>v</sub> , a 120 °C.....	178
Figura 6.1. Curvas cinéticas de adsorción-desorción de NO (200 ppm NO) a 20 °C para los diferentes carbones activos con y sin tratamiento térmico a 900 °C. ....	191
Figura 6.2. Curvas cinéticas de adsorción de NO (200 ppm NO + 5% O <sub>2</sub> + He) y desorción (He) a 20 °C para los diferentes carbones activos con tratamiento térmico a 900 °C.....	193
Figura 6.3. Evolución NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción a 20 °C, con 200 ppm NO, 5% O <sub>2</sub> o solo con NO (200 ppm).....	193
Figura 6.4. Curvas de ruptura para el carbón activo ACH(T) a 20 °C, 1500 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> . ..	194
Figura 6.5. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C para el carbón activo ACZ(T) antes y después de diferentes procesos de adsorción-desorción de NO. ....	195
Figura 6.6. Espectro XPS de N 1s para el carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O <sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5% O <sub>2</sub> )......	198
Figura 6.7. Espectro XPS N 1s para el carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O <sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5% O <sub>2</sub> ) y desorción a 20 °C. ....	199
Figura 6.8. Espectro XPS de N 1s para el carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O <sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5% O <sub>2</sub> ), desorción a 20 °C y DTP.....	199
Figura 6.9. Curvas de ruptura del NO (200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> ) a 20 °C para los diferentes carbones activos de cáscara de cítrico.....	202



---

Figura 6.10. Curvas de ruptura del NO (200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> ) a 20 °C para diferentes carbones activos de cáscara de cítrico.....	204
Figura 6.11. Curvas de ruptura de NO (200 ppm NO, 5% O <sub>2</sub> ) para el carbón activo SC-G a 20 °C.	206
Figura 6.12. Evolución NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de NO a 20 °C: 200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> .....	207
Figura 6.13. Evolución de los gases en la DTP del carbón SC-G-T, posterior a la adsorción a 20 °C de: 200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> (NO+O <sub>2</sub> ); 5% O <sub>2</sub> -200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> -NO+O <sub>2</sub> ) y solamente 5% O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ).....	209
Figura 6.14. Curva de ruptura para el carbón activo SC-G-T a 20 °C: 200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> .....	210
Figura 6.15. Curva de ruptura para el carbón activo SC-G-T a 20 °C: 1500 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> ...	211
Figura 6.16. Evolución de los gases en la DTP posterior a la adsorción-desorción a 20 °C para el carbón SC-G-T a 1500 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> .....	212
Figura 6.17. Curvas de ruptura de NO para el carbón activo SC-G-T con 200 ppm de NO en presencia y ausencia de 5% de O <sub>2</sub> y 10% de H <sub>2</sub> O, T= 120 °C. ....	213
Figura 6.18. Evolución de NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de NO (200 ppm) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% de O <sub>2</sub> y 10% de H <sub>2</sub> O.	214
Figura 6.19. Evolución de CO y CO <sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de NO (200 ppm) a 120 °C en presencia de 5% de O <sub>2</sub> y 10% de H <sub>2</sub> O.....	215
Figura 6.20. Curvas de ruptura del NO para sucesivos ciclos de adsorción-desorción de NO a 120 °C con 200 ppm de NO y 5% de O <sub>2</sub> .....	217
Figura 6.21. Evolución de NO con la temperatura durante la DTP posterior a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de NO a 120 °C a 200 ppm de NO y 5% de O <sub>2</sub> .....	218
Figura 6.22. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C para el carbón activo SC-G-T antes y después de diferentes procesos de adsorción-desorción de NO (200 ppm de NO, 5% de O <sub>2</sub> y 10% de H <sub>2</sub> O).....	219
Figura 6.23. Espectro XPS de K 2p para el carbón activo SC-G-T después de adsorciones-desorciones a 20 °C con distintas mezclas de reacción. ....	221

---

Figura 6.24. Comparación del espectro XPS N 1s después de adsorciones-desorciones a 20 °C en distintas condiciones. ....	221
Figura 6.25. Comparación del espectro XPS N 1s después de adsorciones-desorciones a 20 °C para 200 ppm de NO, 5% de O <sub>2</sub> y 10% de H <sub>2</sub> O. ....	222
Figura 7.1. Conversión de NO frente a la T <sup>a</sup> , para 200 ppm NO, W/F <sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol y diferentes carbones activos de cáscara de cítrico.....	231
Figura 7.2. Evolución de los gases a la salida del reactor con 200 ppm NO, W/F <sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol y 500 °C, para el SC-G.....	232
Figura 7.3 Conversión de NO frente a la T <sup>a</sup> con 200 ppm NO, W/F <sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol, en ausencia y presencia de un 0.5 y 2 %v de CO, para el carbón activo SC-G. ....	234
Figura 7.4 Evolución de los gases a la salida del reactor con 200 ppm NO y 2%v CO, W/F <sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol y 400 °C, para el carbón activo SC-G. ....	235
Figura 7.5 Conversión de NO frente al tiempo de reacción a 200 ppm NO, 1 % de CO y 3% O <sub>2</sub> , 300 °C, para el carbón activo SC-G.....	238
Figura 7.6. Evolución de los gases a la salida del reactor para 1000 ppm SO <sub>2</sub> y 1%v CO, 375 °C, para el SC-G.....	239
Figura 7.7. Evolución de los gases a la salida del reactor para 200 ppm NO y 1000 ppm SO <sub>2</sub> , W/F <sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol y 375 °C, para el SC-G.....	240
Figura 7.8 Conversión de NO frente al tiempo de reacción con 200 ppm NO, 2000 ppm de SO <sub>2</sub> , 400 °C, para el carbón activo SC-G.....	242
Figura 7.9 Evolución de los gases a la salida del reactor para 200 ppm NO, 1%v CO y 1000 ppm SO <sub>2</sub> , W/F <sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol y 375 °C, para el SC-G. ....	243
Figura 7.10 Espectro XPS de S 2p para el carbón SC-G sometido a diferentes condiciones experimentales. Las concentraciones usadas son 200 ppm NO, 1%v CO, 2000 ppm SO <sub>2</sub> .....	246
Figura 7.11. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo de Chambrion.....	250
Figura 7.12. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo de Smith.....	253

---

Figura 7.13. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo Zhu (I)..	256
Figura 7.14. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo Zhu (II).	258
Figura 7.15. Evolución de la conversión de NO frente al tiempo espacial y diferentes temperaturas (200 ppm NO).....	258
Figura 7.16. Evolución de la conversión de NO a diferentes presiones parciales de NO, para un $W/F_{NO}$ de 1.92 g-s/ $\mu$ mol y diferentes temperaturas.....	259
Figura 7.17. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo tipo LH.	262
Figura 8.1 Conversión de NO frente a la $T^a$ para los diferentes catalizadores de cromo y sus soportes para 600 ppm NO y CAC-Cr a 200 ppm NO. ....	271
Figura 8.2. Conversión de NO en función de la temperatura de reacción, sobre los catalizadores obtenidos a partir de CAC-Cr por diferentes tratamientos térmicos. Concentración de NO 200 ppm y $W/F_{NO}$ de 2.88 g-s/ $\mu$ mol. ....	273
Figura 8.3 Evolución de los gases a la salida del reactor para una concentración de entrada de NO de 200 ppm, $W/F_{NO} = 2.88$ g-s/ $\mu$ mol y $T^a = 525$ °C, para el catalizador CAC-Cr. ....	274
Figura 8.4. Comparación de las curvas de DTP realizadas sobre el catalizador CAC-Cr fresco y después de haberlo usado en reacción a diferentes temperaturas con 200 ppm NO. ....	275
Figura 8.5. Conversión de NO frente a la temperatura para diferentes mezclas de gases a la entrada del reactor sobre el catalizador CAC-Cr. $W/F_{NO} = 2.88$ g-s/ $\mu$ mol. ....	276
Figura 8.6. Conversión de NO frente a la temperatura para diferentes concentraciones de propileno. Usando 200 ppm de NO a la entrada del reactor, $W/F_{NO} = 2.88$ g-s/ $\mu$ mol, con el catalizador CAC-Cr. ....	278
Figura 8.7. Evolución de los gases de reacción para 200 ppm NO + 1%v CO, $W/F_{NO} = 2.88$ g-s/ $\mu$ mol y 425 °C, para el catalizador CAC-Cr. ....	279
Figura 8.8. Conversión de NO frente al tiempo, sobre el catalizador CAC-Cr, a 350 °C para las diferentes mezclas de 200 ppm NO, 1% CO y 3% O <sub>2</sub> . (a) Orden: NO/NO+O <sub>2</sub> /NO+O <sub>2</sub> +CO. (b) Orden: NO/NO+CO/NO+CO+O <sub>2</sub> .....	281

---

Figura 8.9. Conversión de NO frente al tiempo para el CAC-Cr a 350 °C, 200 ppm NO, 2000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> y 3% O <sub>2</sub> .....	283
Figura 8.10. Comparación del espectro XPS del N <sub>1s</sub> para el catalizador fresco y después de ser sometido a reacción en diferentes. Condiciones: 200 ppm NO, 1%v CO, 3% O <sub>2</sub> , 1500 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> y 1500 ppm SO <sub>2</sub> . ....	285
Figura 8.11. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo Zhu (II). ....	287
Figura 8.12. Evolución de la conversión de NO frente al tiempo espacial a diferentes temperaturas (600 ppm NO). ....	287
Figura 8.13. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo tipo LH <sub>CO</sub> . ....	291
Figura 8.14. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo tipo LH <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> . ....	291

---

**LISTADO DE TABLAS**

Tabla 1.1. Concentraciones típicas y rangos de emisiones de los efluentes gaseosos de una planta de combustión. ....	30
Tabla 3.1. Análisis elemental y contenido en cenizas de las muestras. ....	67
Tabla 3.2. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS de algunas de las cenizas. ....	69
Tabla 3.3. Parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> de las muestras preparadas. ....	75
Tabla 3.4. Comparación del volumen estimado de las cenizas extraídas con el incremento en el volumen de poro (con N <sub>2</sub> ) tras el lavado ácido. ....	76
Tabla 3.5. Cantidades de CO y CO <sub>2</sub> emitidas durante los análisis de DTP. ....	81
Tabla 3.6. Concentración másica superficial relativa obtenida mediante XPS de diferentes muestras. ....	82
Tabla 4.1. Parámetros estructurales de los catalizadores de cromo y los soportes de carbón activo. ....	100
Tabla 4.2 Cantidades de CO y CO <sub>2</sub> emitidas durante los análisis de DTP. ....	103
Tabla 4.3. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS para los catalizadores de cromo y sus soportes carbonosos. ....	104
Tabla 5.1. Condiciones de preparación de los carbones activos de Lignina Alcell. ....	117
Tabla 5.2. Parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> de los carbones antes y después del tratamiento térmico a 900 °C. ....	119
Tabla 5.3. Cantidades de CO y CO <sub>2</sub> emitidas durante los análisis de DTP. ....	120
Tabla 5.4. Cantidades de SO <sub>2</sub> adsorbidas usando distintas concentraciones de SO <sub>2</sub> a la entrada, con un 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> O, para un tiempo de adsorción de 2h (0.3 g CA, 20 °C). ....	124
Tabla 5.5. Cantidades de SO <sub>2</sub> (quimisorbido), CO y CO <sub>2</sub> desorbidos durante la DTP después de diferentes procesos de adsorción-desorción. ....	126

Tabla 5.6. Parámetros estructurales del carbón activo ACZ(T) y de muestras de este carbón que han sido sometidas a diferentes procesos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> (2500 ppm SO <sub>2</sub> , 5% O <sub>2</sub> y 1.3% H <sub>2</sub> Ov).....	133
Tabla 5.7. Comparación entre los tiempos de ruptura experimentales y calculados con el modelo de B.A. (min) para la adsorción de SO <sub>2</sub> con 5% O <sub>2</sub> , a 20 °C, para diferentes concentraciones de SO <sub>2</sub> y alturas de lecho.....	138
Tabla 5.8. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos por la aplicación del modelo estudiado para la adsorción de SO <sub>2</sub> con diferentes gases en la corriente de gaseosa. ....	148
Tabla 5.9. Cantidades de SO <sub>2</sub> fisisorbido (SO <sub>2f</sub> ) y SO <sub>2</sub> quimisorbido (SO <sub>2q</sub> ) sobre el carbón activo SC-G-T. ....	154
Tabla 5.10. Cantidades de SO <sub>2</sub> fisisorbido (SO <sub>2f</sub> ), SO <sub>2</sub> quimisorbido (SO <sub>2q</sub> ) y SO <sub>2</sub> retenido (SO <sub>2r</sub> ) sobre el carbón activo SC-G. ....	154
Tabla 5.11. Concentración másica superficial relativa del carbón SC-G sometido a adsorción-desorción a diferentes temperaturas y a adsorción-desorción a diferentes temperaturas seguida de DTP.....	155
Tabla 5.12. Cantidades de SO <sub>2</sub> quimisorbido, CO y CO <sub>2</sub> desorbidos durante la DTP después de diferentes procesos de adsorción-desorción de SO <sub>2</sub> a distintas concentraciones y 5% O <sub>2</sub> , 10% H <sub>2</sub> O, 0.2g CA, a 120 °C. ....	163
Tabla 5.13. Parámetros estructurales del carbón activo SC-G-T y de este sometido a diferentes procesos de adsorción de SO <sub>2</sub> -desorción y adsorción de SO <sub>2</sub> –desorción y DTP.....	168
Tabla 5.14. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos por la aplicación del modelo estudiado para la adsorción de SO <sub>2</sub> con diferentes gases en la corriente de gaseosa. ....	177
Tabla 6.1. Parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C para el carbón activo ACZ(T) sometido a diferentes ensayos de adsorción-desorción de NO.....	196

---

Tabla 6.2. Análisis elemental de ACH(T) y ACP(T) después de adsorción de NO, 1500 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> a 20 °C (A); adsorción y desorción a 20 °C (A-D); y la adsorción, desorción y DTP (A-D-DTP).....	197
Tabla 6.3. Cantidades adsorbidas y desorbidas en las diferentes etapas para el carbón activo ACZ(T) con presencia y ausencia de 2500 ppm SO <sub>2</sub> para 200 ppm NO y 5% O <sub>2</sub> .....	201
Tabla 6.4. Cantidades de NO, CO y CO <sub>2</sub> desorbidos durante la DTP después de diferentes procesos de adsorción-desorción, 5% de O <sub>2</sub> , 0.3g CA, 120 °C.....	216
Tabla 6.5. Parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0 °C para el carbón activo SC-G-T antes y después de diferentes procesos de adsorción-desorción de NO. ....	219
Tabla 7.1. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS para los carbones activos bajo diferentes condiciones experimentales. Las concentraciones usadas son 200 ppm NO, 1%v CO, 2000 ppm SO <sub>2</sub> y 2000 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .....	245
Tabla 7.2. Parámetros estimados con los diferentes modelos propuestos. ....	257
Tabla 7.3. Ecuaciones de velocidad de los mecanismos estudiados para la reducción de NO en presencia de CO. ....	261
Tabla 7.4. Constantes cinéticas para la reducción de NO en presencia de CO.....	262
Tabla 8.1. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS para el catalizador CAC-Cr fresco y sometido a reacción en diferentes condiciones. Las concentraciones usadas son 200 ppm NO, 1%v CO, 3% O <sub>2</sub> y 1500 ppm SO <sub>2</sub> .....	284
Tabla 8.2. Parámetros estimados con los diferentes modelos propuestos. ....	286
Tabla 8.3. Ecuaciones de velocidad de los mecanismos estudiados para la reducción de NO en presencia de CO o C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . ....	289
Tabla 8.4. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos en los modelos de reducción de NO en presencia de CO o de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . ....	290

---

NOMENCLATURA

**A<sub>BET</sub>** = área superficial aparente obtenida por el método BET (m<sup>2</sup>/g)

**A<sub>DR</sub>** = área aparente de microporos estrechos obtenida por el método DR (m<sup>2</sup>/g)

**A<sub>t</sub>** = área externa obtenida por el método t (m<sup>2</sup>/g)

**BA** = modelo Bohart y Adams

**BET** = Brunauer, Emmett, y Teller

**CA** = carbon activo

**C<sub>b</sub>** = concentración de ruptura (ppm)

**C<sub>g</sub>** = concentración en la fase gaseosa (ppm)

**C<sub>i</sub><sup>cal</sup>** = concentración de salida del compuesto i calculada numéricamente (ppm)

**C<sub>i</sub><sup>exp</sup>** = concentración de salida del compuesto i medida experimentalmente (ppm)

**C<sub>o</sub>** = concentración inicial (ppm)

**C<sub>p</sub>** = concentración de gas en el interior del poro (ppm)

**C<sub>p|R=Rp</sub>** = concentración de gas en la superficie de la partícula (ppm)

**CFCs** = compuestos clorofluorocarburos

**COV** = compuestos orgánicos volátiles

**Da** = número de Damköhler

**D<sub>e</sub>** = Difusividad efectiva (m<sup>2</sup>/s)

**D<sub>m</sub>** = Difusividad molecular (m<sup>2</sup>/s)

**D<sub>k</sub>** = Difusividad Knudsen (m<sup>2</sup>/s)

**DR** = Dubinin-Radushkevich

**DTP** = desorción térmica programada

**D<sub>z</sub>** = coeficiente de dispersión axial (m<sup>2</sup>/s)

**Ea<sub>i</sub>** = energía de activación de la formación del compuesto i (kJ/mol)

**ER** = Eley-Rideal



**FO** = función objetivo

**$\Delta H_{\text{ads}i}$**  = entalpía de adsorción del compuesto *i* (kJ/mol)

**$k_i$**  = constante de velocidad de adsorción/desorción del compuesto *i* ( $\text{s}^{-1}$ )

**$k''$**  = constante cinética aparente ( $\mu\text{mol}/\text{atm}\cdot\text{g}\cdot\text{s}$ )

**$K_{\text{ads}io}$**  = factor preexponencial de la constante de adsorción del compuesto *i* ( $\text{atm}^{-1}$ )

**$K_{\text{dCSO}_3} = 1/K_{\text{aCSO}_3}$**  = constante de desorción para el complejo superficial  $\text{C}^*\text{-SO}_3$  (atm)

**$K_i$**  = constante de adsorción del compuesto *i* ( $\text{atm}^{-1}$ )

**$K_f$**  = coeficiente de transferencia de materia en la película gaseosa (m/s)

**$k_{\text{r}io}$**  = factor preexponencial de la reacción de desaparición del compuesto *i* (mol/g·s)

**$k_{ri}$**  = constante cinética de la reacción de desaparición del compuesto *i* (mol/g·s)

**L** = longitud del lecho adsorbente (m)

**LH** = Langmuir-Hinshelwood

**$M_{\text{AB}}$**  = peso molecular medio

**$\text{NO}_a$**  = cantidad de NO adsorbido (mmol/g)

**$\text{NO}_{\text{df}}$**  = cantidad de NO fisisorbido medido por desorción (mmol/g)

**$\text{NO}_{\text{dq}}$**  = cantidad de NO quimisorbido medido por DTP (mmol/g)

**$\text{SO}_{2a}$**  = cantidad de  $\text{SO}_2$  adsorbido (mmol/g)

**$\text{SO}_{2\text{df}}$**  = cantidad de  $\text{SO}_2$  fisisorbido medido por desorción (mmol/g)

**$\text{SO}_{2\text{dq}}$**  = cantidad de  $\text{SO}_2$  quimisorbido medido por DTP (mmol/g)

**$\text{SO}_{2r}$**  = cantidad de  $\text{SO}_2$  retenido (mmol/g)

**$P/P_o$**  = presión relativa

**$P_i$**  = presión parcial del compuesto *i* (atm)

**$q$**  = concentración media de adsorbato sobre la fase sólida ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

**$q_s$**  = concentración media de adsorbato sobre la fase sólida para la saturación del adsorbente ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

**$R$**  = relación de impregnación (masa de agente activante/masa de precursor)

**R** = constante universal de los gases (8.31 J/mol·K)

$r_i$  = velocidad de reacción/formación del compuesto  $i$  (mol/g-s)

$R_p$  = radio partícula (m)

**STP** = condiciones de presión y temperatura estándar

$t$  = tiempo (min)

$t_b$  = tiempo de ruptura (min)

$T$  = temperatura (°C, K)

**TEM** = microscopía electrónica de transmisión

**TOS** = tiempo de reacción ("*time on stream*") (min, h)

$U$  = velocidad lineal del gas (cm/min)

$V_{ads}$  = volumen adsorbido (cm<sup>3</sup>/g)

$V_{cc}$  = volumen de cenizas extraídas (cm<sup>3</sup>/g)

$V_{DR}$  = volumen de microporo estrecho obtenido por el método DR (cm<sup>3</sup>/g)

$V_i$  = volumen molar del compuesto  $i$ .

$V_{mes}$  = volumen de mesoporo (cm<sup>3</sup>/g)

$V_N$  = incremento de volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)

$V_t$  = volumen de microporo obtenido por el método  $t$  (cm<sup>3</sup>/g)

$V_z$  = velocidad superficial del gas en dirección axial (cm/min)

$W$  = masa de catalizador (g)

$W/F_i$  = tiempo espacial del compuesto  $i$  (g-s/μmol)

$X$  = conversión

$X_i^{calc}$  = conversión de compuesto  $i$  calculada numéricamente

$X_i^{exp}$  = conversión de compuesto  $i$  medida experimentalmente

**XPS** = espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X

#### *Letras Griegas*

$\epsilon_b$  = porosidad del lecho

$\epsilon_p$  = porosidad de la partícula

$\eta_{int}$  = factor de eficacia interna

$\eta_{ext}$  = factor de eficacia externa

$\phi$  = módulo de Thiele

$\mu$  = viscosidad del  $SO_2$  (Pa·s)

$\rho$  = densidad del  $SO_2$  ( $kg/m^3$ )

$\theta_i$  = recubrimiento fraccional de los sitios activos por el compuesto i



## **PREFACIO**

Dado el gran volumen de residuos que se generan en estos momentos, en los procesos forestales y agrícolas industriales y en el propio consumo humano, se hace necesaria una política respetuosa con el medioambiente, que pasa por un manejo adecuado de estos residuos. Así, una opción muy interesante es la revalorización de los mismos, bien sea generando productos de mayor valor añadido o su conversión a energía.

Uno de los productos de gran interés en los últimos tiempos, es el carbón activo, que posee innumerables aplicaciones, entre las que destaca el tratamiento de contaminantes en efluentes líquidos y gaseosos mediante procesos de adsorción o de reacción catalítica.

Una de los objetivos de este tesis consiste en la preparación y caracterización de carbonizados y carbones activos a partir de residuos biomásicos con distintos contenidos en materia inorgánica, como son los residuos sólidos de la industria del cítrico y de la madera. Para ello, se utilizó tanto activación química, como física, con el objeto de obtener una gran variedad de carbones activos con distinta porosidad y química superficial.

Los carbones activos pueden utilizarse en procesos de adsorción y catálisis. En este sentido, se ha estudiado la capacidad de los carbones activos obtenidos, para eliminar o reducir diferentes contaminantes atmosféricos como NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>, bajo diferentes condiciones experimentales, y relacionar esta capacidad con las propiedades físico-químicas de los mismos.

Finalmente, se ha intentado simular los resultados obtenidos mediante diferentes modelos teóricos que sean capaces de predecir el comportamiento de los carbones, bajo diferentes condiciones experimentales.

La Tesis se ha estructurado en ocho capítulos. El primer capítulo consiste en una breve introducción acerca de la definición, usos y alternativas de aprovechamiento de la biomasa, junto

con unos apuntes sobre la problemática de la contaminación atmosférica, particularizando para los NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>, contaminantes gaseosos elegidos en esta Tesis para su eliminación. En el capítulo 2 se explica y desarrolla la metodología experimental llevada a cabo para la ejecución de este trabajo de investigación.

En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos para la preparación y caracterización de carbones activos de cáscara de cítrico obtenidos mediante activación física con CO<sub>2</sub>, analizando la influencia de la materia inorgánica (principalmente potasio y calcio) sobre las propiedades físico-químicas de los carbonizados y carbones activos obtenidos. Para ello se han realizado diferentes tratamientos térmicos y de lavado, y se ha caracterizado la estructura porosa y la química superficial de los carbones.

En el capítulo 4 se muestra la preparación y caracterización de catalizadores de cromo soportados sobre carbones activos de cáscara de cítrico preparados por activación química con ácido fosfórico, analizando también la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades físico-químicas de los catalizadores y carbones activos preparados. Los carbones activos preparados por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pierden todo el contenido en materia inorgánica que tiene la cáscara de cítrico. Para una posible aplicación catalítica de los carbones activos preparados, se decidió impregnar estos carbones activos con una fase activa relativamente barata como el óxido de cromo.

En el capítulo 5 se estudia la adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones activos obtenidos a partir de lignina Alcell mediante activación química y sobre los carbones activos preparados a partir de cáscara de cítrico. Se han analizado la influencia de la química superficial, la estructura porosa, y la presencia de otros gases en la adsorción de SO<sub>2</sub>, además, de la posible regeneración del carbón a lo largo de sucesivos ciclos. Por último se ha llevado a cabo una simulación de las curvas de ruptura mediante diferentes modelos cinéticos que predigan los resultados experimentales.

A lo largo del capítulo 6 se analiza la adsorción de NO sobre carbones activos preparados a partir de lignina Alcell y cáscara de cítrico, tanto por activación física como por activación química. En primer lugar se analizan los carbones de lignina Alcell que no contienen ningún tipo de materia inorgánica. En segundo lugar se estudia la adsorción de NO sobre los carbones activos de cáscara de cítrico, comparando aquellos que poseen potasio y calcio, con aquellos impregnados con óxido de cromo.

En el capítulo 7 se ha analizado tanto la reducción directa de NO con carbones activos obtenidos a partir de la cáscara de cítrico mediante activación física, como la influencia de diferentes agentes reductores. Estos carbones poseen un alto contenido en potasio y, en menor medida, de calcio, que presentan efectos catalíticos para la reducción de NO.

El objetivo del capítulo 8 es el estudio de la reducción de NO sobre los catalizadores de cromo, analizando la influencia de otros agentes químicos reductores sobre la actividad de los mismos. Los datos cinéticos de los capítulos 7 y 8 han sido ajustados a un modelo cinético que prediga el comportamiento del catalizador en diferentes condiciones experimentales.





---

---



## **1 Introducción**

Ante la demanda de mejores niveles de calidad de vida, de normas más estrictas de protección del medio ambiente y de productos no perjudiciales para el mismo, las industrias solo serán viables si se comprometen al cumplimiento de los requisitos para la mejora de la calidad ambiental, determinados por el buen uso de los recursos disponibles y por la necesidad de avanzar hacia procesos que disminuyan la producción de desechos.

En efecto, reducir la cantidad de residuos que genera una instalación industrial constituye, hoy en día, uno de los grandes retos con los que se enfrentan las empresas para conseguir así mejorar su balance económico y la imagen de respeto ecológico en el que gran parte de ellas fundamentan su estrategia comercial.

Sabemos que actualmente la tecnología permite producir más y mejor, pero no es menos cierto que en mayor o menor medida, aparecen productos residuales que en un primer análisis solo acarrearán inconvenientes al industrial, que tendrá que desprenderse de ellos con el menor coste posible, cumpliendo la normativa ambiental en vigor. Si hace algunos años las exigencias para una gestión correcta de los residuos eran mínimas, por no decir inexistentes, hoy en día pagamos las consecuencias de esta falta de conciencia colectiva, al detectar gran cantidad de zonas contaminadas en el mundo, lo que obliga a los países a dedicar amplios presupuestos a labores de regeneración de suelos y acuíferos que se han visto degradados por depósitos incontrolados de residuos de procedencia industrial.

En este sentido, las políticas medioambientales han evolucionado de forma considerable en las últimas décadas. En un primer momento planteaban el control de las emisiones con el fin de corregir los efectos contaminantes. Sin embargo, la constatación de que este tipo de medidas en muchos casos no supone sino trasladar los problemas ambientales de un medio a otro (por

ejemplo de las aguas al suelo, o del aire al agua), ha conducido a la introducción de conceptos como los de prevención y reducción de la generación de emisiones contaminantes.

Por lo tanto debe evitarse o limitarse la producción de residuos en su origen siempre que sea posible, en particular mediante el uso de tecnologías y productos no contaminantes o que generen pocos residuos.

La prevención y reducción en origen se incluyen como principios básicos a seguir en la gestión de residuos, tanto en la Ley 10/98 de residuos, como en el II Plan Nacional de Residuos Peligrosos (2007-2015).

Así, una forma de reducir los residuos y contribuir con una política de respeto al medio ambiente, es mediante la utilización de otro tipo de energías, conocidas como energías renovables. El Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010 estima que un 12.1% del consumo de energía primaria en 2010 será abastecido mediante energías renovables, mientras que los datos del 2004 fueron del 6.5% del total. Una de las fuentes principales y más utilizadas de estas energías renovables, hoy en día es la biomasa.

### **1.1 La biomasa.**

La biomasa, sustancia orgánica renovable de origen animal o vegetal. Era la fuente energética más importante para la humanidad y en ella se basaba la actividad manufacturera hasta el inicio de la revolución industrial. Con el uso masivo de combustibles fósiles el aprovechamiento energético de la biomasa fue disminuyendo progresivamente y en la actualidad presenta en el mundo un reparto muy desigual como fuente de energía primaria. Mientras que en los países desarrollados, es la energía renovable más extendida y que más se está potenciando, en multitud de países en vías de desarrollo es la principal fuente de energía primaria lo que provoca, en muchos casos, problemas medioambientales como la deforestación, desertización, reducción de la biodiversidad, etc.

No obstante, en los últimos años el panorama energético mundial ha variado notablemente. El elevado coste de los combustibles fósiles y los avances técnicos, que han posibilitado la aparición de sistemas de aprovechamiento energético de la biomasa cada vez más eficientes, fiables y limpios, han causado que esta fuente de energía renovable se empiece a considerar por las industrias como una alternativa a los combustibles fósiles.

La energía de la biomasa proviene en última instancia del sol. Mediante la fotosíntesis el reino vegetal absorbe y almacena una parte de la energía solar que llega a la tierra; las células vegetales utilizan la radiación solar para formar sustancias orgánicas a partir del H<sub>2</sub>O y del CO<sub>2</sub> presente en el aire. El reino animal incorpora, transforma y modifica dicha energía. En este proceso de transformación de la materia orgánica se generan subproductos que no tienen valor para la cadena nutritiva o no sirven para la fabricación de productos de mercado, pero que pueden utilizarse en diferentes aplicaciones.

#### **1.1.1 La biomasa en el contexto de la Unión Europea.**

De todas las fuentes de energía renovables, la biomasa es la más importante en el conjunto de la Unión Europea. El desarrollo de tecnologías vinculadas a la biomasa sufre una mala coordinación de las políticas y un apoyo económico insuficiente dentro de la U.E. Sólo Dinamarca, Finlandia y el Reino Unido experimentan una curva de crecimiento importante de esta fuente de energía. Sin embargo, en la mayor parte de los nuevos Estados miembros existe un potencial importante de utilización de la biomasa para generar tanto electricidad como calor. Si se tiene en cuenta la producción energética con renovables en el año 1995 (72.876 ktep), la energía de la biomasa representó aproximadamente un 55% (40.081 ktep) frente a las demás fuentes de este tipo. Le siguen en orden de importancia la energía hidráulica (24.950 ktep) y la geotérmica (2.518 ktep). En ese año, los países con mayor producción de esta energía eran Francia, Suecia y Finlandia, mientras que España se situaba en cuarto lugar.

En el sector doméstico es donde más se utiliza la biomasa, principalmente en hogares y pequeñas calderas. Las aplicaciones industriales por lo general contribuyen en menor medida a este consumo de combustibles biomásicos.

Si se tienen en cuenta las cantidades de biomasa consumidas por los países de la Unión Europea, Francia es el país que registra el mayor consumo, superior a 9 millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep). El segundo puesto lo ocupa Suecia (6,5 millones de tep) y le sigue Finlandia con 5 Mtep. En estos dos últimos países el consumo de biomasa está más extendido a escala industrial dado el gran número de empresas de transformación de la madera y de fabricación de papel que allí existen.

España ocupa el cuarto lugar por orden de importancia cuantitativa con 3,6 millones de tep. Nuestro país sigue la tendencia general de los países europeos, es decir, mayor consumo de biomasa en el ámbito doméstico que en el sector industrial.

Existen una serie de factores que condicionan el consumo de biomasa en los países europeos y que hacen que éste varíe de unos a otros. Estos factores se pueden dividir en tres grupos:

- ❖ *Factores geográficos:* Inciden directamente sobre las características climáticas del país condicionando, por tanto, las necesidades térmicas que se pueden cubrir con combustibles biomásicos.
- ❖ *Factores energéticos:* Dependiendo de los precios y características del mercado de la energía en cada momento, se ha de decidir si es o no rentable el aprovechamiento de la biomasa como alternativa energética en sus diversas aplicaciones.
- ❖ *Disponibilidad del recurso:* Hace referencia a la posibilidad de acceso al recurso y la garantía de su existencia. Estos factores son los más importantes ya que inciden directamente tanto en el consumo energético de biomasa como en sus otras posibles aplicaciones.

En cuanto a las perspectivas del uso de la biomasa en Europa hay que destacar que además de las ventajas energéticas que supone, el desarrollo del sector puede tener unas repercusiones muy favorables en otros campos. El aspecto medioambiental es uno de los más importantes. La reducción de emisiones contaminantes (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) a la atmósfera es uno de los objetivos primordiales de la Unión Europea. Por otra parte, el aprovechamiento energético de los residuos forestales puede contribuir a reducir los costes de la limpieza de los bosques.

La utilización de los cultivos energéticos también cuenta con un gran potencial de desarrollo en determinadas regiones de Europa al igual que el aprovechamiento energético del biogás generado en la digestión anaerobia de los residuos ganaderos y de los lodos de depuración de aguas urbanas.

La elaboración de biocarburantes a partir de productos agrícolas es también una alternativa a tener en cuenta no sólo por la reducción de la contaminación atmosférica ocasionada por los vehículos a motor sino también por contribuir a la diversificación de las actividades en el mundo rural. Según las previsiones de la Comisión Europea, se estima que en el año 2010 los biocarburantes podrían conseguir una participación del 3% en el consumo de energía del sector del transporte europeo.

Existen diferentes tipos de residuos que se generan en actividades industriales, agrícolas y urbanas susceptibles de ser usados como biomasa:

- ❖ *Residuos de industrias forestales:* ramas, cortezas, raíces, etc., que provienen del mantenimiento y mejora de los montes y masas forestales.
- ❖ *Residuos agrícolas:* el más utilizado para tal fin es la paja de cereal en aquellos casos que su retirada del campo no afecte especialmente a la fertilidad del suelo. Otros residuos agrícolas son las ramas obtenidas después de la poda de frutales y viñedos.

- ❖ *Residuos de industrias agrícolas y agroalimentarias:* son residuos orgánicos que, en grandes cantidades, eliminan empresas de conservas vegetales, productos de aceites y vinos, frutos secos, etc.
- ❖ *Residuos biodegradables:* este tipo de residuos, así como los de los mataderos, lodos de depuradoras de aguas urbanas, se transforman mediante degradación anaerobia para convertirse en estado gaseoso.

De todos ellos, en esta tesis se van a incidir en mayor medida en los residuos de industrias agrícolas y agroalimentarias y de industrias forestales.

### **1.1.2 Residuos forestales y agrícolas.**

Los residuos forestales son todos aquellos que se generan a partir de cultivos de leña o de hierba y los producidos en el desarrollo de actividades propias de este sector. Más concretamente, estos residuos se obtienen de los restos de cultivos o de limpiezas que se hacen del campo para evitar las plagas o los incendios. Estos residuos se generan por necesidades forestales, no energéticas, y son materiales que no tienen calidad suficiente para otras aplicaciones que no sean las energéticas. Además, pueden proceder por una parte del mantenimiento y mejora de los montes y masas forestales, cuando se hacen podas, limpiezas, etc. y, por otra, de los residuos resultantes de cortar los troncos de los árboles para obtener productos de madera. Estos trabajos generan unos residuos que es necesario retirar del bosque puesto que constituyen un riesgo muy importante en la propagación de plagas y de incendios forestales. Dentro de este grupo de residuos también se incluyen los residuos generados por las industrias forestales, que son susceptibles de ser usados como biomasa. Entre estas industrias se encuentran los aserraderos o industrias de primera transformación, los fabricantes de productos elaborados de madera, los fabricantes de productos de corcho y los fabricantes de pasta de papel.



Por otra parte, en el contexto de la producción vegetal el concepto estricto de *residuo agrícola* se aplica, bajo denominación de residuos de cosecha, a la fracción de un cultivo que no constituyen la cosecha propiamente dicha y a aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad mínima para ser comercializada como tal. De forma similar, los restos de poda de los cultivos leñosos deben ser considerados asimismo residuos agrícolas en sentido estricto.

Estos materiales presentan un contenido en humedad muy variable, un alto contenido en materia orgánica, fracción mineral variable en concentración total y equilibrio y relación C/N generalmente alta, aunque con notables diferencias según su naturaleza y origen. La biodegradabilidad de estos materiales es función del contenido relativo en biomoléculas fácilmente degradables y componentes de lenta degradación.

Los residuos de cosecha pueden presentar un mal estado fitosanitario como resultado de la incidencia de plagas y enfermedades en el cultivo de procedencia, que deben ser tenidos en cuenta en el momento de considerar su posible tratamiento y gestión.

En un contexto más amplio pueden considerarse también como residuos agrícolas los subproductos de origen vegetal generados por las industrias de transformación agrícola y algunos residuos agrícolas específicos, como por ejemplo el compost del cultivo del champiñón una vez utilizado.

Dentro de estos residuos tanto la lignina como la cáscara de cítricos van a tener una mención especial en esta tesis, ya que van a ser las materias de partida del trabajo.

### **La lignina**

La lignina es uno de los constituyentes básicos de la madera y otras materias vegetales. El contenido en lignina de las plantas es variable según la especie; y dentro de una misma especie varía según la porción de árbol que se tome, no obstante se puede considerar que,

aproximadamente, el 25 % de los materiales lignocelulósicos es lignina. Su misión fundamental es cementar las fibras de celulosa de la madera y proporcionar rigidez a las mismas. No se conoce un método de separar cuantitativamente la lignina de la madera sin alterar su estructura. De ahí que en función del método empleado se obtengan ligninas con diferentes denominaciones (lignina kraft, Alcell, Klason, Björkman etc.). La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones (Figura 1.1). En cuanto al grado de polimerización, resulta difícil de establecer correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a la extracción. Lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido en anillos aromáticos, lo cual, en principio, favorecería un mejor ordenamiento tras un eventual tratamiento térmico, que en el caso de otros polímeros naturales como la celulosa.

La fabricación de pastas químicas de celulosa constituye la fuente más importante de lignina. Los dos procedimientos químicos más utilizados por la industria papelera son el proceso al bisulfito y el proceso al sulfato. En este último proceso se genera la llamada pasta kraft, que es la de mayor importancia comercial dentro del sector y de la que se obtiene la denominada lignina kraft. En ambos procesos, como consecuencia de la digestión de la madera se obtiene la pasta de celulosa y una lejía negra. La lignina disuelta en la lejía negra, usualmente se quema, previa evaporación, dentro del ciclo de recuperación de reactivos, aprovechándose su poder calorífico.

En las últimas décadas y con el fin de aumentar la producción de los componentes disueltos en las lejías negras, se han ido desarrollando nuevos métodos de fabricación de pasta de papel. En Canadá se desarrolló a mediados de los ochenta el proceso ALCELL® (Alcohol y Celulosa) para la obtención de pasta de papel, que emplea alcohol etílico y agua para disolver y separar la materia no fibrosa de las fibras de celulosa.

La lignina obtenida del proceso ALCELL<sup>®</sup> no contiene azufre y tiene un contenido en cenizas muy bajo. Posee un peso molecular relativamente bajo, es altamente hidrófoba e insoluble en ácidos, pero posee cierta solubilidad en bases fuertes y en determinados disolventes orgánicos.

De acuerdo con el "*International Lignin Institute*", actualmente, en el mundo, se generan entre 40 y 50 millones de toneladas de lignina por año. La lignina tiene un gran interés tecnológico como materia prima debido a su abundancia natural y gran producción y a que tiene un elevado contenido en carbono (básicamente como grupos aromáticos).<sup>1,2</sup>

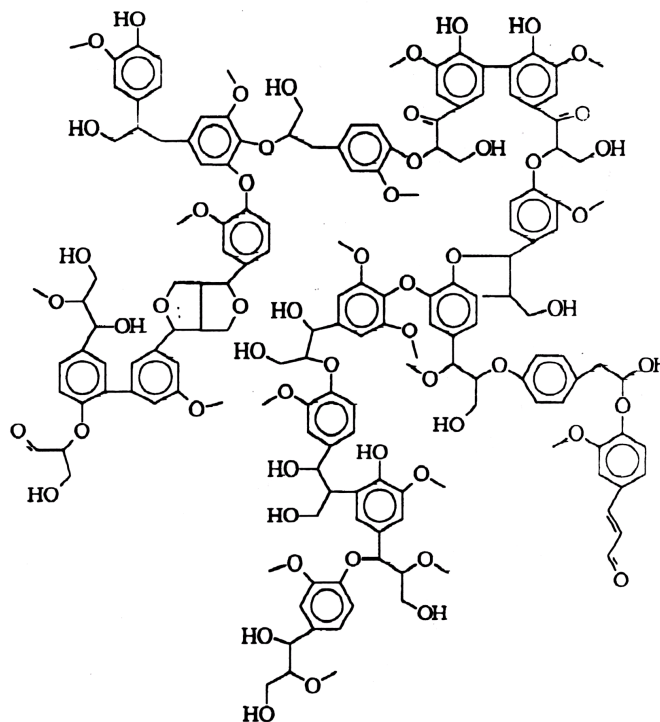


Figura 1.1. Estructura de la lignina de coníferas propuesta por Adler.<sup>3</sup>

En nuestro grupo de investigación se ha venido estudiando desde hace años el posible aprovechamiento tecnológico de la lignina vía tratamientos termoquímicos. Así, por carbonización se han obtenido unos materiales que tratados a altas temperaturas producen materiales carbonosos altamente ordenados.<sup>4</sup> Por gasificación parcial de los carbonizados se pueden obtener carbones activos,<sup>5</sup> al igual que por pirólisis catalizada de la lignina con catalizadores tipo Friedel-Crafts, como  $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$ .<sup>6,7</sup> También se ha empleado como precursor para la obtención de tamices moleculares de carbón por tratamiento a altas temperaturas o por deposición controlada de carbono pirolítico<sup>7-10</sup> y de nanofibras de carbono por la técnica de electrohilado.<sup>11</sup>

### Los cítricos

La producción agrícola en el estado español en 1999<sup>[1]</sup> indica que el 44.51% de la superficie agrícola se destina a cereales, el 21.65% a oleaginosos, el 12.2% a fruta dulce y viñedo, el 8.11% a cultivos forrajeros y el 4.74% a frutos secos. Estos cinco grupos de cultivos totalizan el 91.21% de la tierra cultivada. Así, la vid es el principal cultivo (64.08 %) de la superficie ocupada por fruta dulce y viñedo, mientras que el segundo lugar, aunque a notable distancia, lo ocupan los cítricos (15.61%).

La producción y consumo de productos cítricos, que constituyen esencialmente un fenómeno posterior a la segunda guerra mundial, han influido de forma significativa en el crecimiento sostenido del sector de los cítricos durante las últimas décadas. De la producción mundial de cítricos, casi el 40% se destina a elaboración, sobre todo para zumos de concentración natural y otro tipo de concentrados, junto con la elaboración de mermeladas, en menor medida. El mercado internacional de cítricos ha experimentado en la última década un crecimiento significativo, en gran parte debido a las innovadoras técnicas que han favorecido el

---

[1] Informe de la FAO, 2000.

desplazamiento internacional hacia los zumos concentrados congelados, para su reconversión en zumos de concentración normal o en otras bebidas en los países importadores, y los continuos avances de la tecnología del envasado. De esta manera se puede ofrecer al consumidor un producto de mejor sabor y calidad.

La producción española de cítricos está alrededor de los 6 millones de toneladas de cítricos recolectadas anualmente, generando una exportación líder a nivel mundial para los productos en fresco. Los 2.500.000 de Tm. que España exporta superan ampliamente las de cualquier país exportador de cítricos, tanto del Hemisferio Norte como del Hemisferio Sur. El 85% de nuestras exportaciones se dirigen a la Unión Europea, una zona de elevado poder adquisitivo y que hasta ahora ha absorbido casi toda la producción exportable de España.

El destino principal de la producción de cítricos en España es el consumo fresco. La industria aunque ha duplicado su volumen de transformación en los últimos seis años, sólo representa un 15% de la producción total. La industria española ha tenido siempre un carácter marginal al irse abasteciendo de los excedentes del consumo en fresco. Aunque hoy en día, con las ayudas comunitarias para la transformación en zumos, la industria de elaboración ha tenido una evolución a la alza, pero siempre manteniendo su carácter regulador del mercado en fresco. Durante las operaciones de procesado de los cítricos se generan una cantidad muy importantes de residuos en forma de cáscaras y semillas. Actualmente la mayoría de estas cáscaras se secan y venden en forma de briquetas o pelets de bajo valor añadido.<sup>12</sup> La venta de estos materiales frecuentemente no cubre el gasto de secar y peletizar estas cáscaras. Por lo que la búsqueda de posibles alternativas, como la preparación de carbones activos,<sup>13</sup> para revalorizar estos abundantes residuos presenta un gran interés.

### 1.1.3 Gestión y aprovechamiento de residuos.

Tanto en las industrias forestales como en las agrícolas existe un interés y preocupación por lograr un mejor aprovechamiento de los productos y subproductos a fin de sacar un mayor rendimiento económico o cuando menos minimizar los gastos que supone la gestión de estos subproductos.

Los residuos sólidos producidos en la transformación de productos forestales y agrícolas, en algunos casos pueden considerarse como subproductos si son aprovechables para la elaboración de otros productos. Los residuos restantes que quedan tras el máximo aprovechamiento en la industria transformadora también se pueden utilizar con otros fines como alimentación animal, fertilizante, obtención de productos comercializables, etc.

Actualmente en la industria de transformados forestales y agrícolas los principales destinos de los residuos sólidos orgánicos generados, en sus procesos, son para la *alimentación animal*, especialmente para bovino y ovino. Debido al alto contenido en humedad que presentan estos residuos, su almacenamiento presenta importantes dificultades, de ahí que su consumo debe ser rápido con el fin de evitar problemas de fermentación. Por otro lado el transporte de materiales con niveles altos de humedad, aumenta el coste del mismo.

En las zonas donde no existe ganadería los residuos orgánicos que no se pueden usar para alimentación se trasladan al vertedero controlado correspondiente. En este caso el transporte lo realiza el organismo competente en el municipio o bien la propia empresa, lo que en cualquiera de los casos supone un coste de fabricación, además de contribuir a aumentar el problema existente de falta de espacio. Para ayudar a la sostenibilidad del medio ambiente y satisfacer las necesidades de las generaciones actuales sin comprometer la satisfacción y las necesidades de las generaciones futuras,<sup>14,15</sup> se hace necesario recuperar en lo posible estos residuos. Dentro de

las diferentes alternativas de aprovechamiento se encuentran: la producción de compost, la obtención de productos de mayor valor añadido y su valoración energética.

El **compost**, es el producto final obtenido mediante un proceso de descomposición biológica de la materia orgánica, en condiciones controladas de humedad y temperatura, que oscila entre 50 y 70 °C, provocando, así, la destrucción de elementos patógenos y por tanto la total inocuidad del producto.

La relación existente entre el contenido en materia orgánica de un suelo y su fertilidad es un hecho ampliamente constatado y aceptado universalmente. La materia orgánica mejora la estabilidad del mismo, aumentando su porosidad y capacidad de retención hídrica, favoreciendo así el intercambio de gases y agua y la capacidad exploratoria del sistema radicular de las plantas. Asimismo aumenta su capacidad de cambio catiónico, favoreciendo la fijación de nutrientes, manteniéndolos durante más tiempo a disposición de las plantas. Aumenta el estado de agregación del suelo y el desarrollo de su flora microbiana. Por todo esto, una de las vías más importantes de regeneración de suelos, sobre todo en la cuenca mediterránea, es la incorporación, al mismo, de materia orgánica con objeto de restablecer las propiedades de éste. Los residuos generados en la industria de transformados de productos agrícolas pueden considerarse aptos y deseables para compostar, debido a que pueden ser separados totalmente de los materiales no deseables cuya degradación biológica es difícil o que puedan aportar elementos tóxicos.

La **valorización energética** generalmente consiste en recuperar el calor sensible contenido en los gases de combustión del residuo en cuestión y el rendimiento obtenido depende de la tecnología y del proceso de valorización y/o combustión empleado. El producto de mayor valor añadido que se obtiene en este tipo de procesos es la energía aunque también se pueden obtener productos químicos y energéticos. Estos procesos de transformación energética son básicamente procesos de oxidación en atmósfera controlada que consisten en romper las largas

cadena polimérica, a fin de eliminar la toxicidad y recuperar el calor. Desde el punto de vista de las operaciones fundamentales, estos procesos se dividen en dos grandes grupos: los procesos Termoquímicos y los procesos Biológicos.

Los **procesos Termoquímicos** se basan en la rotura de los enlaces de los materiales biomásicos cuando se someten a altas temperaturas (200 °C – 1500 °C) en atmósfera gaseosa controlada, dentro de ellos se engloban los procesos de combustión, gasificación, pirólisis y licuefacción de la materia hidrocarbonada.

Dentro de los procedimientos termoquímicos, la **combustión** directa es el sistema más elemental y, por supuesto, el más antiguo de recuperación energética de la biomasa, se define como un proceso exotérmico de oxidación completa de la materia a alta temperatura para convertirla en gas (principalmente dióxido de carbono y vapor de agua) y cenizas, además de calor, por lo que éste se convierte en el único componente útil del proceso. El comburente utilizado es el aire o el oxígeno.

Normalmente es difícil lograr una combustión completa, por lo que en los procesos de combustión reales se suelen originar cantidades diversas de partículas carbonosas no quemadas, así como escorias y alquitranes que disminuyen su eficiencia energética y causan problemas medioambientales.

Entre las plantas de combustión existen además grandes diferencias en el proceso previo a la incineración. Por ejemplo, hay plantas que alimentan las líneas con residuos frescos directamente sin ninguna preparación ni selección previa, generalmente utilizan procesos con hornos de parrilla. Por el contrario, hay plantas que reciclan parte del material recepcionado, realizando una separación de subproductos e inertes, además de llevar a cabo una preparación previa del residuo a quemar, utilizando posteriormente tecnologías de combustión a temperaturas superiores a los 850 °C en hornos de lecho fluidizado.



Se entiende por **gasificación** aquellos procesos que llevan implícita una combustión en condiciones de defecto de oxígeno, con producción de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso, en definitiva consiste en la producción de gases de interés energético o químico a partir de combustibles sólidos.

El proceso de gasificación, aunque nada reciente, está siendo dotado en estos últimos años de un gran impulso tecnológico debido a los excelentes éxitos cosechados por el proceso durante las fases de experimentación en laboratorio o a escala.

La mayor parte de las gasificaciones convencionales requieren un material de tamaño de partícula lo más homogéneo posible, a fin de que pueda garantizarse la constancia de la reacción, y que no presenten un espectro de densidad amplio para evitar en la medida de lo posible segregaciones que puedan ser motivo de acumulación de sólidos o de arrastres excesivos: alquitranes y cenizas respectivamente, los cuales constituyen el mayor problema de este sistema.

El proceso de gasificación necesita de una operación posterior para el aprovechamiento energético del gas producido, que se lleva a cabo normalmente en motores de combustión interna.

El proceso de **pirólisis** consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica por la acción del calor y en defecto de oxígeno. La naturaleza y composición de los productos finales dependen de las propiedades de los residuos tratados, de la temperatura, de la presión de operación y de los tiempos de residencia del material en el reactor.

Los equipos de pirólisis se pueden dividir en dos grandes grupos: aquellos en los que la aportación de calor al proceso se lleva a cabo utilizando como combustible la fracción gaseosa

de la pirólisis, y aquellos en los que la energía necesaria proviene de la combustión de parte de la carga.

Tanto los sistemas de gasificación como los de pirólisis, por su principio de funcionamiento, generan menos gases que la combustión convencional, además de permitir un tratamiento amplio de los residuos en cuanto a la relación orgánico/inorgánico, ya que estos procesos permiten ajustar el funcionamiento. Pero ambos procesos presentan un gran inconveniente, ya que precisan de un alto grado de homogeneidad del residuo, tanto físico como químico, a la entrada del proceso. Por ello, de momento, el aprovechamiento más inmediato para la biomasa producida de los residuos agrícolas sigue siendo la combustión directa para la producción de energía y dentro de este procedimiento termoquímico, si se quiere un mayor rendimiento, habrá que utilizar centrales de cogeneración, produciendo electricidad y calor y aprovechando, al mismo tiempo, los gases de salida de caldera para los procesos de secado de los residuos o para los procesos industriales.

Por último, dentro de los procesos termoquímicos, la licuefacción constituye un proceso atractivo de aprovechamiento de residuos aunque aún queda muy lejos del nivel de desarrollo de los procesos anteriores. En esencia consiste en obtener productos líquidos (combustibles) a partir de productos sólidos (residuos biomásicos, carbón, etc.). Rigurosamente la licuefacción es un proceso de hidrogenación catalítica a presión de los productos sólidos a tratar, como resultado de ese proceso se obtiene una mezcla de líquidos combustibles mezclados con agua. El catalizador sólido, en suspensión, debe procesarse para su posterior aprovechamiento. Hay quien habla también de procesos de licuefacción indirecta donde se engloban los procesos que permiten obtener combustibles líquidos por otras vías, como los líquidos de pirólisis o por preparación a partir del gas de síntesis.

Los **procesos Biológicos** de aprovechamiento de residuos biomásicos consisten en la transformación de la biomasa por la acción de microorganismos. Estos procedimientos se

utilizan, fundamentalmente, para tratar biomasa natural o residual con alto contenido en humedad que, si fuese tratada por métodos termoquímicos, daría unos rendimientos energéticos especialmente desfavorables debido a la alta cantidad de energía que sería necesaria para vaporizar el agua.

Existe una gran variedad de procesos aerobios y anaerobios de interés industrial en los que se tratan diferentes sustratos con diversas especies de microorganismos, tanto en cultivos puros como poblaciones mezcladas. Entre ellos destacan la digestión anaerobia para la producción de biogás y la fermentación alcohólica para obtener bioalcohol, ambos incluidos dentro de un hipotético ciclo de aprovechamiento energético de los residuos.

La fracción de residuos susceptible de ser usada en la **producción de biogás** puede ser aquella que se deposita en vertederos y junto con los residuos urbanos someterse a tratamiento para la obtención de metano. La metanización de residuos sólidos es el proceso de fermentación anaeróbica de los componentes orgánicos de los mismos. Durante el proceso de transformación de la materia orgánica (digestión) las bacterias que actúan en este proceso producen un gas compuesto de metano ( $\text{CH}_4$ ) y de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), en porcentajes más o menos similares, aunque estos pueden ser variables pues dependen de las condiciones físico-químicas en que se desarrolla la digestión de la materia prima y de la naturaleza de ésta. El metano se puede utilizar en la producción de energía eléctrica y térmica. La tecnología de digestión anaerobia está bastante desarrollada y probada y presenta la posibilidad de ser aplicada a casi cualquier tipo de fracción orgánica independientemente de su origen o de su grado de humedad. La fermentación anaerobia se aplica generalmente seguida de un proceso de compostaje, dado que el residuo sólido digerido, aún no posee las características idóneas para ser utilizado en agricultura.

Por su parte, la **obtención de bioetanol** por fermentación alcohólica, ha adquirido últimamente gran interés debido a la posibilidad de utilizar alcohol como combustible. La fermentación

alcohólica se lleva a cabo por numerosos microorganismos anaerobios o aerobios que producen a partir de azúcares presentes en las distintas formas de biomasa. Estos azúcares se pueden encontrar en forma de polímeros: almidón y celulosa. Así, la fracción celulósica de los residuos, se transforma mediante hidrólisis en glucosa, que por fermentación se convierte en combustible (etanol).

Como ejemplo de la utilización de biomasa para producir este combustible basta citar la planta que Avengo tiene operando en la comunidad de Murcia para obtener bioetanol a partir de maíz y residuos de cereales. Así mismo, los trabajos realizados en el Servicio de Investigación Agrícola de Florida han permitido construir una planta que en 2007 debía producir 190.000 L/a de bioetanol a partir de cáscaras y pulpa de naranjas. En España, la Comunidad Valenciana ha firmado un contrato con los propietarios de esta patente y negocia con empresas españolas para producir el bioetanol a partir de las naranjas.

Por último, es importante destacar que la gasificación de los residuos agrícolas y forestales puede ser orientada (debido al alto contenido en carbono de los mismos), a la *obtención de carbones activos* como principal subproducto, que será precisamente uno de los objetivos de estudio de este trabajo de investigación.

## **1.2 El carbón activo.**

Se denomina carbón activo a materiales carbonosos, microcristalinos y no grafiticos que, como consecuencia del proceso de carbonización y posterior activación al que han sido sometidos, presentan una elevada porosidad y un gran desarrollo de superficie interna, lo que les confiere una alta capacidad adsorbente, característica principal de cara a sus aplicaciones.

Los carbones activos son materiales macroscópicamente desordenados aunque poseen dominios microcristalinos con un cierto grado de ordenamiento. Durante el proceso de activación se eliminan de los espacios situados entre las formaciones cristalográficas compuestos de

carbón no organizados. El espacio vacío resultante, junto con el pequeño espacio que queda entre las partículas, se denomina "poro". La superficie exterior de los carbones activos es prácticamente despreciable en comparación con el área superficial de las paredes internas de los poros.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, los poros cuyo tamaño no excede de 2 nm son llamados microporos, los que exceden de 50 nm son llamados macroporos, y por mesoporos se conocen a aquellos de tamaño intermedio entre los valores mencionados (2 y 50 nm). El volumen de los poros es en general mayor de 0,2 cm<sup>3</sup>/g y el área específica interna correspondiente está generalmente comprendida entre los 300 y los 2.500 m<sup>2</sup>/g. En la Figura 1.2 se puede ver un esquema de la estructura porosa de un carbón activo.

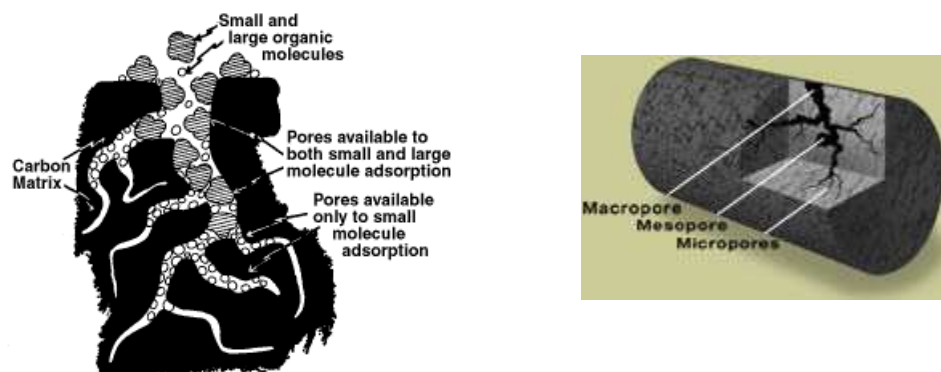


Figura 1.2. Esquema de la estructura porosa de un carbón activo.

### 1.2.1 Obtención del carbón activo.

Las bases para la producción industrial de carbón activo no se establecieron hasta comienzos del siglo XX, cuando se desarrolló la preparación del mismo por carbonización de materias primas de origen vegetal, en presencia de cloruros metálicos (en 1901 se patenta en Alemania el uso de

ZnCl<sub>2</sub> como activante químico), así como, por gasificación con CO<sub>2</sub> o vapor de agua de materiales carbonizados (Norit patentó el uso del vapor de agua como agente activante en 1911), para reemplazar el carbón de huesos en el proceso de refinado del azúcar. A partir de entonces se han desarrollado diversos métodos industriales de producción de carbón activo, basados en estos procesos.

En la actualidad, los procesos de producción industrial que dependen, en gran medida de la naturaleza de la materia prima, así como de las propiedades que se desean para el carbón activo, se clasifican de acuerdo con el método de activación empleado.<sup>16 17</sup>

La importancia de la obtención de carbones activos a partir de residuos biomásicos o lignocelulósicos se pone de manifiesto al comprobar la gran cantidad de publicaciones que sobre este tema se encuentran en la bibliografía especializada.<sup>18-33</sup> Al preparar carbones activos a partir de residuos biomásicos se consigue un doble beneficio, por un lado un beneficio económico y, por otro, medioambiental, ya que se realiza una gestión eficaz de un residuo incrementando su valor añadido. Además, durante el proceso de producción del carbón activo no se contribuye al aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> al provenir éste de materias primas lignocelulósicas. En este trabajo se han preparado carbones activos a partir de diferentes residuos lignocelulósicos como la cáscara de cítrico y la lignina.

En el proceso de carbonización de materiales carbonosos, los heteroátomos unidos al carbono (H, O, trazas de S y N), se eliminan en una alta proporción, por descomposición pirolítica. El carbono se agrupa en agregados microcristalinos, que se organizan entre sí de forma irregular, produciendo huecos intersticiales libres que pueden quedar bloqueados, en parte, como consecuencia de la descomposición y deposición de alquitranes.<sup>34</sup> El producto de carbonización resultante, presenta, por lo general, una baja capacidad de adsorción, por lo que para mejorar sus características y propiedades utilitarias se requiere un proceso de activación posterior, el cual se lleva a cabo por gasificación parcial, empleando para ello vapor de agua, CO<sub>2</sub> o gases de

combustión.<sup>35,36</sup> Esta vía de preparación de carbones activos se conoce como activación física, frente a la denominada activación química que consiste básicamente en una desvolatilización/carbonización por tratamiento térmico en presencia de agentes químicos, como  $ZnCl_2$  o  $H_3PO_4$ , entre otros. La denominación resulta ciertamente convencional, ya que ambos grupos de procesos implican el concurso de reacciones químicas.

Una diferencia importante entre los métodos de activación física y química deriva del rendimiento de ambos procesos. Mientras que por activación física se obtienen valores entre el 10 y 30% sobre biomasa de partida, la activación química conduce a rendimientos más altos. Por lo tanto, la economía del proceso vendrá marcada en el caso de la activación física por el precio de la materia prima y en el de la activación química por el precio del agente activante y sus posibilidades de recuperación, así como en la facilidad o no del manejo de las sustancias impregnantes. Otro aspecto importante en la economía del proceso, se centra en la calidad del producto obtenido, que dependerá, en gran medida, de las características de la materia prima, aparte del método de activación. La Figura 1.3 representa un esquema simplificado de estas dos vías de producción de carbón activo.

En la **activación química** el proceso de carbonización se realiza en presencia de agentes químicos que restringen la formación de alquitranes, lo que aumenta el rendimiento en sólido<sup>6,37</sup> obteniéndose, así, un producto de carbonización con características de carbón activo en una sola etapa.

El proceso involucra el mezclado de la materia prima original con el agente activante, formando una pasta que luego es secada y carbonizada en un horno a una temperatura entre 300 y 650 °C, ocurriendo una deshidratación con el resultado final de la creación de una estructura porosa y una ampliación del área superficial. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de

activación y el tiempo de residencia, la dependencia de la estructura del carbón con estas variables puede ser seguida por los cambios en las formas de las isothermas de adsorción.<sup>38</sup>

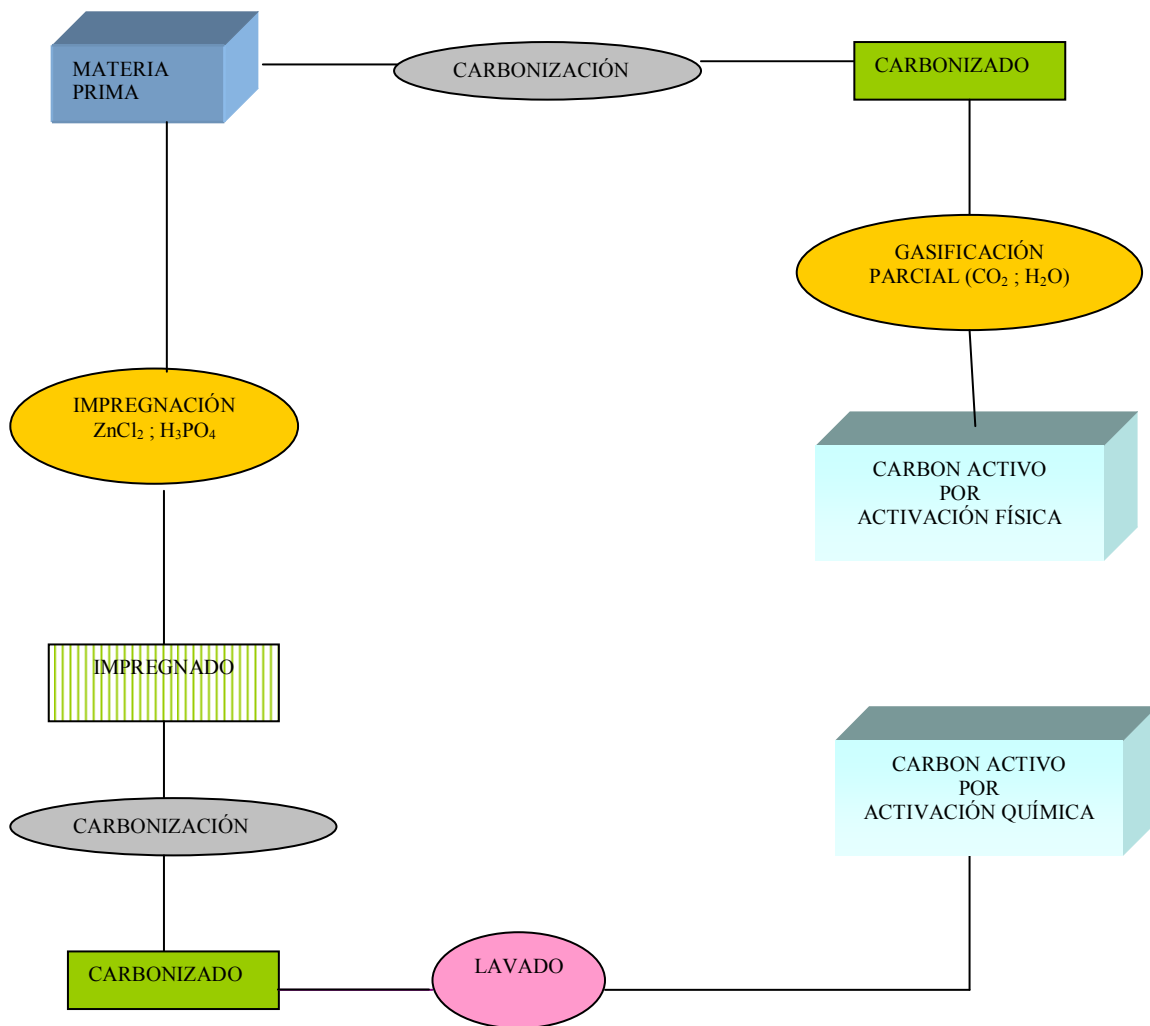


Figura 1.3. Esquema de la producción de carbón activo por activación química y física.



Los agentes activantes más comúnmente utilizados son el  $\text{ZnCl}_2$  y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , aunque últimamente aumentan los estudios con  $\text{KOH}$ ,<sup>39-41</sup> los cuales, una vez completado el proceso de activación, se eliminan por lavado, dejando libre la estructura porosa del carbón.

Para los procesos que utilizan  $\text{ZnCl}_2$  como agente activante, la temperatura óptima está en torno a 450-550 °C,<sup>6,42</sup> sensiblemente menor que la utilizada en los procesos de activación física. En el caso del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la temperatura de operación se sitúa en valores comprendidos entre 350 y 500 °C, obteniéndose productos de características similares a los activados con  $\text{ZnCl}_2$ . Aunque el mecanismo de activación difiere para cada agente activante, la característica común de estas sustancias es su acción deshidratante que orienta la descomposición pirolítica hacia una menor formación de alquitranes<sup>43</sup> y aumenta el rendimiento en sólido.<sup>44,45</sup> En general, la acción de estos reactivos promueve el entrecruzamiento, lo que favorece la formación de una estructura tridimensional rígida. Al ser menor la producción de volátiles y, particularmente, de compuestos de carbono, el rendimiento en sólido es mayor y la contracción de la matriz sólida resultante menos significativa.

En la llamada **activación física** el producto de carbonización desarrolla una estructura porosa con elevada superficie interna, como consecuencia de una gasificación parcial en presencia de agentes oxidantes gaseosos, tales como, vapor de agua,  $\text{CO}_2$ , aire o una mezcla de ellos.<sup>34,46-48</sup>

Dentro de los procesos de producción de carbón activo por activación física, merecen especial interés los que usan como agente activante vapor de agua,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Las condiciones de operación (tiempo de residencia y temperatura de activación fundamentalmente) son distintas, según el agente oxidante que se utilice, dada la diferente reactividad de cada uno. Así mismo el desarrollo de la porosidad y superficie de un carbón depende del agente activante utilizado.

### 1.2.2 Aplicaciones.

La importancia del carbón activo estriba en sus numerosas e interesantes aplicaciones, que afectan a industrias tan diversas como la alimentaria, farmacéutica, química, nuclear, petrolífera, de tratamiento de aguas de consumo y depuración de efluentes industriales y domésticos, tratamiento de aire y de gases y un largo etcétera.

En la industria alimentaria, química y farmacéutica, se consume aproximadamente el 40% de la producción mundial de carbón activo. Entre las aplicaciones más importantes del carbón activo dentro de estos sectores cabe destacar:

- ❖ Decoloración en la fabricación de azúcares (jarabe de caña y de maíz etc.).
- ❖ Purificación de antibióticos, vitaminas y otros productos farmacéuticos.
- ❖ Mejora de propiedades organolépticas, color, sabor y olor de bebidas y aceites comestibles.

En todos los casos anteriores, así como en otras aplicaciones más específicas, el proceso de adsorción/desorción tiene lugar en fase líquida y suele usarse tanto carbón activo granular como en polvo; el primero presenta la posibilidad de una regeneración relativamente fácil, mientras que el segundo, por lo general, se desecha una vez usado.

En las aplicaciones en fase gas se usa principalmente carbón activo granular, aunque también se está empezando a utilizar en polvo (especialmente en la eliminación de dioxinas y mercurio de los gases efluentes de las plantas de incineración), debido a la mejora que se produce en cuanto al contacto gas/sólido. Algunos ejemplos destacables de aplicaciones en fase gas son:

- ❖ Recuperación de disolventes reactivos y coproductos (ej. Monómeros de estireno y cloruro de vinilo)
- ❖ Separación de componentes gaseosos. Máscaras de gas (para uso industrial y militar).

- ❖ Separación de Xe/Kr en plantas nucleares.
- ❖ Almacenamiento y transporte de gases combustibles como, metano o hidrógeno, como aplicación emergente.

Aunque el empleo de carbón activo en procesos catalíticos representa un consumo inferior al 5%, centrado, además, en procesos muy específicos (desulfurización, demercurización etc.), no deben descartarse para un futuro a corto/medio plazo algunas aplicaciones industriales de elevado consumo potencial (eliminación de  $\text{NO}_x$ <sup>49-53</sup> y  $\text{SO}_2$ <sup>54-57</sup>) dado el significativo incremento de las actividades de investigación en estos campos, alentadas por las características fisicoquímicas y superficiales de los carbones activos.

Entre las propiedades fundamentales de los carbones activos, que hacen de ellos interesantes soportes para catalizadores, cabe destacar la posibilidad de conocer con precisión las propiedades físicas de la superficie del soporte (distribución de tamaño de poros y área superficial) y la relativa facilidad con que pueden modificarse las propiedades químicas de la superficie del mismo, con el consiguiente efecto sobre la naturaleza de la interacción fase activa/soporte.

### **1.3 Contaminación atmosférica.**

La contaminación atmosférica constituye hoy en día uno de los principales problemas medioambientales, pudiendo definirse como la presencia en la atmósfera de una o más sustancias o sus combinaciones, en cantidades tales y con tal duración, que puedan afectar a la vida humana de animales y plantas; sin embargo, como ya se ha comentado al principio de este capítulo, este fenómeno no es un problema de la Edad Moderna, pues ya en el siglo XIII el Rey Eduardo I de Inglaterra trató de despejar los cielos llenos de humo sobre Londres medieval al prohibir el uso del “*carbón marítimo*”.

En estos tiempos tanto las economías domésticas como las empresas públicas y privadas necesitan ahorrar tanta energía como sea posible, así como limpiar el medio ambiente, como consecuencia de esto se está produciendo una participación cada vez mayor de las energías renovables, tales como solar, eólica, mareomotriz y geotérmica, en el sistema energético mundial, basado principalmente en las energías convencionales. Lo que ocurre es que, desafortunadamente, la cantidad media de energía renovable disponible, explotable con viabilidad económica, es insuficiente para satisfacer el crecimiento de la demanda, por lo que aún queda mucho tiempo en el que se dependerá de las fuentes de energía fósiles y por ello es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan su uso de un modo más eficiente y más limpio, para evitar así la producción de sustancias indeseables, como:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, COV (compuestos orgánicos volátiles), partículas en suspensión y cenizas. Todos estos contaminantes atmosféricos han dado lugar a problemas ambientales de gran repercusión social tales como la lluvia ácida, la reducción de la capa de ozono, formación del smog fotoquímico y el efecto invernadero:

- ❖ La lluvia ácida se debe principalmente a las emisiones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  que una vez en la atmósfera se transforman produciendo  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que se depositan más tarde sobre la superficie terrestre. Esto puede tener un efecto devastador sobre la vida, así por ejemplo la reproducción de muchos peces se detiene a  $\text{pH} < 5.5$ . También se puede producir una lixiviación de los componentes del suelo, pudiendo llegar a una pérdida de productividad en las cosechas y los bosques. Se considera que una tercera parte de la acidez de estas lluvias es debida a los  $\text{NO}_x$ , mientras los dos tercios restantes se deben al  $\text{SO}_2$ . Dado que no es posible alterar los resultados de la lluvia ácida una vez que haya tenido lugar en una determinada región, la única solución es el control de las emisiones.
- ❖ Reducción de la capa de ozono: el ozono presente en la estratosfera absorbe la radiación ultravioleta y la infrarroja. Actualmente se está reduciendo esta capa debido principalmente a los CFC<sub>s</sub> y emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$ , lo que produce un aumento del nivel de

peligrosidad por la radiación ultravioleta, aumentando la posibilidad de cáncer de piel entre otros efectos. El  $N_2O$ , procedente de los procesos de nitrificación-desnitrificación, asciende a la estratosfera donde reacciona con átomos de oxígeno para producir el  $NO$ , siendo éste el iniciador del ciclo que da lugar a la eliminación de ozono.

- ❖ Formación del smog-fotoquímico: consiste en una mezcla compleja de productos que se forman a partir de la interacción de la luz solar con dos compuestos principales de escape de los automóviles:  $NO$  e hidrocarburos quemados dando lugar a la formación de nieblas altamente oxidantes.
- ❖ Efecto invernadero: este fenómeno es también conocido como calentamiento global, donde influyen:  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CFC_s$ , halógenos,  $N_2O$ , ozono y peroxiacetilnitrato. Estos gases atrapan el calor irradiado desde la superficie terrestre lo que hace que aumente la temperatura de ésta. El pasado siglo aumentó la temperatura de la superficie de la tierra  $0.6\text{ }^\circ C$  y como consecuencia de esto se produjo un aumento del nivel del mar de 20 cm aproximadamente. Mediante la adopción de medidas el incremento de este calentamiento global podría disminuirse de  $5\text{ }^\circ C$  a  $2\text{ }^\circ C$  entre los años 2000 y 2100.

De todos estos contaminantes ambientales los  $NO_x$  y el  $SO_2$  van a ser los más importantes en la atmósfera terrestre y en especial en las áreas más densamente pobladas o industriales ya que además de producir los fenómenos anteriormente citados, poseen por sí mismos toxicidad propia.

A medida que se avanza en el siglo XXI aumenta la sensibilización sobre todos estos problemas ambientales, ya que son muchas las actividades que continuamente degradan el medio ambiente. El uso de la tecnología para resolver estos problemas ambientales es cada vez mayor, estando encaminadas, por lo general, hacia dos aspectos diferentes y fundamentales, como son el desarrollo sostenible y la Tecnología preventiva.

La puesta en práctica de cualquier Política Ambiental requiere la participación de una serie de instrumentos jurídicos, administrativos, sociales, económicos y técnicos que deben ser coordinados convenientemente para alcanzar los objetivos deseados.

Así en los últimos años se está produciendo un enorme crecimiento tanto en la puesta a punto de los equipos e instalaciones correctoras, como el desarrollo de tecnologías alternativas respetuosas con el medio ambiente y la utilización de materias primas que eviten la generación de residuos tóxicos y peligrosos.

La normativa que controla las emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> procedente de instalaciones de combustión viene dada por la **Directiva 2001/80/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo del 23 de octubre del 2001 sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión. Para ello, propone la fijación de techos nacionales de emisión, tomando como referencia los años 2010 y 2020, y procediendo a revisiones sucesivas. Esta directiva modifica la anterior directiva vigente desde hace 11 años para hacer más rigurosa las restricciones comunitarias en materia de contaminación atmosférica, habida cuenta los procesos técnicos que se han realizado en este sector. En el caso concreto de España, la implantación de esta Directiva ha sufrido un importante retraso, motivado entre otros aspectos por el incremento de la demanda de electricidad en los últimos años. Ha sido con casi dos años de retraso, cuando se ha incorporado a la legislación española mediante la Directiva 2001/80/CE a través del Real Decreto 430/2004, donde se fijan determinados límites de emisión de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y partículas procedentes de las G.I.C (grandes instalaciones de combustión) consideradas de nueva construcción, o sea, aquellas con autorización inicial de construcción o, en su defecto, autorización inicial de explotación concedida antes del 1 de julio de 1987. Por otro lado, para las instalaciones existentes se establece la implantación de un programa tendente a la progresiva reducción de las emisiones anuales totales con el objetivo de cumplir con los topes de emisión y los porcentajes globales de reducción de emisiones establecidos. Para garantizar de forma eficaz

el cumplimiento de los objetivos medioambientales de dicho protocolo, se ha establecido un límite nacional para cada Estado miembro, en relación con las emisiones de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NOx), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH<sub>3</sub>). En la Figura 1.4 se muestran los valores esperados en kilotoneladas de NOx para algunos de los países europeos para el año 2010

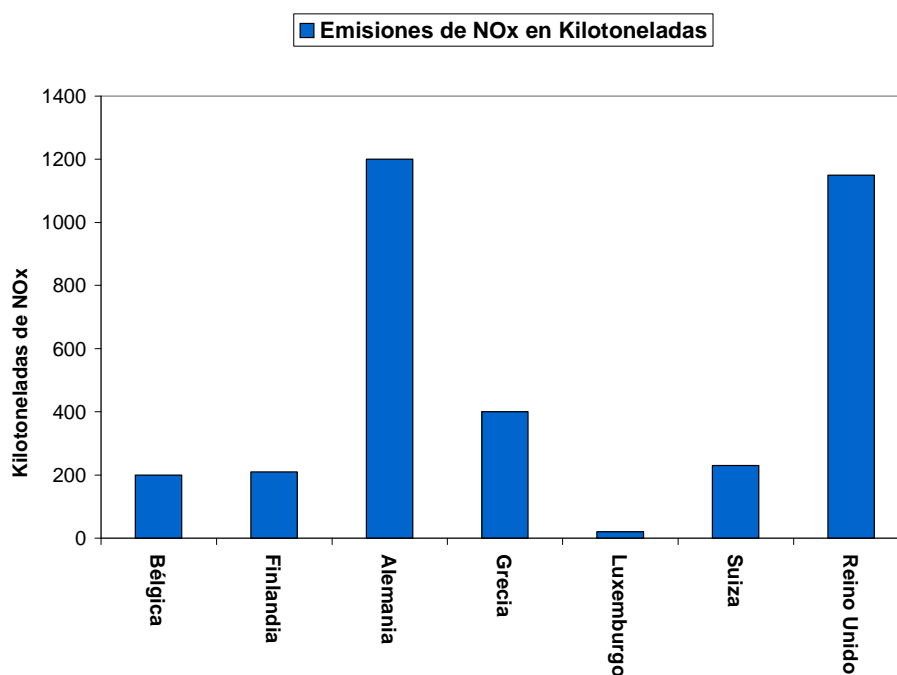


Figura 1.4. Emisiones de NOx esperadas para el año 2010.

Tal y como se cita textualmente en el Real Decreto, su objetivo es "regular las emisiones a la atmósfera de dióxido de azufre, de óxidos de nitrógeno y de partículas procedentes de grandes instalaciones de combustión, así como ciertas condiciones para el control de las emisiones a la atmósfera de las refinerías de petróleo". En general, será de aplicación a aquellas instalaciones

de combustión cuya potencia térmica nominal sea igual o superior a 50 MW, independientemente del combustible empleado (en la Tabla 1.1 se muestra las grandes diferencias existentes en las emisiones de los efluentes entre los diferentes combustibles usados); quedando excluidas las instalaciones en las cuales se utilicen los productos de combustión para el calentamiento directo, el secado o cualquier otro tratamiento de objetos o materiales, las instalaciones de post-combustión, los dispositivos de regeneración de los catalizadores de craqueo catalítico, los dispositivos de conversión del sulfuro de hidrógeno en azufre, los reactores utilizados en la industria química, las baterías de hornos de coque, los recuperadores de calor de altos hornos, los dispositivos técnicos utilizados en la propulsión de vehículos, buques o aeronaves y las turbinas de gas utilizadas en plataformas marinas.

Tabla 1.1. Concentraciones típicas y rangos de emisiones de los efluentes gaseosos de una planta de combustión.<sup>58</sup>

	<b>Gas natural</b>	<b>Fuel óleo</b>	<b>Carbón</b>
<b>NO<sub>x</sub> (ppm)</b>	25-160	100-600	150-1000
<b>SO<sub>x</sub> (ppm)</b>	<0.5-20	200-2000	200-2000
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	5-12	12-14	10-15
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	3-18	2-5	3-5
<b>H<sub>2</sub>O (%)</b>	8-19	9-12	7-10

### 1.3.1 Los óxidos de nitrógeno.

Los óxidos de nitrógeno contribuyen en gran medida a la contaminación atmosférica, el estudio de sus orígenes y de los mecanismos de formación puede ser de interés para el establecimiento de medidas correctoras y reductoras. El peligro de los NO<sub>x</sub> radica en la posibilidad de ser transportados a grandes distancias desde el foco emisor y a su capacidad para sufrir procesos de transformación en la atmósfera, generando compuestos de mayor toxicidad o peligro.



Bajo el término general de "óxidos de nitrógeno" se engloban desde un punto de vista formal los siguientes compuestos: **NO** (monóxido de nitrógeno), **NO<sub>2</sub>** (dióxido de nitrógeno), **N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** (peróxido de nitrógeno), **N<sub>2</sub>O** (óxido nitroso), **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (sesquióxido de nitrógeno), **N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** (pentóxido de nitrógeno) y **NO<sub>3</sub>** (trióxido de nitrógeno). Sin embargo dicho término se aplica solamente al NO y NO<sub>2</sub> por su presencia mayoritaria y facilidad de transformación mutua en presencia del oxígeno del aire.

El monóxido de nitrógeno (NO) es un gas incoloro, inodoro y tóxico y su concentración ambiental por lo general es menor de 0.5 ppm. Aunque tiene una toxicidad biológica en términos de salud humana insignificante, es un precursor de la formación de NO<sub>2</sub> y es también un compuesto activo en la formación del neblumo fotoquímico, por lo tanto va a iniciar reacciones que producen mayores contaminantes.<sup>59</sup>

El dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) es un gas pardo rojizo, olor asfixiante e igualmente tóxico y visible cuando está presente en suficiente cantidad. Así, una concentración de 1 ppm de NO<sub>2</sub> es probable que fuese detectado a simple vista. Aunque no es un contaminante primario en el sentido de que podría afectar de forma directa a la salud humana, a menos que se encuentre a concentraciones muy elevadas, puede reaccionar con la humedad presente en la atmósfera para formar ácido nítrico, dando lugar a la lluvia ácida. También absorbe la luz visible y a una concentración de 0.25 ppm causa una notable pérdida de visibilidad.

Las fuentes de emisión de los NO<sub>x</sub> pueden ser:

- ❖ De *origen natural*; procedentes de la actividad biológica de la Tierra, pueden producirse mediante la acción de las bacterias en el suelo, rayos luminosos, volcanes e incendios forestales.

- ❖ De *origen artificial*, formado mediante procesos de combustión, en fuentes fijas estacionarias (centrales térmicas) ó móviles (vehículos automóbiles) además de algunos procesos químicos como las plantas de fabricación de ácido nítrico y adípico.

Las principales fuentes de emisión de óxidos de nitrógeno son, como indica la Figura 1.5, los procesos de combustión para la producción de energía mediante combustibles fósiles y las plantas de combustión industrial, seguido del transporte por carretera.

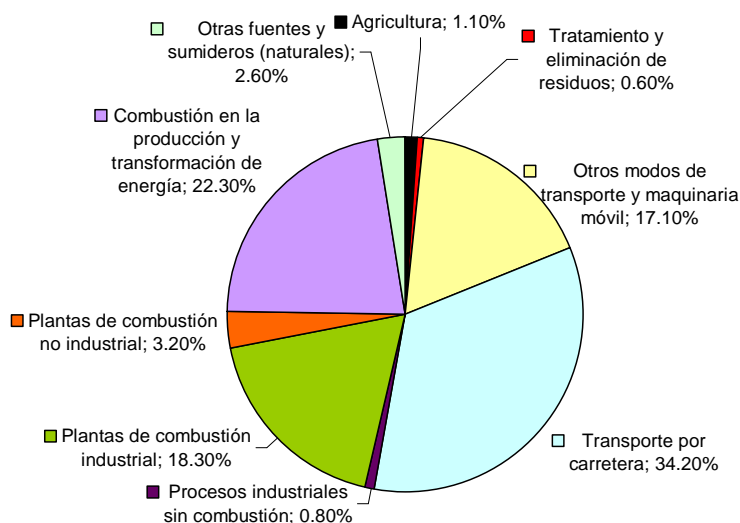


Figura 1.5. Contribución al total de emisiones de NOx de las distintas fuentes (%), 2004). Adaptado de OSE 2006.<sup>60</sup>

El registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes<sup>62</sup> data las emisiones de NOx (en forma de NO<sub>2</sub>), en España, para 2005, en 429000 Tm, de los que un 14.6% es producido en Andalucía. Actualmente se espera que las emisiones de NOx se vayan reduciendo gradualmente, aunque la

---

<sup>62</sup>EPER España. Registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes.

tendencia es a la inversa, ya que en 1990 las emisiones totales de NO<sub>x</sub> fueron 1261 kt/a, creciendo hasta alcanzar en 2004 un aumento del 24.9% con respecto a este año, mientras que el objetivo establecido para 2010 es de 847 kt.<sup>60</sup> Para alcanzar el objetivo establecido, las emisiones deben disminuir con respecto a 1990 un 39%. Esta situación contrasta con la existente en la Unión Europea, donde las emisiones de óxidos de nitrógeno se han reducido en un 30%.

### **Mecanismos de formación de los NO<sub>x</sub>.**

Entre el 90 y 95% de los NO<sub>x</sub> producidos en los procesos de combustión aparecen en forma de NO ya que aunque la descomposición de éste a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, como su reacción con O<sub>2</sub> para dar NO<sub>2</sub> no tienen limitación termodinámica, sí van a estar limitados cinéticamente.<sup>61,62</sup> Por lo tanto este NO formado en los gases de combustión a altas temperaturas va a ser arrastrado a la atmósfera.

La formación de NO puede tener lugar a partir de diferentes mecanismos como los que se menciona a continuación:

El **NO<sub>fuel</sub>** se forma como consecuencia del nitrógeno químicamente enlazado en los hidrocarburos de los combustibles. Suele producirse en la llama de los quemadores o donde existan altas concentraciones de oxígeno, y en la producción del mismo intervienen factores como el tiempo de residencia de la mezcla y la temperatura del proceso.

El **NO<sub>térmico</sub>** se obtiene mediante la reacción entre el nitrógeno y oxígeno siguiendo el mecanismo establecido por Zeldovich en 1946.<sup>63</sup> Este NO producido no depende de la naturaleza del combustible sino de la cantidad de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en los productos de combustión y del calor de combustión.<sup>64</sup>

Esta es la vía por la que más NO se forma y debe darse a temperaturas alrededor de 1500 °C. Los factores que afectan a la formación del mismo son: la concentración de oxígeno existente, el

tiempo de residencia, la disociación del  $O_2$  y la temperatura. Se genera también en los motores de combustión interna, debido a las altas temperaturas alcanzadas en estos.

El **NO** instantáneo o *prompt* se forma por la descomposición de  $N_2$  y la adición de radicales de hidrocarburos, dando compuestos tipo cianuros. La combustión es radicalaria, se da a altas temperaturas produciendo radicales de nitrógeno.<sup>66</sup>

Por su parte la formación de **NO<sub>2</sub>** se produce por oxidación directa del monóxido de nitrógeno, lo cual transcurre lentamente en condiciones atmosféricas. Aproximadamente el 5% del NO que sale de una fuente estacionaria de combustión ya ha sido convertida a **NO<sub>2</sub>** antes de salir de la chimenea.

#### **Métodos de eliminación de los NO<sub>x</sub>.**

La reducción de las emisiones antropogénicas de los óxidos de nitrógeno a la atmósfera puede realizarse mediante la adopción de "*medidas primarias o internas*" basadas en evitar o reducir su formación, o bien "*medidas secundarias*" basadas en la retención de los **NO<sub>x</sub>** formados o en su transformación en compuestos o elementos inocuos.

Entre las *medidas primarias* destacan la modificación del combustible mediante una hidrodensnitrógenación (HDN) y el control de la combustión.

La **hidrodensnitrógenación** consiste en eliminar el nitrógeno del combustible mediante hidrógeno. Para ello una fracción de crudo se pone en contacto con el hidrógeno en presencia de un catalizador a unas presiones entre 50 y 200 bar y temperaturas de 300 y 700 K. Los catalizadores utilizados generalmente son de Cu, Fe o Pd.

La dificultad de estas reacciones está en que la reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular del hidrocarburo y depende de si es alifático o aromático, lo que hace que este método

no sea adecuado cuando se trata con fracciones de alto peso molecular. Este desarrollo tecnológico solamente se ha llevado a cabo a escala experimental. Aunque este tratamiento tiene una importancia relativa a nivel práctico, ya que la proporción de  $\text{NO}_{\text{fuel}}$  es considerablemente menor que la de  $\text{NO}_{\text{térmico}}$ .<sup>66,67</sup>

En relación al **control de la combustión** cabe mencionar que los factores que controlan la formación de los  $\text{NO}_x$  incluyen:

- ❖ la relación aire/combustible; aumentando el porcentaje de  $\text{NO}_x$  a medida que aumenta el porcentaje de aire en exceso.
- ❖ la temperatura del aire de combustión; aumentando las emisiones de  $\text{NO}_x$  a medida que aumenta la temperatura de la llama.
- ❖ el grado de enfriamiento de la zona de combustión; así un enfriamiento de la zona de llama primaria provocará un descenso en las emisiones de  $\text{NO}_x$ .
- ❖ la configuración del quemador del horno; un quemador tipo ciclónico y de turbulencia elevada da lugar a altas concentraciones de  $\text{NO}_x$ , en cambio la alimentación tangencial produce reducciones de los  $\text{NO}_x$  de un 50 a un 60% sobre las técnicas de alimentación convencionales.

La consideración de estos factores básicos de diseño lleva a dos medidas primarias de control de las emisiones de  $\text{NO}_x$ .<sup>68</sup>

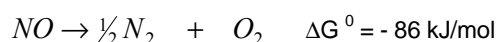
- ❖ Recirculación de los gases de combustión: parte de los gases de combustión fríos se reinyectan a la zona de combustión, este gas adicional actúa como un sumidero térmico y reduce la temperatura de combustión global, además se reduce la concentración de oxígeno. Ambos efectos favorecen una reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$ .
- ❖ Combustión en dos etapas o casi estequiométrica: el combustible y el aire se introducen en el quemador en condiciones casi estequiométricas. Debido a la combustión

incompleta y quizás al aumento simultáneo de la transferencia de calor radiante, la temperatura del gas se mantiene baja en esta primera etapa de la combustión, disminuyendo así la formación de NO<sub>x</sub>. En la segunda etapa se completa la combustión consumiendo CO e hidrocarburos remanentes de la primera etapa.

La reducción alcanzada mediante estas medidas primarias no pasan del 40%,<sup>69</sup> no cumpliéndose la legislación y siendo necesario, por lo tanto, el uso de medidas secundarias.

Entre las *medidas secundarias* de reducción de NO<sub>x</sub> caben ser citadas la descomposición catalítica, la reducción catalítica y la adsorción como las más representativas.

La **descomposición catalítica** consiste en la descomposición directa de NO<sub>x</sub> en los compuestos básicos del aire, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, de acuerdo con la siguiente reacción:



esta reacción posee una elevada energía de activación de 335 kJ/mol<sup>70</sup> lo que hace que tenga limitaciones cinéticas. Además, la energía del enlace N-O es de 2.5 kJ/mol, por lo que se requiere el uso de un catalizador para disminuir esa energía de activación y debilitar dicho enlace, facilitando así su descomposición.

Se dispone de numerosos datos para una gran variedad de catalizadores que, hasta el momento, indican que la reacción de descomposición es muy lenta. No se ha encontrado ningún catalizador que proporcione suficiente actividad a temperaturas razonables. Se están estudiando materiales muy diversos,<sup>71</sup> entre ellos destaca la zeolita ZSM-5 intercambiada con Cu que es activa para la descomposición directa de NO pero no lo suficiente como para ser utilizada industrialmente.

La **reducción catalítica** consiste en la reacción de NO con otro compuesto que lo reduzca a nitrógeno molecular. Es necesario considerar dos tipos de reducción: *selectiva* y *no selectiva*.

- ❖ En la reducción selectiva el reactivo añadido reduce preferentemente al NO<sub>x</sub>, mediante NH<sub>3</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S como gas reactivo y un catalizador adecuado.<sup>72,73</sup>
- ❖ En la reducción no selectiva se debe consumir primero el exceso de O<sub>2</sub>, posteriormente se introduce NH<sub>3</sub> o urea en la zona de combustión, donde reacciona con el NO<sub>x</sub>, dando lugar a una reducción de las emisiones entre un 20 y un 50%.<sup>74</sup> Con esta técnica los costes dependen prácticamente del reactivo usado.

Actualmente la técnica de Reducción Catalítica Selectiva (RSC) con amoníaco, en presencia de oxígeno y con un catalizador, es la técnica más utilizada para el cumplimiento de las legislaciones existentes. El NH<sub>3</sub> se introduce a la corriente justo antes del lecho fijo catalítico, obteniendo eficiencias de hasta el 90%. El problema de esta técnica es que en el caso de combustibles con un alto contenido de azufre, durante la combustión también se va a producir SO<sub>2</sub> que puede ser catalíticamente oxidado a SO<sub>3</sub>, y éste puede reaccionar con el agua y el amoníaco no reaccionado, produciendo ácido sulfúrico o sulfato amónico, que se puede depositar y acumular sobre el catalizador, dando lugar a su desactivación, si la temperatura no es lo suficientemente alta; el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, además, puede provocar problemas de corrosión.<sup>75,76</sup> Además también presenta desventajas no resueltas, como altos costes de inmovilizado y operación, así como movimiento y almacenamiento de grandes volúmenes de NH<sub>3</sub>, que origina potenciales riesgos medioambientales.

Comercialmente sólo se han aplicados dos sistemas catalíticos. Shell ha comercializado un proceso basado en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado en titania/sílice, mientras que la compañía DMT ha desarrollado un proceso basado en un carbón activado preparado a partir de carbón bituminoso.

La tendencia actual es la investigación del uso de precursores baratos para la producción de catalizadores zeolíticos,<sup>77</sup> carbonosos o soportes carbonosos que pueden doparse con metales de transición procedentes de residuos.<sup>78,79</sup>

La **adsorción** se basa en el uso materiales como carbones activos,<sup>80-90</sup> zeolitas,<sup>91-94</sup> peroskitas,<sup>95</sup> espinelas,<sup>96,97</sup> heteropoliácidos,<sup>98</sup> óxidos alcalinos,<sup>99</sup> óxidos de metales de transición,<sup>100,101</sup> óxidos de metales raros,<sup>102-104</sup> etc., para adsorber sobre los mismos, las emisiones de los óxidos de nitrógeno.

### 1.3.2 El dióxido de azufre.

El dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, y el trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>, son los óxidos de azufre presentes en la atmósfera en cantidades importantes. El dióxido de azufre es un gas incoloro, no inflamable y no explosivo que produce una sensación gustatoria a concentraciones de 0,3 a 1 ppm en el aire. A concentraciones superiores a 3 ppm, el gas tiene un color ocre y es irritante.

El SO<sub>2</sub> se produce principalmente en los sistemas de combustión en los que el combustible empleado contiene azufre. Todos los carbones y petróleos naturales, principales combustibles en la industria actual, contienen un porcentaje de azufre que oscila entre el 0,1 y más del 5%. Considerando que dichos combustibles son los más ampliamente utilizados en la industria energética, podemos concluir que son las centrales térmicas las máximas productoras de SO<sub>2</sub>, seguidas del transporte y otras actividades industriales. Como puede observarse en la Figura 1.6, la evolución de las emisiones de SO<sub>2</sub> varía para las diferentes regiones del mundo. Mientras que las emisiones en Estados Unidos y Europa se han ido reduciendo en las últimas décadas, la tendencia de los países asiáticos, en desarrollo, es justo la contraria, llegando incluso a superar significativamente en algunas previsiones las emisiones conjuntas de Estados Unidos y Europa.<sup>105</sup>

Datos de la E.E.A (European Environment Agency) de 2004<sup>69</sup> indican que los países con mayores emisiones de dióxido de azufre en la EU-25 son Chipre, Grecia y España debido al uso



de carbón y lignito con alto contenidos en azufre, en los procesos industriales de combustión, esencialmente para la generación de energía. El registro estatal de emisiones y fuentes contaminantes de España cifra las emisiones de SO<sub>2</sub>, en 2005 en 850000 toneladas, de las cuales un 10.2% se generan en Andalucía.

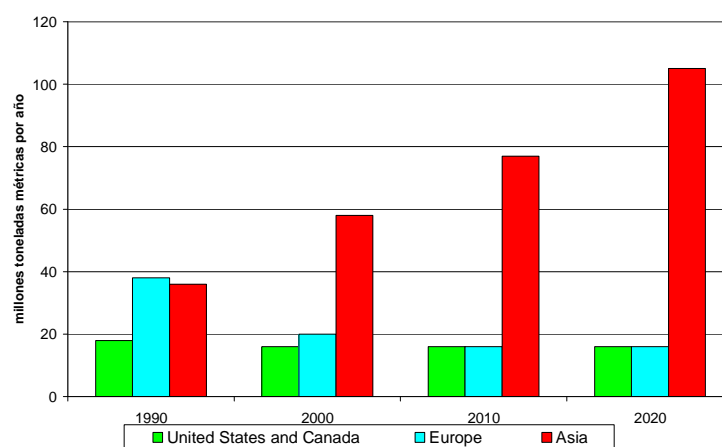
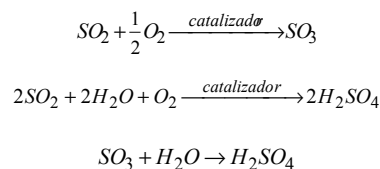


Figura 1.6. Emisiones SO<sub>2</sub> en Europa, Estados Unidos/Canadá y Asia.<sup>[3]</sup>

La formación del dióxido de azufre durante la combustión de combustibles fósiles, a partir del azufre presente, es una reacción altamente exotérmica y, además de SO<sub>2</sub>, se forma una pequeña cantidad de trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>. Un factor importante a tener en cuenta es la capacidad que tiene el SO<sub>2</sub> gaseoso para reaccionar, ya sea fotoquímica o catalíticamente, con otros contaminantes atmosféricos, formando trióxido de azufre, ácido sulfúrico y diversas sales del ácido sulfúrico. Las reacciones que tienen lugar son:

<sup>[3]</sup> [www.wri.org](http://www.wri.org): World Resources Institute Homepage.



Estas dos reacciones que ocurren en la atmósfera tienen lugar cuando predomina un alto contenido de humedad. La primera de ellas se trata de una reacción de oxidación y tiene lugar rápidamente en presencia de sales metálicas, tales como sulfatos y cloruros de hierro y manganeso, que actúan como catalizadores. Las diminutas gotas de ácido sulfúrico que se forman, además de ser altamente corrosivas, tienden a reducir la visibilidad y son las causantes, junto con los óxidos de nitrógeno, del fenómeno de lluvia ácida, previamente comentado.

Muchas sustancias presentes en la atmósfera, especialmente partículas y óxidos de nitrógeno, actúan como catalizadores en la reacción anterior. Algunos óxidos metálicos oxidan el dióxido de azufre directamente a sulfatos, y estos sulfatos en forma de aerosol constituyen un riesgo para la salud humana.

Existen varios métodos o alternativas posibles que se podrán utilizar para reducir las emisiones de dióxido de azufre, *medidas primarias*. La forma de actuar de estos métodos es bien controlando el contenido de azufre de los combustibles empleados para así conseguir que los gases de la combustión tengan un bajo contenido en  $SO_2$ , o bien controlando los gases de combustión, reduciendo en ellos la cantidad de contaminante, *medidas secundarias*.

Entre las medidas primarias destaca el uso de combustibles de bajo contenido en azufre y la desulfuración de los combustibles, para evitar la formación de los óxidos de azufre.

Entre los combustibles que se pueden emplear con una menor cantidad en azufre se encuentran: el gas natural, el gas licuado natural (GLN), los petróleos naturales o desulfurados y el carbón con bajo contenido en azufre.<sup>106</sup>

El uso de estos combustibles implica un aumento de los costes de transporte (en muchos casos es necesario importarlos de mercados extranjeros); un aumento de los costes de extracción, (la explotación del carbón con bajo contenido en azufre resulta costosa); y la necesidad de realizar en algunos casos cambios en instalaciones existentes para adecuarlas a estos nuevos combustibles.

La desulfuración del carbón y del petróleo consiste en el uso de las técnicas apropiadas para la reducción del azufre, en el combustible, hasta que se encuentre en una baja concentración.

En el caso del carbón, el azufre está presente bajo dos formas principales, orgánicas e inorgánicas. El compuesto inorgánico, conocido como pirita de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) está presente como partículas discretas y, por tanto, se puede eliminar fácilmente con un lavado por gravedad. El azufre en la forma orgánica está químicamente enlazado con el carbón, con lo que se requieren procesos químicos más complicados y costosos para su eliminación como, por ejemplo, la gasificación del carbón o su conversión a un aceite o un material sólido sintético.<sup>66,106,107</sup>

Para desulfurar el petróleo existen una serie de técnicas disponibles comercialmente que resultan costosas pero sin ningún tipo de impedimento tecnológico.

Al contrario que para el NO, las emisiones de  $\text{SO}_2$  no se ven afectadas por un mejor diseño del quemador o de las condiciones de operación.<sup>66</sup> Así, los procesos de desulfuración de los gases procedentes de la combustión (medidas secundarias) pueden agruparse de acuerdo a dos clasificaciones: desechable o regenerativo, y húmedo o seco. Los primeros son aquellos en los cuales se forma un producto sólido residual y continuamente es necesario añadir nuevos reactivos químicos; en los regenerativos continuamente se pueden regenerar los agentes de

desulfuración en un sistema de circuito cerrado. Los procesos húmedos o secos se diferencian simplemente en el hecho de que el agente depurador esté contenido o no en una solución.

En la Tabla 1.2 aparece una relación de los principales procesos para la eliminación del  $\text{SO}_2$  de los gases de la chimenea.<sup>106,108-112</sup> Como el  $\text{SO}_2$  es un gas ácido, casi todos los procesos de depuración utilizan una solución acuosa o una lechada de un material alcalino.

La depuración con caliza seca en los lechos fluidizados elimina más del 90% de los óxidos de azufre, además debido a las temperaturas relativamente bajas en el lecho fluidizado, se consiguen reducir también las emisiones de óxido de nitrógeno. El principal inconveniente es que el proceso requiere una relación en masa de caliza a carbón de cerca de 1/4, por tanto, la cantidad del producto residual sólido es grande.

La depuración por cal y caliza presenta unas eficacias de eliminación que varían de 50 al 90% para contenidos de azufre en el carbón de 0,3 a 5%. Con el inconveniente de la formación de costras, corrosión y erosión, así, los residuos sólidos obtenidos requieren una considerable área para su disposición.

La depuración por el óxido de magnesio alcanza un 90% de eficiencia de eliminación del  $\text{SO}_2$ , y la corriente gaseosa con un 10-15% de  $\text{SO}_2$  puede ser aprovechada para la obtención de ácido sulfúrico o azufre elemental. Es posible la regeneración del  $\text{MgO}$ . La formación de costras y la erosión se podían considerar como despreciables. Su principal inconveniente es que se requerirá calor para calcinar, además del ya requerido para elevar la temperatura de los gases de la combustión a fin de que adquieran el impulso ascendente adecuado para la chimenea.

La eficacia del proceso en la eliminación del  $\text{SO}_2$  es del 90% para la depuración mediante un solo álcali, obteniéndose una corriente de  $\text{SO}_2$ , con una concentración aproximada de un 90%, que puede ser usada en la producción de azufre elemental. Al igual que en los métodos anteriores, los gases tratados deben ser recalentados y se forma un producto secundario indeseable: sulfato

de sodio. Debido a que la regeneración del álcali empleado no es completa, es necesario agregar más cantidad nueva del mismo y éste es caro.

La depuración por doble álcali es un método regenerativo. El residuo sólido final de sulfito/sulfato de calcio pasa a un filtro rotatorio para su secado final y este producto resulta apropiado para terraplenes. El problema es que la eficacia de eliminación del dióxido de azufre se reduce con respecto al método de un solo álcali, siendo ahora del 70-75% y que los gases tratados deben ser recalentados.

La eliminación del  $\text{SO}_2$  mediante carbón activo se engloba dentro de los procesos clasificados en postcombustión, en los últimos años se está implantando el desarrollo de materiales de alta superficie, empleándose como adsorbentes o catalizadores. En el primer caso, la utilización de carbón activado surge como una nueva alternativa frente a la elevada generación de productos sin posibilidad de reutilización, y la aplicación de la catálisis presenta la ventaja de la obtención de subproductos que pueden ser empleados como materia prima en otros procesos industriales. En la oxidación del  $\text{SO}_2$ , la obtención de un subproducto con gran salida en el mercado, como el ácido sulfúrico, atrae la atención dentro del campo de la catálisis. En la actualidad numerosos grupos de investigación están implicados en el desarrollo de procesos y materiales, basados en el carbón activo, para la eliminación del dióxido de azufre de los gases procedentes de la combustión.<sup>113-120</sup>

Básicamente la eliminación del  $\text{SO}_2$  mediante carbón activo consiste en conducir los gases de la combustión hacia unas columnas de adsorción, en cuyo interior se encuentra empaquetado el carbón activo. Al paso de la corriente, el  $\text{SO}_2$  se adsorbe sobre el carbón activo. En el caso que en el flujo de gases estén presentes  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , se produce la reacción del  $\text{SO}_2$  adsorbido con estas especies (adsorbidas o no) y se obtiene como producto final ácido sulfúrico.

Tabla 1.2. Comparación de los principales procesos para la eliminación del dióxido de azufre.

<b>Origen del proceso</b>	<b>Operaciones del proceso</b>	<b>Material activo</b>	<b>Producto principal de azufre</b>
<u>Procesos de depuración desechable</u>			
Cal o caliza	Depuración con lechada	CaO, CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>
Sodio	Solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Doble álcali	Solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , regenerada con CaO o CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ó CaO/NaOH	CaSO <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>
Cal/caliza, promovida con magnesio	Solución de MgSO <sub>3</sub> , regenerada con CaO o CaCO <sub>3</sub>	MgO/MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>3</sub> /CaSO <sub>4</sub>
<u>Procesos de depuración con regeneración</u>			
Oxido de magnesio	Lechada de Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	15% SO <sub>2</sub>
Sodio	Solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	90% SO <sub>2</sub>
Citrato	Solución de citrato de sodio	H <sub>2</sub> S	Azufre
Amoniaco	Solución de NH <sub>3</sub> , conversión a SO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	Azufre (99,9%)

Este método presenta las ventajas de que es regenerativo, pudiéndose usar el mismo carbón activo durante un elevado número de ciclos. El ácido sulfúrico ó el dióxido de azufre concentrado obtenidos tras la regeneración pueden ser aprovechados para otras aplicaciones. El carbón activo utilizado puede ser obtenido a partir de residuos sólidos de otras industrias con las consiguientes ventajas en el coste y su repercusión sobre el medio ambiente. Los residuos sólidos generados en el proceso, que supondrían problemas de almacenamiento y utilización, son nulos. Presentan una eficacia de eliminación del SO<sub>2</sub> muy alta. No se forman costras (como ocurría en las técnicas basadas en la cal y caliza). El problema es que necesita calentar los gases purificados para su expulsión a través de la chimenea para una alta eficacia.

## Bibliografía

---

- <sup>1</sup> E. Sjostrom. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Academic Press, Nueva York, 1981.
  - <sup>2</sup> W.G. Glaser, E.S. Sarkanen (Edts.). Lignin: Properties and Materials. American Chemical Society. Washington DC, 1989.
  - <sup>3</sup> E. Adler. Lignin chemistry - past, present and future. Wood Science Technology 1977, 11, 169-218.
  - <sup>4</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. Carbon 1995, 34, 43-52.
  - <sup>5</sup> J. Rodríguez-Mirasol. Estudio de la Carbonización y Activación de Lignina kraft de Eucalipto. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1991.
  - <sup>6</sup> E. González-Serrano. Estudio de la Activación Química con ZnCl<sub>2</sub> de la Lignina kraft. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 1996.
  - <sup>7</sup> E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J.J. Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. Water Research 2004, 38, 3043–3050
-

<sup>8</sup> C. Pedrero, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. Carbon molecular sieves from lignin. Carbon'99, Charleston, SC, 1999.

<sup>9</sup> C. Pedrero, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. Preparation of carbon molecular sieves by chemical vapor infiltration of lignin based microporous carbon. Carbon'01, Lexington, KEN, 2001.

<sup>10</sup> J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Kinetics of Pyrolytic Carbon Infiltration for the Preparation of Ceramic/Carbon and Carbon/Carbon Composites. Carbon 2004, 42, 1285-1290.

<sup>11</sup> M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, I.G. Loscertales. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. Advanced Materials 2007, 19, 4292-4296.

<sup>12</sup> R.J. Braddock. Handbook of citrus by-products processing technology. John Wiley and Sons, New York, 1999.

<sup>13</sup> F. Márquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. CO<sub>2</sub> and steam gasification of a grapefruit skin char. Fuel 2002, 81, 423-429.

<sup>14</sup> Our Common Future. Oxford: Oxford University Press. 1987.

<sup>15</sup> Renewed EU Sustainable Development Strategy (2006), Council of the European Union 10917/06, 26 June 2006.

<sup>16</sup> D. Mc Kee. 1981. Chemistry and physics of carbons. New York: Dekker.

<sup>17</sup> F. Rodríguez-Reinoso. Activated Carbon: Structure, characterization, preparation and applications. Marsh H, Heintz EA, Rodríguez-Reinoso F, (Eds.), Introduction to carbon technologies, Universidad de Alicante; Secretariado de Publicaciones. 1997.

<sup>18</sup> J. de D. López-González, F. Martínez-Vilchez, F. Rodríguez-Reinoso. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. Carbon 1980, 18, 413-418.

<sup>19</sup> F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. Carbon 1992, 30, 1111-1118.

<sup>20</sup> M.T. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. Steam activation of olive stone chars, development of porosity. Carbon 1994, 32, 1407-1413.



- <sup>21</sup> J.C. Gonzalez, M.T. Gonzalez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepulveda-Escribano. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon* 1995, 33, 1175-1177.
- <sup>22</sup> A. Baçaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R. Phan Tan Luu, F.J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* 2001, 39, 425-432.
- <sup>23</sup> C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, M.A. Alvarez-Merino. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 2001, 39, 1415-1420.
- <sup>24</sup> R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous Mesoporous Materials* 2006, 92, 64-70.
- <sup>25</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. High-temperature carbons from kraft lignin. *Carbon* 1996, 34, 43-52.
- <sup>26</sup> E. González Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. Development of porosity upon chemical activation of kraft lignin with ZnCl<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1997, 36, 4832-4838.
- <sup>27</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy & Fuels* 1993, 7, 133-139.
- <sup>28</sup> N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel* 1996, 75, 1701-1706.
- <sup>29</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* 1993, 31, 87-95.
- <sup>30</sup> O. Ioannidou, A. Zabaniotou. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007, 11, 1966-2005.
- <sup>31</sup> J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 2007, 85, 833-846.

- <sup>32</sup> J.S. Macedo, L. Otubo, O.P. Ferreira, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, L.S. Barreto. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous Mesoporous Materials* 2008, 107, 276-285.
- <sup>33</sup> P. Álvarez, C. Blanco, M. Granda. The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 144, 400-405.
- <sup>34</sup> M. Smisek, S. Cerny. *Active Carbon*. Elsevier, Amsterdam, 1970.
- <sup>35</sup> F. Rodríguez-Reinoso. *Physical Activation: Basis and Technology*, Ciencia y Tecnología del Carbón Activado, Universidad de Alicante, 1994.
- <sup>36</sup> A. Anmadpour, D.D. Do. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 1996, 34, 471-479.
- <sup>37</sup> M. Jagtoyen, F. Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon* 1998, 36, 1085-97.
- <sup>38</sup> F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid. *Carbon* 2004, 42, 1419-26.
- <sup>39</sup> J. Alcañiz-Monge, M.J. Illán-Gómez. Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation? *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, 318, 35-41.
- <sup>40</sup> J. Díaz-Terán, D.M. Nevskaja, J.L.G. Fierro, A.J. López-Peinado, A. Jerez. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 60, 173-181.
- <sup>41</sup> P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet. Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons. *Fuel* 1986, 65, 1447-1449.
- <sup>42</sup> F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Carbon* 1991, 29, 999-1007.
- <sup>43</sup> J.V. Ibarra, R. Moliner, J.M. Palacios. Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals. *Fuel* 1991, 70, 727-732.
- <sup>44</sup> M.R. Khan, R.G. Jenkins. Influence of K and Ca additives in combination on swelling, plastic and devolatilization properties of coal at elevated pressure. *Fuel* 1989, 68, 1336-1339.

- <sup>46</sup> V. Verheyen, M. Jagtoyen, F. Derbyshire. Activated carbons from bituminous coals, a comparison of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH activants Prep Pap -American Chemical Society., Division Fuel Chemistry 1993, 38, 400-407.
- <sup>46</sup> R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. 1988. Active carbon. New York : Marcel Dekker.
- <sup>47</sup> F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Carbon and coal gasification. In: Figueiredo J.L., Moulijn J.A., editors. Dordrecht: Martines Nijhoff Publishers 1986, 291.
- <sup>48</sup> T. Wigmans. Activated carbon...a fascinating material Norit NV. In: A. Capelle and F. de Voys Editors, Amersfoort, 1983.
- <sup>49</sup> Y.H. Li, G.Q. Lu, V. Rudolph. The kinetics of NO and N<sub>2</sub>O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. Chemical Engineering Science 1998, 53, 1-26.
- <sup>50</sup> J. Rodríguez-Mirasol, A.C. Ooms, J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. NO and N<sub>2</sub>O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions. Combustion and Flame 1994, 99, 499-507.
- <sup>51</sup> J.M. García -Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea. Comparative study of Pt-based catalyst on different supports in the low temperature de-NO<sub>x</sub>-SCR with propene. Applied Catalysis B: Environmental 2001, 30, 399-408.
- <sup>52</sup> J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find. Reaction of NO with carbonaceous materials. 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black. Carbon 2000, 38, 729-740.
- <sup>53</sup> A. Bueno López, A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. Advances in potassium catalyzed NO<sub>x</sub> reduction by carbon materials: An overview. Industrial & Engineering Chemistry Research 2007, 46, 2891-3903.
- <sup>54</sup> M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A. DeBarr, S. Riha, A.A. Lizzio, G.L. Donnals, J. Economy. Adsorption of SO<sub>2</sub> onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACF<sub>s</sub>). Carbon 1997, 3, 411-417.
- <sup>55</sup> D. López, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, F. Mondragón. Surface Complexes Formed during Simultaneous Catalytic Adsorption of NO and SO<sub>2</sub> on Activated Carbons at Low Temperatures. Journal of Physical Chemistry C 2007, 111, 1417-1423.
- <sup>56</sup> P. Davini. SO<sub>2</sub> adsorption by activated carbons with various burnoffs obtained from a bituminous coal. Carbon 2001, 39, 1387-1393.

- <sup>57</sup> A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz. Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulphide. *Catalysis Today* 2005, 99, 329-337.
- <sup>58</sup> B. Ramachandran, R.G. Hermann, S. Choi, H.G. Stenger, C.E. Lyman, J.W. Sale. Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for NO<sub>x</sub> abatement from stationary emission sources. *Catalysis Today* 2000, 55, 281-290.
- <sup>59</sup> A.R. Butler, R. Nicholson. *Life, Death and Nitric Oxide*, RSC, Cambridge, 2003.
- <sup>60</sup> Informe de Sostenibilidad en España 2006 (2006), OSE.
- <sup>61</sup> H. Bosch, F. Janssen. Formation and control of nitrogen oxides. *Catalysis Today* 1988, 2, 369-379.
- <sup>62</sup> A. Fritz, V. Pitchon. The current state of research on automobile lean NO<sub>x</sub> catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997, 13, 1-25.
- <sup>63</sup> Y. Zeldovich. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica USSR* 1946, 21, 577-628.
- <sup>64</sup> M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO<sub>x</sub> abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International* 2005, 31, 445-467.
- <sup>65</sup> C.P. Fenimore. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. 13<sup>th</sup> Symposium on Combustion, 373-380.
- <sup>66</sup> A.J. Buonicore, W.A. Davis (Editors). *Air Pollution Engineering Manual*. Van Nostrand Reinhold. New York 1992.
- <sup>67</sup> J. Colls. *Air Pollution: an introduction*. E&FN Spon, London 1997.
- <sup>68</sup> *Environmental Processes, Hydrocarbon Processing*, Gula Publication, August 1998.
- <sup>69</sup> EEA: European Topic Centre on Air and Climate Change and Eurostat. EN08 EU25 Emissions (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>) intensity of public conventional thermal power (electricity and heat) production.
- <sup>70</sup> F. Garin. Mechanism of NO<sub>x</sub> decomposition. *Applied Catalysis A: General* 2001, 222, 183-219.
- <sup>71</sup> H. Yahiro, M. Iwamoto. Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNO<sub>x</sub> reaction. *Applied Catalysis A: General* 2001, 222, 163-181.
- <sup>72</sup> M.D. Amiridis, T. Zhang, R.J. Farrauto. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, 10, 203-227.

- <sup>73</sup> G. Busca, M.A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis. Catalytic abatement of NOx: Chemical and mechanistic aspects. *Catalysis Today* 2005, 107-108, 139-148.
- <sup>74</sup> DOE/NETL NOx R&D Program Review, March 2005.
- <sup>75</sup> C.H. Satterfield. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. 2<sup>nd</sup> edition. Hill: McGraw, 1991.
- <sup>76</sup> J. Svachula, N. Ferlazzo, P. Forzatti, E. Tronconi. Selective reduction of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) by ammonia over honeycomb selective catalytic reduction catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1993, 32, 2934-2937.
- <sup>77</sup> R. Brosius, J.A. Martens. Reaction mechanisms of lean-burn hydrocarbon SCR over zeolite catalysts. *Topics in Catalysis* 2004, 28, 119-130.
- <sup>78</sup> R. Moliner, M.J. Lázaro, I. Suelves, C. Braekman, A. Fontana, S. Vassilev. ECSC Workshop Reduction of emissions from coal utilization. Sevilla, Marzo 2000.
- <sup>79</sup> B. Rubio, M.T. Izquierdo. Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases. 2. Activated chars. *Carbon* 1998, 36, 263-268.
- <sup>80</sup> K. Kaneko. Anomalous micropore filling of nitric oxide on alpha-iron hydroxide oxide-dispersed activated carbon fibers. *Langmuir* 1987, 3, 357-363.
- <sup>81</sup> K. Kaneko, A. Kobayashi. The dimer state of NO in micropores of Cu(OH)<sub>2</sub>-dispersed activated carbon fibres. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans I* 1988, 84, 1795-1804.
- <sup>82</sup> W. Klose, S. Rincón. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour. *Fuel* 2007, 86, 203-209.
- <sup>83</sup> Y. Kong, C.Y. Cha. NOx adsorption on char in presence of oxygen and moisture. *Carbon* 1996, 34, 1027-1033.
- <sup>84</sup> D. López, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, F. Mondragón. Low-Temperature Catalytic Adsorption of NO on Activated Carbon Materials. *Langmuir* 2007, 23, 12131-12137.
- <sup>85</sup> B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.F. Brilhac. Oxidation of carbon by NOx, with particular reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Fuel* 2008, 87, 131-146.
- <sup>86</sup> J. Alcañiz-Monge, A. Bueno-López, M.A. Lillo-Ródenas, M.J. Illán-Gómez. NO adsorption on activated carbon fibers from iron-containing pitch. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 108, 294-302.
-

- <sup>87</sup> A. Claudino, J.L. Soares, R.F.P.M. Moreira, H.J. José. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures. *Carbon* 2004, 42, 1483-1490.
- <sup>88</sup> Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, H. Niu. Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature. *Fuel* 2000, 79, 651-658.
- <sup>89</sup> I. Mochida, N. Shirahama, S. Kawano, Y. Korai, A. Yasutake, M. Tanoura, S. Fujii, M. Yoshikawa. NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area. *Fuel* 2000, 79, 1713-1723.
- <sup>90</sup> R.Q. Long, R.T. Yang. Carbon Nanotubes as a Superior Sorbent for Nitrogen Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001, 40, 4288-4291.
- <sup>91</sup> M. Iwamoto. Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. *Studies on Surface Science Catalyst* 1990, 54, 121-143.
- <sup>92</sup> W. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, M. Iwamoto. Removal of nitrogen monoxide on copper ion-exchange zeolites by pressure swing adsorption. *Langmuir* 1993, 9, 2337-2343.
- <sup>93</sup> T.J. Truex, R. A. Searles, D. C. Sun. Catalysis for nitrogen oxides control under lean burn conditions. *Platinum Metals Rev* 1992, 36, 2-10.
- <sup>94</sup> J. A. Martens, A. Cauvel, F. Jayat, S. Vergne, E. Jobson. Molecule Sieving Catalys for NO reduction with hydrocarbons in exhaust of lean burn gasoline and diesel engines. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 29, 299-306.
- <sup>95</sup> J.M.D. Tascón, L.G. Tejuca, C.H. Roschester. Surface interactions of NO and CO with LaMO<sub>3</sub> oxides. *Journal of Catalysis* 1985, 95, 558-566.
- <sup>96</sup> D. Panayotov, V. Matyshak, V. Skyarov, V. Vlasenko, D. Mehandjev. Interaction between NO and CO on the surface of CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Applied Catalysis* 1986, 24, 37-51.
- <sup>97</sup> S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon. A. Kiennemann. The mechanism of the selective NOx adsorption on 12-tungstophosphoric acid hexa-hydrate. *Studies on Surface Science Catalyst* 2000, 130, 1265-1270.
- <sup>98</sup> N. Chen, R.T. Yang. Activation of nitric oxide by heteropoly compounds: structure of nitric-oxide linkages in tungstophosphoric acid with keggin units. *Journal of Catalysis* 1995, 157, 76-86.

- <sup>99</sup> S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann. Removal of NOx: Part I Sorption/desorption processes on barium aluminate. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, 19, 209-219.
- <sup>100</sup> E.R.S. Winter. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. *Journal of Catalysis* 1971, 22, 158-170.
- <sup>101</sup> K. Otto, M. Shelef. The adsorption of nitric oxide on chromia supported on alumina. *Journal of Catalysis* 1969, 14, 226-237.
- <sup>102</sup> C. Padeste, N.W. Cant, D.L. Trimm. Reactions of ceria supported rhodium with hydrogen and nitric oxide studied with TPR/TPO and XPS techniques. *Catalysis Letters* 1994, 28, 301-312.
- <sup>103</sup> G.R. Rao, J. Kaspar, R. Di Monte, R. Meriani, M. Graziani. NO decomposition over partially reduced metallized CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions. *Catalysis Letters* 1994, 24, 107-112.
- <sup>104</sup> A. Trovarelli. Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub> containing materials. *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 1996, 38, 439-520.
- <sup>105</sup> R.J. Downing, R. Ramankutty, J. Shah. RAINS-ASIA: an assessment model for acid deposition in Asia, the World Bank, Washington D.C. 1997.
- <sup>106</sup> N. De Nevers. Ingeniería de control de la contaminación de aire. Mc Graw Hill Interamericana Editores, S.A de C.V., Méjico 1998.
- <sup>107</sup> S.E. Manahan. Environmental Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., Lewis, Boca Raton, Florida 1994.
- <sup>108</sup> C. Brown. Pick the best acid-gas emission controls for your plant. *Chemical Engineering Progress*, October 1998, 63.
- <sup>109</sup> J. Maziuk, J.H. Kumm. Comparison of dry injection acid -gas control technologies. *Procces of Air & Waste Management Association* 2002, 560-570.
- <sup>110</sup> C.B. Sedman. Controlling emissions from fuel and waste combustion. *Chemical Engineering* 1999, 106, 82-88.
- <sup>111</sup> T.A. Golesworthy. A review of industrial flue gas cleaning (3). *Filtration & Separation*, July/August 1999, 16.
- <sup>112</sup> M. Bausach Mercader. Reactivity of acid gas pollutants with Ca(OH)<sub>2</sub> at low temperature in the presence of water vapor. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 2005.

<sup>113</sup> S. Kismori, K. Kuroda, S. Kawano, I. Mochida, Y. Matsumura, M. Yoshikawa. Oxidative removal of SO<sub>2</sub> and recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over poly(acrylonitrile)-based active carbon fiber. *Energy & Fuels* 1994, 8, 1337-1340.

<sup>114</sup> P. Davini. Adsorption and Desorption of SO<sub>2</sub> on Active Carbon: The Effect of Surface Basic Groups. *Carbon* 1990, 28, 565-571.

<sup>115</sup> B. Rubio, M.T. Izquierdo, A.M. Mastral. Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases. 2. Activated chars. *Carbon* 1998, 36, 263-268.

<sup>116</sup> C. Martin, A. Perrard, J.P. Joly, F. Gaillard, V. Delecroix. Dynamic adsorption on activated carbons of SO<sub>2</sub> traces in air I. Adsorption capacities. *Carbon* 2002, 40, 2235-2246.

<sup>117</sup> E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano. Factors controlling the SO<sub>2</sub> removal by porous carbons: relevance of the SO<sub>2</sub> oxidation step. *Carbon* 2000, 38, 335-344.

<sup>118</sup> C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla. Activated Carbons as Adsorbents of SO<sub>2</sub> in Flowing Air. Effect of their Pore Textura and Surface Basicity. *Langmuir* 1993, 9, 1378-1383.

<sup>119</sup> I. Mochida, S. Miyamoto, K. Kuroda, S. Kawano, S. Yatsunami, Y. Korai. Adsorption and adsorbed species of SO<sub>2</sub> during its oxidative removal over pitch-based activated carbon fibres. *Energy & Fuels* 1999, 13, 369-373.

<sup>120</sup> A. Lisovskii, R. Semiat, C. Aharoni. Adsorption of sulphur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed. *Carbon* 1997, 35, 1639-1643.



## **2 Metodología experimental.**

### **2.1 Preparación de las muestras.**

Los materiales de partida son la cáscara de cítrico y la lignina Alcell<sup>®</sup>. Concretamente de naranja amarga (*Citrus Aurantium*) proveniente del Valle del Guadalhorce (Málaga). La lignina Alcell<sup>®</sup> fue suministrada por Repap Technologies Inc. y no presenta materia inorgánica alguna.

La cáscara de naranja antes de ser utilizada para su posterior carbonización y activación, fue sometida a un proceso de acondicionamiento. La cáscara fue lavada con agua destilada, y secada al aire a temperatura ambiente en el laboratorio, durante aproximadamente un mes. Una vez seca fue molturada y tamizada hasta obtener un tamaño de partícula entre 100-200 $\mu$ m. Una vez acondicionada, la muestra fue sometida a diferentes tratamientos.

#### **2.1.1 Carbonización / activación química.**

Para la realización de los experimentos de carbonización se ha empleado una instalación como la que se muestra en la Figura 2.1 y consta de los siguientes elementos:

- ❖ Botella de nitrógeno. Proporciona el gas que mantiene la atmósfera inerte dentro del horno donde se encuentra la muestra.
- ❖ Medidor de flujo másico. Es un elemento transductor de señal (caudal-señal eléctrica). Se ubica a la salida de la botella de nitrógeno. El medidor usado es de la marca BROOKS, modelo 5850 TR.
- ❖ Controlador de flujo másico. Permite controlar el flujo de gas que se introduce en el sistema para mantener la atmósfera inerte. Este dispositivo junto con el medidor de flujo másico permite fijar el caudal de gas usado en los experimentos. El controlador usado es de la marca GOOSEN, modelo 5878.
- ❖ Horno. El horno utilizado es de tipo tubular horizontal. Permite obtener temperaturas de hasta 1000 °C a las que se llega con un calentamiento de 10 °C/min. El horno utilizado

es de la casa CARBOLITE FURNACES, modelo CFT 12/75, de 75 mm. de diámetro y 750 mm, de longitud de zona calefactada.

Las muestras se introducen en el horno y se deja pasar una corriente de 150 cm<sup>3</sup> (STP)/min de nitrógeno (N50) durante 10 minutos para purgar el horno y mantener una atmósfera inerte durante la carbonización y así evitar que se queme la muestra. La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada. La temperatura final se mantiene durante 2 horas y después se deja enfriar manteniendo la corriente de 150 cm<sup>3</sup> (STP)/min de nitrógeno, con objeto de preservar la muestra de la oxidación.

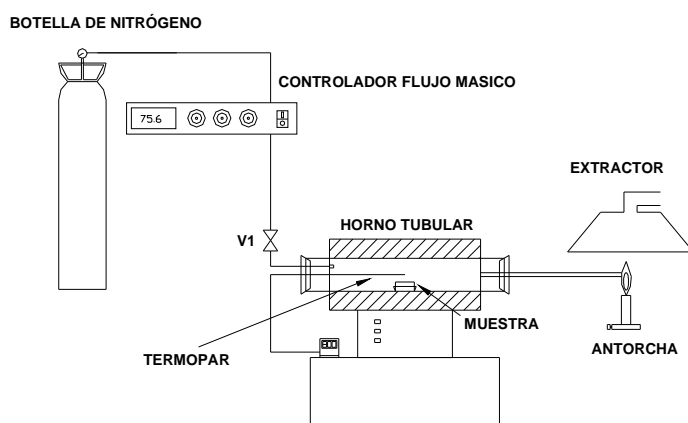


Figura 2.1. Instalación para la carbonización.

### 2.1.2 Gasificación.

Para llevar a cabo esta operación se utiliza la misma instalación que aparece en la Figura 2.1 con la salvedad, de que hay que añadir una botella de dióxido de carbono, que es el agente activante utilizado en este trabajo. En un crisol rectangular se introduce un carbonizado, y se dispone en el centro de la zona isoterma del horno El aire del interior del reactor se evacua, mediante una

corriente de  $N_2$  ( $150\text{cm}^3$  (STP)/min). En estas condiciones se calienta el horno a razón de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , manteniendo el caudal de  $N_2$ , hasta alcanzar la temperatura de activación deseada, momento en el que se cambia el flujo de nitrógeno por el de  $CO_2$  manteniéndose el reactor a temperatura constante durante el periodo de activación preestablecido, para, una vez concluido éste, dejar enfriar hasta temperatura ambiente en un flujo de  $N_2$ , evitando así que continúe el quemado de la muestra.

### **2.1.3 Tratamiento térmico.**

El tratamiento térmico se realiza en la misma instalación que aparece en la Figura 2.1, y en las mismas condiciones de operación que la carbonización (atmósfera inerte, caudal de nitrógeno, velocidad de calentamiento...), exceptuando que la temperatura final alcanzada en el tratamiento es de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir de la cual se procede al enfriamiento de la muestra también en atmósfera inerte.

### **2.1.4 Lavado.**

El lavado de las muestras se lleva a cabo agitando durante una hora en una disolución de HCl al 2% o bien en agua destilada (para activación con  $H_3PO_4$ ). Pasado este tiempo se filtra con un embudo Büchner y un kitasatos, y se continúa filtrando con agua destilada, hasta la completa eliminación de los cloruros o pH neutro. Una vez filtrado se deja secar en una estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

## **2.2 Caracterización.**

### **2.2.1 Análisis elemental y cenizas.**

El análisis elemental proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (por diferencia del total de muestra seca, descontadas las cenizas), de una muestra. Los análisis elementales se realizaron en un equipo LECO<sup>®</sup> CHNS-932, en el cual se introduce la

muestra seca, previamente pesada y empaquetada en un contenedor de estaño/aluminio, a una temperatura de aproximadamente 1000 °C en atmósfera de oxígeno puro se produce la combustión y las cantidades de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se cuantifican mediante sensores de infrarrojos y el N<sub>2</sub> mediante un catarómetro.

Para el cálculo de las cenizas se empleó un horno tipo mufla, para ello un crisol con aproximadamente 1 g de muestra se introduce en la mufla, aumentando la temperatura hasta 650 °C, manteniéndose a esta temperatura hasta pesada constante, tal y como establece la norma ASTM 2866-83.<sup>1</sup>

### **2.2.2 Estructura porosa.**

La superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro, son propiedades de gran importancia en relación con la capacidad de adsorción de los carbones activos y con la actividad de los catalizadores.

La estructura porosa de las muestras se caracterizó mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C en un equipo Omnisorb 100cx de la casa Coulter® y adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C en un equipo Autosorb-1 de Quantachrome®. El rango de presiones relativas cubierto en la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C es mucho menor que el cubierto en la adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C en sistemas de adsorción convencionales, ya que las presiones de saturación son de 26142 y 760 torr respectivamente. Por tanto, como el tamaño de poro en el cual se realiza la adsorción está relacionado con la presión relativa de adsorción, con la adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C se podrá obtener información sobre los microporos más estrechos. Las muestras fueron previamente desgasificadas durante al menos 8 horas a una temperatura de 150 °C.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , se ha calculado el área aparente ( $A_{BET}$ ) mediante la aplicación de la ecuación BET,<sup>2</sup> el volumen de microporo ( $V_t$ ) y el área externa ( $A_t$ ) se determinaron empleando el método  $t^3$  y el volumen de mesoporo ( $V_{mes}$ ) se calculó como la diferencia entre el volumen de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.95 y el volumen de microporo ( $V_t$ ).<sup>4</sup> Por otro lado el área de microporo estrecho ( $A_{DR}$ ) y el volumen de microporo estrecho ( $V_{DR}$ ) se obtuvieron mediante la aplicación del método de Dubinin-Raduskevich<sup>5</sup> aplicado a las isotermas de adsorción de  $CO_2$ . Para los cálculos se emplearon como áreas moleculares de  $N_2$  y de  $CO_2$ , 16.2 y 18.7  $\text{\AA}^2$ , respectivamente.

### 2.2.3 Química superficial.

La química superficial de los carbones ha sido estudiada mediante la técnica de desorción térmica programada (DTP) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Los experimentos de DTP se realizaron empleando un reactor de cuarzo tubular situado en el interior de un horno eléctrico. Las muestras (aproximadamente 0.1 g) se introdujeron en el interior del reactor y se calentaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de helio (200  $\text{cm}^3$  STP/min). Las cantidades de CO y  $CO_2$  desorbidas se monitorizaron con analizadores de gases NDIR de la casa Siemens<sup>®</sup>, modelo ULTRAMAT 22 y las cantidades desorbidas de otros gases con un espectrómetro de masas Balzers modelo MsCube.

El esquema de la instalación se representa en la Figura 2.2.

Los análisis de XPS se llevaron a cabo usando un espectrofotómetro modelo 5700C de la casa Physical Electronics<sup>®</sup> con radiación  $MgK\alpha$  de 1253.6 eV. Para el análisis de los espectros de alta resolución del XPS, la posición del pico del C1s fue establecida en 284.5 eV y usada como referencia para posicionar los demás picos del espectro.<sup>6,7</sup> Los espectros de alta resolución se deconvolucionaron usando curvas tipo Gaussiana-Lorentziana.

Una vez obtenido el espectro de baja resolución e identificados los elementos que corresponden a cada uno de los picos, se obtienen los espectros de alta resolución o picos de cada elemento, gracias a los cuales pueden obtenerse los estados de oxidación de los distintos elementos de la muestra, así como información del tipo de enlace que forma con otros elementos presentes en la superficie.

#### **2.2.4 Textura superficial.**

Para analizar la estructura de algunas de las muestra se utilizó microscopía de transmisión electrónica, TEM (*Transmission Electron Microscopy*). El TEM empleado es el modelo CM200 de la casa comercial Philips®. *Transmission Electron Microscopy*).

#### **2.2.5 Test de actividad.**

Los diferentes experimentos de actividad catalítica han sido realizados a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo de 4 mm de diámetro interno. El flujo total ha sido de 200 cm<sup>3</sup> (STP)/min con cantidades variables de catalizador entre 80-300 mg. Las condiciones experimentales de temperatura, concentración, de diferentes especies químicas presentes en la corriente gaseosa, etc., serán presentadas en cada capítulo. La instalación usada es similar a la de la DTP, aunque, en este caso se añaden diferentes botellas para introducir los gases de reacción y se incorporan un medidor de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

El SO<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> son medidos con un analizador infrarrojo no-dispersivo (Ultramat 23 y Ultramat 22, de la casa Siemens, respectivamente). Para detectar tanto el NO como el NO<sub>2</sub> se utiliza un analizador quimioluminiscente EcoPhysics, CLD 700 AL. El N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y los posibles gases que puedan obtenerse son analizados mediante un espectrómetro de masas Balzers MsCube.

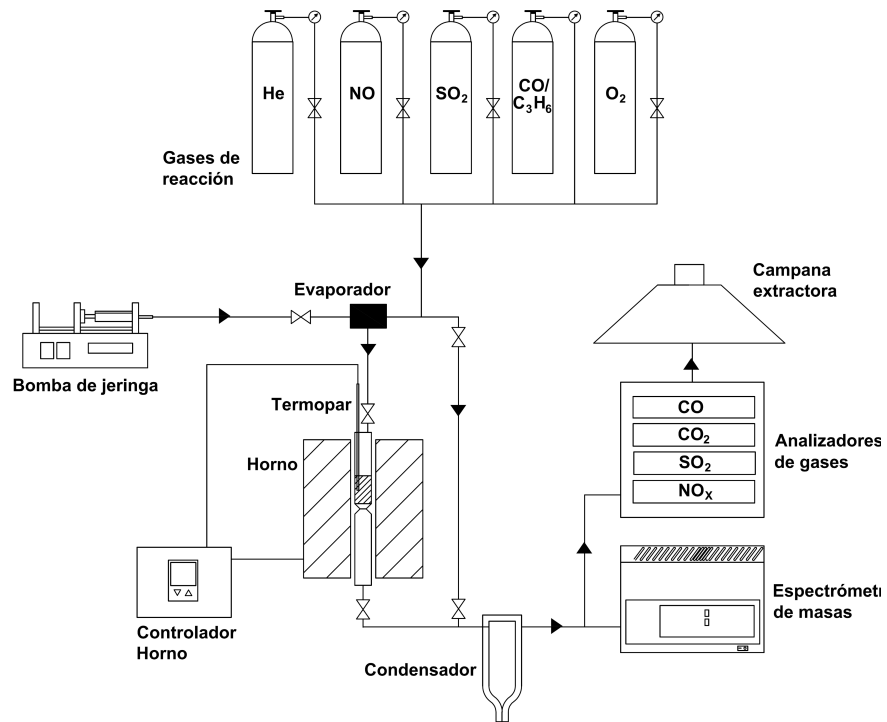


Figura 2.2. Esquema de la instalación del análisis de DTP.

La secuencia para los diferentes experimentos serán explicados en cada capítulo de manera específica.

## Bibliografía

<sup>1</sup> ASTM Standard, Designation D2866-94. Standard test method for total ash content of activated carbon 2000.

<sup>2</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemical Society 1938, 60, 309-319.

<sup>3</sup> B.C. Lippens, J.H. de Boer. Studies on pore systems in catalysis V. The t method. Journal of Catalysis 1965, 4, 319-323.

<sup>4</sup> F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. González. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. Carbon 1995, 33, 15-23.

<sup>5</sup> M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. J. Phys. Chem. (URSS) 1947, 21, 1351-1362.

<sup>6</sup> S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. Carbon 1997, 35, 1799-1810.

<sup>7</sup> E. Desimoni, G.I. Casella, A. Morone, A.M. Salvi. XPS determination of oxygen containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces. Surface and Interface Analysis 1990, 15, 627-634.



### **3 Preparación y Caracterización de Carbones Activos de Cáscara de Cítrico.**

#### **3.1 Introducción.**

Los cítricos representan uno de los productos agrícolas más importantes en determinadas áreas del mundo, incluyendo ciertos países desarrollados. España es el principal país exportador del mundo y uno de los más importantes en el comercio y procesado de cítricos en el mundo, con más de 6 millones de toneladas recolectados. De esta recolección un porcentaje significativo es destinado a la industria relacionada con el sector, en forma de zumos y mermeladas. Sin embargo, esta industria genera una gran cantidad de residuos de cáscara, que deben ser gestionados y si es posible revalorizados.<sup>1</sup>

La utilización de residuos agrícolas en procesos termoquímicos está tomando un gran interés en la industria química por la capacidad de obtener energía e importantes subproductos. Así, mediante el proceso de gasificación se pueden obtener gases de diferente composición y contenido energético dependiendo del precursor utilizado, el agente de gasificación usado y las condiciones de operación.<sup>23</sup> Este proceso de gasificación puede ser orientado a la obtención de un carbón activo mediante activación física.<sup>45</sup> La gasificación es un proceso termoquímico en el que influye en gran manera la presencia de materia inorgánica, debido a los efectos catalíticos que pudieran darse. Entre los heteroátomos que presentan estos residuos agrícolas se encuentran el sodio, potasio y calcio, muy comunes en residuos biomásicos y que presentan una alta actividad en reacciones catalíticas de gasificación, como ha sido ampliamente estudiado.<sup>1,6-9</sup> De todos los elementos inorgánicos, el potasio, en concreto, ha mostrado ser muy efectivo para la obtención de carbones activos, de muy alta superficie específica, mediante activación química con KOH.<sup>10-14</sup>

El uso de residuos biomásicos como precursores para la preparación de carbones y carbones activos<sup>1,4,15-17</sup> presenta diversas ventajas, por un lado, nos permite la eliminación de un residuo contaminante y por otro lado, la posibilidad de obtener carbones activos a un menor coste y a la vez se trata de una fuente renovable. Además, como ya se ha mencionado previamente, estos residuos poseen contenidos variables en materia inorgánica, lo cual puede dar lugar a carbones activos con cierto contenido en cenizas, que pueden hacerlos interesantes para determinadas aplicaciones catalíticas en la industria. Debido a todas estas ventajas es muy común encontrar en bibliografía diferentes trabajos sobre la producción de carbones activos a partir de residuos agrícolas, como huesos de frutas,<sup>18-20</sup> cáscara de almendras,<sup>21-23</sup> residuos de huesos de aceituna,<sup>24</sup> entre otros. Sin embargo, muy pocos estudios pueden encontrarse sobre la preparación de carbones activos a partir de cáscara de cítricos, a pesar de que es un abundante residuo.

Este capítulo se centra en la preparación de carbonizados y carbones activos a partir de cáscara de cítricos, mediante carbonización y activación física con dióxido de carbono. Siendo el principal objetivo el estudio de la influencia de la materia inorgánica en las propiedades físico-químicas de los carbonizados y carbones activos obtenidos, a través de diferentes tratamientos térmicos y de lavado, analizando tanto su estructura porosa, como la química superficial de los carbones.

### **3.2 Metodología experimental.**

La cáscara de naranja acondicionada, como se detalla en el apartado 2.1, se denomina con la letra S. Esta cáscara se carboniza a 700 °C durante 2 horas bajo un flujo de 150 cm<sup>3</sup> (STP)/min de N<sub>2</sub>, en una instalación como la esquematizada en la Figura 2.1, obteniéndose un rendimiento aproximado del 25%. Este carbonizado es designado por las letras SC. Parte de este carbonizado, SC, se gasificó parcialmente con CO<sub>2</sub> a 700 °C durante 2 horas hasta un grado de quemado (burn-off) aproximado del 50%, el carbón activo resultante se denominó SCG. La temperatura de gasificación se alcanzó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en un

flujo de N<sub>2</sub> de 150 cm<sup>3</sup> (STP)/min. Este flujo se cambió a CO<sub>2</sub> una vez alcanzada la temperatura de gasificación.

De cada muestra se apartó una cantidad suficiente para someterla a un lavado ácido con una solución al 2% de HCl, seguida de agua destilada a 60 °C para eliminar los iones cloruros dispersos sobre la superficie del carbón, una vez lavados los carbones se secaron en estufa a 60 °C durante 24 horas. Los carbones lavados son designados con la letra W. Paralelamente los carbones se sometieron a tratamiento térmico a 900 °C en atmósfera inerte (150 cm<sup>3</sup> (STP)/min de N<sub>2</sub>). En este caso la letra identificativa va a ser la T.

Así por ejemplo el SCG-W-T es un carbón activo de cáscara de cítrico (S), carbonizado a 700 °C (C), gasificado (G), lavado (L) y con un tratamiento térmico posterior hasta los 900 °C.

La Figura 3.1 representa esquemáticamente los diferentes tratamientos a los que se ha sometido la cáscara de naranja y los carbonizados y carbones activos a los que han dado lugar.

A las muestras se les ha realizado análisis elemental y cenizas. La estructura porosa ha sido analizada mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C y la química superficial mediante desorción térmica programada, espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión (mediante la sonda EDAX).

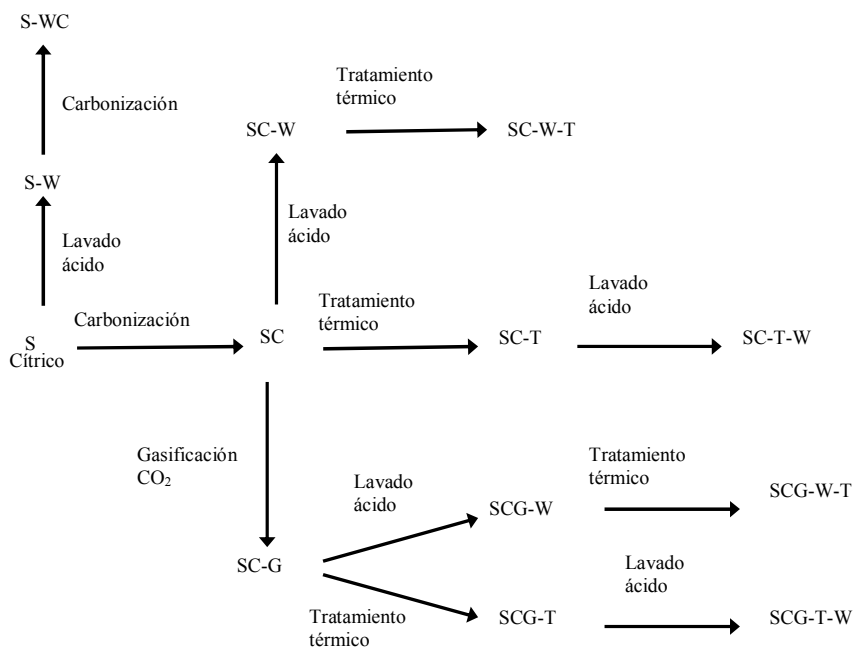


Figura 3.1. Esquema representativo de los procedimientos utilizados para la obtención de los diferentes carbonizados y carbones activos, con su notación particular.

### 3.3 Resultados y discusión.

La Tabla 3.1 muestra el contenido en cenizas en base seca (b.s.) y el análisis elemental en base seca y libre de cenizas (b.s.l.c.) de la cáscara de cítrico y de los carbonizados y carbones activos obtenidos a partir de ella. La cáscara de cítrico presenta un contenido en cenizas próximo al 4%. Esta materia inorgánica disminuye considerablemente cuando se realiza un lavado ácido, obteniendo la muestra S-W.

El carbonizado de cáscara de cítrico presenta un aumento del contenido en cenizas hasta un valor del 17%, debido a que durante la carbonización se produce la pérdida de los volátiles

presentes en la cáscara, pero la materia inorgánica se mantiene. Este valor es aproximadamente 4 veces superior, lo que coincide con el rendimiento de carbonización encontrado ( $R = 25\%$ ). La etapa de gasificación se produjo hasta un grado de quemado (libre de cenizas) de aproximadamente el 50%, aumentando el contenido en cenizas hasta el 26%. La realización de un tratamiento térmico supone en todos los casos un aumento en el contenido en cenizas. Así, durante el tratamiento térmico se produce una reorganización de la estructura carbonosa con la pérdida de masa debido a la formación de productos gaseosos durante este proceso de craqueo a altas temperaturas, que por tanto va acompañando de un aumento en el contenido en materia mineral. El lavado ácido retira una alta proporción de la materia inorgánica de los carbones activos, sin embargo, los carbonizados al ser lavados mantienen aún entre un 8 y un 10% de cenizas, probablemente, debido a que la estructura porosa tan estrecha que poseen, reduce la eficiencia del tratamiento.

Tabla 3.1. Análisis elemental y contenido en cenizas de las muestras.

	Cenizas	Análisis elemental (b.s.i.c.)			
	% (b.s.)	%C	%H	%N	%O (por dif.)
<b>S</b>	3.9	49.7	6.4	0.9	43.0
<b>S-W</b>	0.3	51.2	6.6	1.8	40.3
<b>S-WC</b>	1.0	91.7	1.6	3.3	3.5
<b>SC</b>	17.0	86.8	2.1	1.3	9.8
<b>SC-W</b>	7.9	91.6	2.2	1.4	4.8
<b>SC-T</b>	23.6	93.7	2.3	1.5	2.5
<b>SC-WT</b>	9.8	95.5	1.3	1.3	1.9
<b>SC-TW</b>	8.7	87.9	1.9	1.1	9.1
<b>SC-G</b>	26.1	84.0	2.5	1.8	11.7
<b>SC-GW</b>	2.0	92.4	2.1	1.5	4.1
<b>SC-GT</b>	31.9	93.5	2.1	1.5	2.9
<b>SC-GWT</b>	2.5	95.4	1.0	1.7	1.9
<b>SC-GTW</b>	2.9	88.8	1.6	1.1	8.5

Hay que destacar que tanto los carbonizados SC-W-T y SC-T-W, y los carbones activos SC-G-W-T y SC-G-T-W presentan un contenido en cenizas muy similar, lo que indica que el orden en el que se producen los tratamientos térmicos y de lavado no afecta a la presencia final de la materia inorgánica.

El análisis elemental refleja un valor en torno al 1% en el nitrógeno para todas las muestras. El hidrógeno presente en la cáscara (6%) disminuye a valores cercanos al 2% con la carbonización, permaneciendo más o menos constante. Mientras que el contenido en carbono y oxígeno están inversamente relacionados, así, se observa un aumento en el contenido en carbono durante el proceso de carbonización, que viene asociado a una disminución notable del contenido en oxígeno y en menor medida de hidrógeno, elementos presentes en los volátiles. La gasificación con CO<sub>2</sub> resulta en un ligero aumento del contenido en oxígeno, por la formación de grupos oxigenados superficiales, como consecuencia de reacciones químicas entre el agente activante y la superficie del carbón, disminuyendo con ello, el porcentaje de carbono en la muestra. Los carbones sometidos a tratamiento térmico experimentan un aumento del contenido en carbono y una disminución del contenido en oxígeno.

En el proceso de lavado hay que diferenciar si se realiza previo o posterior al tratamiento térmico. El lavado sobre una muestra sometida a tratamiento térmico provoca un ligero aumento del contenido en oxígeno, debido a la formación de nuevos grupos superficiales en los sitios vacantes dejados durante el tratamiento térmico. Por el contrario, en las muestras sin tratamiento térmico, el contenido en oxígeno disminuye debido a que el lavado ácido consigue la eliminación de grupos oxigenados básicos asociados a la materia inorgánica, como será mostrado en los análisis de DTP.

Las cenizas resultantes de la combustión de algunas de las muestras han sido analizadas mediante XPS. La Tabla 3.2 muestra la concentración másica superficial de los elementos encontrados en las cenizas. Los principales elementos encontrados en las cenizas son potasio y

fósforo con cantidades menores de calcio, silicio, magnesio y sodio. Es interesante destacar la presencia de magnesio, silicio y sodio en las cenizas, cuando en los análisis superficiales de los carbones mostrados previamente no se detectaron; posiblemente por ser muy minoritarios en los vegetales y encontrarse en el interior de la matriz carbonosa.

Tabla 3.2. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS de algunas de las cenizas.

Cenizas	C1s (%)	O1s (%)	Na1s (%)	Mg2p <sup>3/2</sup> (%)	P2p <sup>3/2</sup> (%)	K2p <sup>3/2</sup> (%)	Ca2p <sup>3/2</sup> (%)	Si2p <sup>3/2</sup> (%)
SC	8.0	41.1	1.2	2.4	27.0	15.2	3.6	1.5
SC-T	7.1	39.2	6.8	2.9	23.9	13.4	5.0	1.7
SC-G	8.8	34.1	3.9	4.4	14.0	25.6	9.2	--
SC-G-T	8.0	40.3	1.4	2.9	26.5	16.7	4.2	--
SC-G-W-T	10.2	49.2	--	3.6	27.9	0.8	5.2	3.1
SC-G-T-W	5.5	43.8	0.9	1.8	23.3	15.8	3.6	5.3

### 3.3.1 Estructura porosa

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras S y S-W se muestran en la Figura 3.2. La isoterma de la cáscara de cítrico presenta una pequeña cantidad de nitrógeno adsorbido en todo el rango de presiones relativas, indicativo de que se trata de un sólido no poroso. Cuando la cáscara se lava con ácido clorhídrico diluido se producen dos importantes efectos; por un lado la eliminación de la materia inorgánica contenida en el interior de las partículas; y por otro lado la solubilización de parte de la materia orgánica mediante hidrólisis ácida, como indica el color marrón oscuro obtenido de las aguas de lavado. Todo ello produce la abertura de la estructura porosa y la aparición de cierta macroporosidad, que se aprecia por el aumento de las cantidades adsorbidas a altas presiones relativas.

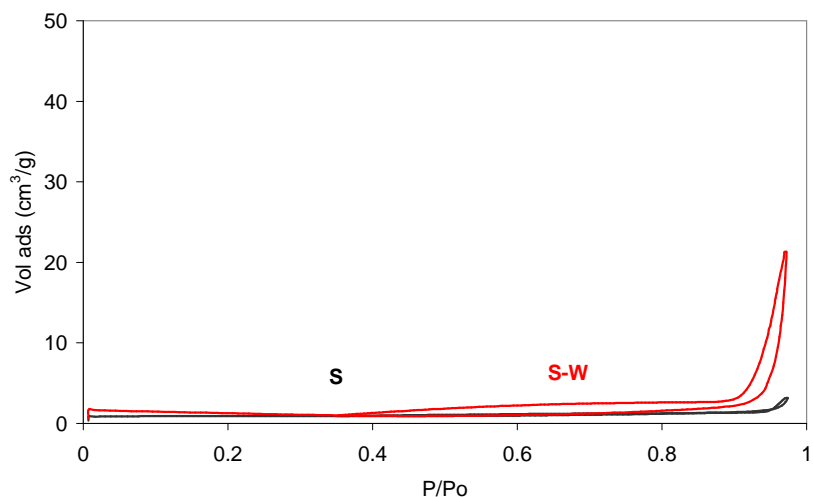


Figura 3.2. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las muestras S y SW.

Las isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de toda la serie de carbonizados obtenidos se representan en la Figura 3.3. Cuando se carbonizan las muestras S y S-W para obtener los carbonizados SC y S-WC se observa un aumento de los volúmenes de N<sub>2</sub> adsorbidos y por tanto un mayor desarrollo de la estructura porosa. Entre los carbonizados hay que destacar el aumento significativo de las cantidades adsorbidas a bajas presiones relativas, para el S-WC comparado con el SC. Estas diferencias se basan en la presencia de la materia inorgánica que impide el desarrollo de la estructura porosa. Si el carbonizado SC se somete a un lavado ácido, SC-W, se libera un poco de la porosidad, aunque, como se ha mencionado anteriormente, este lavado no es muy efectivo debido a que la estructura porosa que presenta el SC es tan estrecha que no se consigue retirar totalmente la materia inorgánica.

Como resultado de los tratamientos térmicos sobre los carbonizados SC, y SC-W, que dan lugar a los carbonizados SC-T y SC-W-T, respectivamente, se observa un aumento de la estructura porosa de éstos. Este desarrollo de la porosidad puede ir asociado por una parte a una mejor



desvolatilización, como consecuencia de que el tratamiento térmico se realiza a una mayor temperatura y, por otra, a la presencia de materia inorgánica, concretamente de potasio. Este potasio podría comportarse como agente activante a las altas temperaturas alcanzadas durante el tratamiento térmico. Así por ejemplo para el carbonizado SC-T-W obtenido del SC-T, se observa un considerable aumento de las cantidades de nitrógeno adsorbidas en todo el rango de presiones relativas y por tanto un mayor desarrollo de la porosidad.

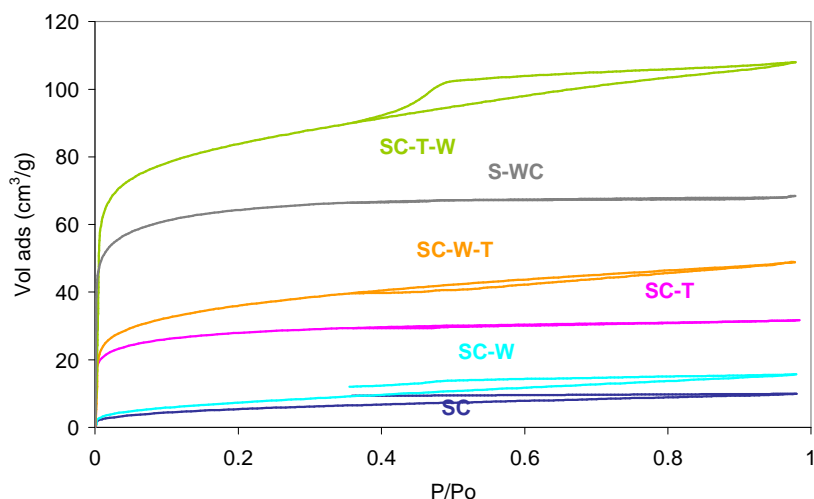


Figura 3.3. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de la serie de carbonizados con sus tratamientos.

Diferentes compuestos de potasio como  $\text{KOH}$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se han usado como agente activante. Díaz-Terán et al.<sup>12</sup> aseguran que durante el proceso de activación con  $\text{KOH}$  se forman sobre la superficie del carbón diferentes compuestos de potasio (principalmente  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y otros óxidos). Por otro lado, Lillo-Rodenas et al.<sup>11</sup> observan la formación de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y un potasio metálico u óxido metálico durante la activación con  $\text{KOH}$ . El mecanismo a través del cual se produce la activación no está totalmente establecido. Algunos autores proponen que la intercalación de estos

compuestos de potasio<sup>12,25</sup> o potasio metálico<sup>11</sup> en la estructura carbonosa es el principal responsable del desarrollo de porosidad. Mientras que otros autores sugieren que lo que ocurre son reacciones de gasificación entre el KOH y la superficie del carbón que causan la separación de las láminas de carbón.<sup>26,27</sup>

El  $K_2CO_3$  posee un menor efecto activante que el KOH. El mecanismo de activación está basado en la reducción del  $K_2CO_3$  por la matriz carbonosa sobre los 800 °C para generar potasio metálico y la gasificación del carbón.<sup>28-30</sup>

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a -196 °C de toda la serie de carbones activos preparados se muestra en la Figura 3.4.

La gasificación con  $CO_2$  del carbonizado SC produce el carbón activo SC-G, que presenta un alto desarrollo de la estructura porosa. Es importante resaltar que el proceso de gasificación es catalizado por metales como el potasio y el calcio,<sup>1,6,9</sup> presentes en los carbones preparados. El carbón activo SC-G presenta una estructura básicamente microporosa, como indica el volumen de nitrógeno adsorbido a presiones relativas bajas. La baja adsorción de  $N_2$  a presiones relativas altas y el pequeño ciclo de histéresis son indicativos de una presencia muy baja de mesoporos. El lavado consigue retirar parte de la materia inorgánica presente en el carbón SC-G, aumentando la cantidad de nitrógeno adsorbida en el rango asociado a los microporos para el carbón activo SC-G-W. El tratamiento térmico realizado a este carbón, SC-G-W-T, presenta un ligero descenso de la porosidad. En este caso se partía de un carbón activo con un 2% en cenizas, el SC-G-W, y como ya ha sido ampliamente estudiado, en los carbones activos con un bajo contenido en materia inorgánica, un tratamiento térmico a alta temperatura produce una contracción de la estructura porosa, debido al reordenamiento de los átomos y de láminas de los planos que reducen el espacio interlaminar, y como consecuencia de esto producen un estrechamiento de los poros.<sup>31,32</sup> Cuando se realiza el tratamiento térmico al carbón activo para obtener el carbón activo SC-G-T, se observa una disminución de la microporosidad, como

consecuencia del reordenamiento antes indicado, aunque a su vez se produce una gran activación de la muestra debido al potasio presente, aunque ésta no es apreciable a priori debido al bloqueo de la porosidad por los compuestos de potasio. Durante el lavado ácido, SC-G-T-W, toda la materia inorgánica que bloqueaba los poros es liberada, dejando ver una isoterma que corresponde a un carbón activo con un alto desarrollo superficial y una porosidad bastante ancha.

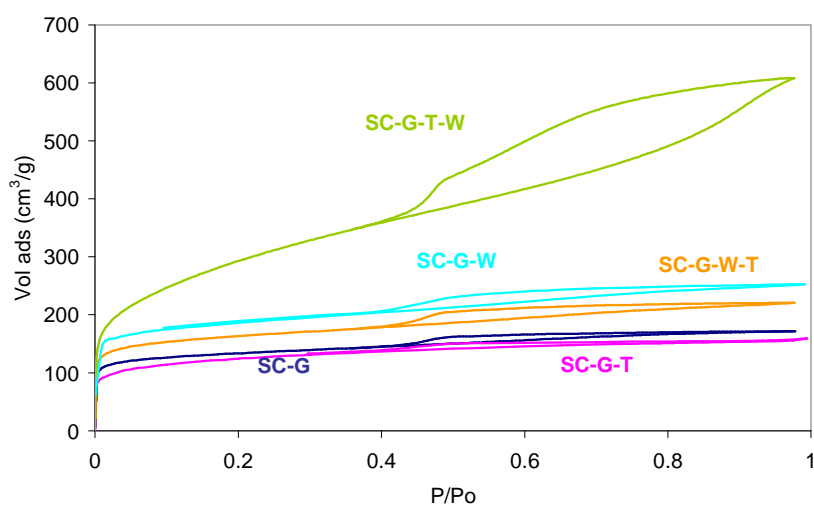


Figura 3.4. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196$  °C de la serie de carbones activos preparados.

Hay que destacar las diferencias encontradas entre las isotermas de los carbones SC-G-T-W y SC-G-W-T. Ambos carbones activos han sido preparados a partir del mismo carbón microporoso SC-G y han sido sometidos a sendos tratamientos de lavado ácido y térmico, sin embargo difieren en el orden en que han sido aplicados dichos tratamientos. La isoterma del carbón SC-G-T-W es característica de un carbón con una estructura porosa muy desarrollada, indicando que este carbón ha sufrido una activación adicional. Por tanto, parece lógico pensar que la presencia de la materia inorgánica, en concreto el potasio y el calcio en menor medida, producen la activación del carbón SC-G durante el tratamiento térmico a temperaturas altas.

Molina Sabio y Rodríguez-Reinoso<sup>14</sup> y Raimundo Piñero et al.<sup>33</sup> encontraron que se necesitan temperaturas mayores de 700 °C para observar un desarrollo de la porosidad debido al efecto activante del KOH, mientras que Hayashi et al.<sup>29,30</sup> aplicaron temperaturas superiores a los 800 °C usando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Lo que podría explicar la activación adicional que sufren los carbones tratados a 900 °C con la presencia mayoritaria de potasio en la materia inorgánica.

La Tabla 3.3 contiene los valores de los parámetros estructurales, que caracterizan la estructura porosa de los carbones activos, obtenidos a partir de las isotermas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Las muestras S y SW poseen unos valores muy bajos de A<sub>BET</sub> y A<sub>DR</sub> confirmando el bajo desarrollo poroso. Todos los carbonizados muestran A<sub>DR</sub>/A<sub>BET</sub> mayores que uno, lo que es indicativo de una estructura porosa muy estrecha. El nitrógeno es una molécula de similar tamaño al dióxido de carbono, sin embargo la adsorción de N<sub>2</sub> presenta problemas difusionales a – 196 °C en los poros más pequeños, que se evitan durante la adsorción de CO<sub>2</sub> a una temperatura mayor, 0 °C (a pesar de que ambas moléculas poseen tamaños similares). Las grandes diferencias encontradas entre los valores de A<sub>BET</sub> y A<sub>DR</sub> de los carbonizados SC y SC-T, debido a la presencia de una microporosidad tan estrecha, podría justificar al menos en parte la eliminación incompleta de la materia inorgánica con el lavado ácido. Durante la gasificación se produce un ligero ensanchamiento de la estructura porosa como indican los valores de 511 y 525 m<sup>2</sup>/g de A<sub>BET</sub> y A<sub>DR</sub> para el carbón activo SC-G. Finalmente, con los diferentes tratamientos térmicos y de lavado se ha conseguido un carbón activo SC-G-T-W de unos 1200 m<sup>2</sup>/g de A<sub>BET</sub> y con una alta contribución de la micro y mesoporosidad, como indican los altos valores de V<sub>t</sub>, A<sub>t</sub> y V<sub>mes</sub>.

Tabla 3.3. Parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de las muestras preparadas.

	<b>A<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>t</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>A<sub>t</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>mes</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>A<sub>DR</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>DR</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>S</b>	3	-	-	0.002	44	0.017
<b>SW</b>	4	-	-	0.009	44	0.017
<b>SWC</b>	247	0.104	1	0.001	555	0.211
<b>SC</b>	20	0.008	6	0.006	326	0.123
<b>SC-W</b>	28	0.010	11	0.011	420	0.158
<b>SC-T</b>	108	0.050	4	0.004	414	0.157
<b>SC-WT</b>	141	0.061	20	0.022	545	0.207
<b>SC-TW</b>	284	0.121	37	0.039	509	0.194
<b>SC-G</b>	511	0.210	81	0.083	525	0.200
<b>SC-GW</b>	795	0.345	78	0.082	769	0.293
<b>SC-GT</b>	454	0.181	75	0.068	560	0.224
<b>SC-GWT</b>	630	0.247	121	0.129	689	0.262
<b>SC-GTW</b>	1185	0.369	477	0.646	561	0.213

Se ha realizado un estudio comparativo del volumen de cenizas extraído durante los procesos de lavado con el incremento en el volumen de poros, observado a partir de las isotermas de N<sub>2</sub>, sumando el V<sub>t</sub> y V<sub>mes</sub>. Los resultados se resumen en la Tabla 3.4. El volumen de cenizas extraídas V<sub>ce</sub> (cm<sup>3</sup>/g) ha sido determinado utilizando la disminución del contenido en cenizas con el lavado (Tabla 3.1) y asumiendo un valor de densidad constante para las cenizas de 0.8 g/cm<sup>3</sup>. El incremento en el volumen de poro V<sub>N</sub> (cm<sup>3</sup>/g) se ha estimado a partir de los valores V<sub>t</sub> + V<sub>mes</sub> para las muestras con y sin lavado, de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 3.3, ya que al ser muestras básicamente microporosas, al calcular el incremento del volumen de poro de esta forma, dará lugar a un error mínimo.

Tanto en la cáscara como en los carbonizados SC y SC-T, V<sub>ce</sub> es considerablemente mayor que V<sub>N</sub>, lo que indica que la mayoría de la materia inorgánica que se consigue eliminar tras el lavado ácido proviene principalmente de la superficie externa. En cambio, en el carbón activo SC-G

ambos valores son muy similares, esta igualdad acompañada del hecho de que el lavado supone solamente un aumento del volumen de microporos (Tabla 3.3), sugiere que la materia inorgánica extraída se encuentra llenando los microporos. Para el carbón activo SC-G-T el volumen asociado a las cenizas eliminadas es bastante menor que el aumento del volumen de poro encontrado. Esto indica que la materia inorgánica se encuentra localizada en la boca de los poros, sin llenarlos por completo, como consecuencia del proceso de activación a que ha sido sometido el carbón durante el tratamiento térmico, debido a la presencia del potasio.

Tabla 3.4. Comparación del volumen estimado de las cenizas extraídas con el incremento en el volumen de poro (con N<sub>2</sub>) tras el lavado ácido.

Lavado ácido	Volumen estimado cenizas extraídas, V <sub>ce</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Incremento volumen poro, V <sub>N</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>S → SW</b>	0.045	0.007
<b>SC → SC-W</b>	0.114	0.007
<b>SC-T → SC-TW</b>	0.186	0.106
<b>SC-G → SC-GW</b>	0.144	0.134
<b>SC-GT → SC-GTW</b>	0.237	0.639

Las distribuciones de tamaño de microporos para los diferentes carbones activos preparados se muestran en la Figura 3.5, en la que se observa que los carbones activos son fundamentalmente microporosos con un tamaño de poro efectivo que se encuentra entre los 7-9 Å. El lavado supone un aumento en la cantidad de microporos y un desplazamiento, de la curva de distribución, a tamaños de poros mayores, como consecuencia de la eliminación de la materia inorgánica que origina una estructura microporosa más ancha. En cuanto al tratamiento térmico hay que diferenciar dos comportamientos, para el carbón SC-G-W, en el que al no contener apenas cenizas se produce una contracción de la estructura microporosa, disminuyendo el tamaño de los microporos; mientras que para el carbón SC-G se produce un aumento en el tamaño de los

microporos como consecuencia del efecto activante del potasio. El lavado del carbón SC-G-T produce una importante disminución en la cantidad y tamaño de los microporos, debido a la liberación de una estructura porosa más ancha, como puede observarse en su isoterma de nitrógeno, caracterizada por la mesoporosidad, generada durante el tratamiento térmico previo al lavado.

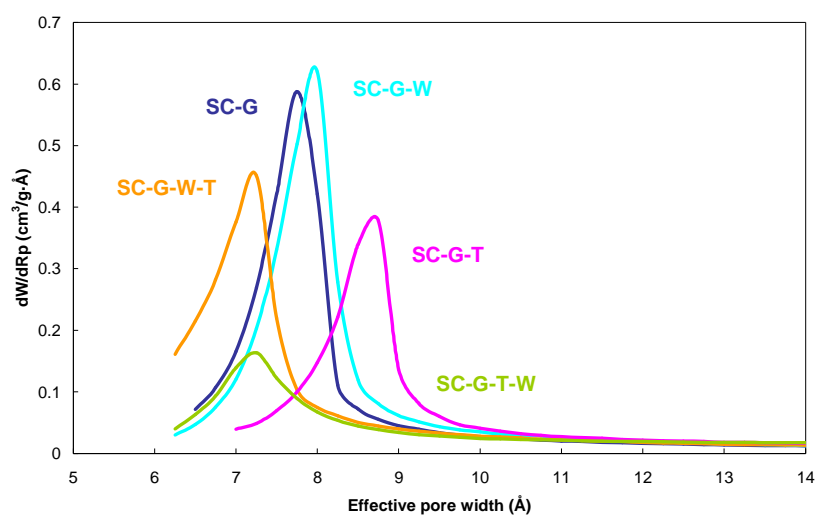


Figura 3.5. Distribución de tamaño de microporos para los carbones activos obtenidos.

La distribución de tamaño de mesoporos de los diferentes carbones activos se muestra en la Figura 3.6, una ampliación más detallada de la distribución de tamaño de mesoporos de los carbones con menos mesoporosidad se muestra en la Figura 3.7.

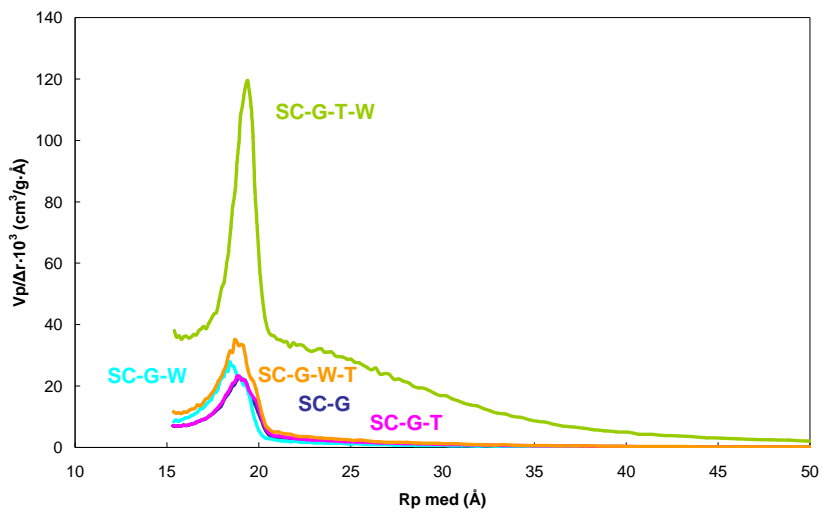


Figura 3.6. Distribución de tamaño de mesoporos de los carbones activos preparados.

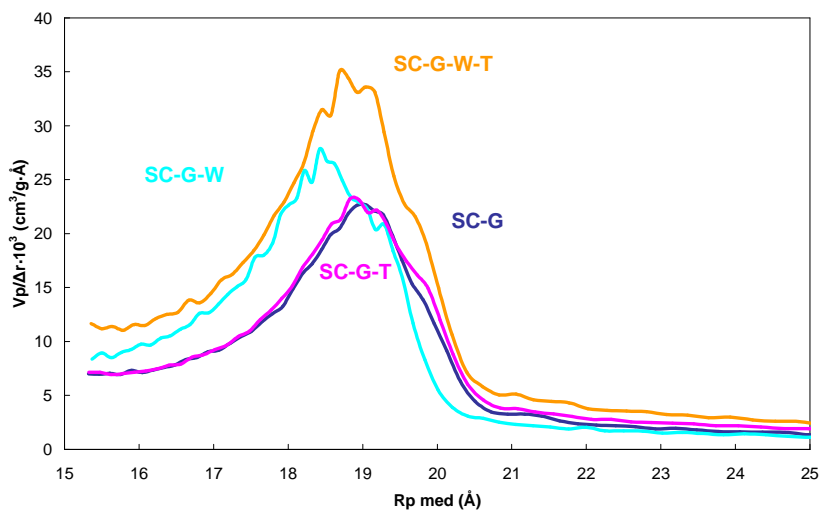


Figura 3.7. Ampliación de la distribución de tamaño de mesoporos de los carbones activos preparados.



Todos los carbones activos, excepto el SC-G-T-W muestran una distribución de tamaño de mesoporos muy similar, caracterizada por ser una distribución muy estrecha, con un máximo centrado entre 18-20 Å de radio de poro medio, como puede observarse con más detalle en la Figura 3.7.

A partir de 20 Å la presencia de mesoporos es prácticamente despreciable. A diferencia de los demás, el carbón activo SC-G-T-W posee una distribución de tamaño de mesoporos más ancha, aunque el máximo de la curva al igual que el resto de los carbones se encuentra entre 18-20 Å de radio. La diferente distribución de tamaño de mesoporos para este carbón, no hace sino confirmar lo que previamente se ha comentado sobre el efecto activante del potasio a través de los resultados observados en la isoterma, es decir, el tratamiento térmico en presencia de potasio ha desarrollado una estructura porosa mucho más ancha, con una alta contribución de mesoporosidad.

### 3.3.2 Química superficial

La evolución de los grupos oxigenados con la temperatura se presenta en la Figura 3.8.a y b. Hay que destacar que no se muestran toda la serie de análisis de los carbonizados y los carbones activos, porque las conclusiones de los tratamientos son extrapolables a ambos. Se observa que la desorción de los grupos oxigenados que descomponen como CO<sub>2</sub> es considerablemente menor que aquellos que lo hacen como CO. De lo que se deduce que el proceso de carbonización de la cáscara produce una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales que desorben como CO, a temperaturas mayores de 700 °C, correspondientes a la descomposición de grupos carbonilos y quinonas.<sup>34-36</sup>

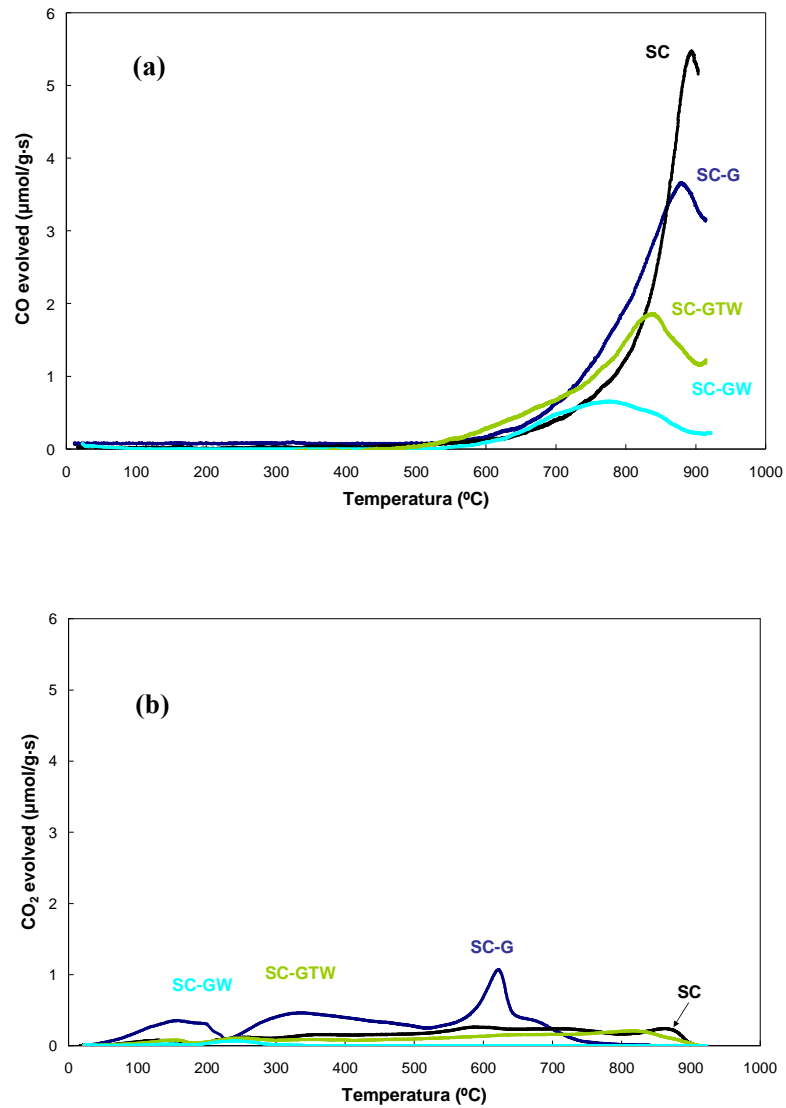


Figura 3.8. Desorción térmica programada de algunos de los carbonizados y carbones activos de cáscara de cítrico. a.- Evolución CO. b.- Evolución CO<sub>2</sub>.

Durante la gasificación se reduce ligeramente las cantidades de CO emitidas, sin embargo, la evolución de CO<sub>2</sub> es significativamente mayor, apareciendo un pico en torno a 625 °C que parece estar relacionado con la descomposición de carbonatos, que presumiblemente se han formado durante la gasificación con CO<sub>2</sub>. La descomposición de carbonatos metálicos (de potasio, sodio, calcio...) se produce a temperaturas mayores de 820 °C, a pesar de ello, existen estudios en la bibliografía donde se encuentran ejemplos de descomposición de carbonatos alcalinos que descomponen a temperaturas menores que ésta, cuando se calientan mezclas de carbón-carbonato.<sup>11,37,38</sup> La realización de un lavado ácido reduce en gran medida los grupos CO básicos, sin embargo, retira también los grupos CO<sub>2</sub> ácidos asociados a la materia inorgánica que se elimina.

Las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> desorbidas durante los análisis de DTP se recogen en la Tabla 3.5. Los datos revelan un ligero aumento de la cantidad de grupos oxigenados superficiales tras el proceso de gasificación del carbonizado SC. Mientras que el lavado al carbón activo SC-G reduce considerablemente tanto el CO, como el CO<sub>2</sub>, debido a la eliminación de los grupos básicos (que desorben principalmente como CO) y a la materia inorgánica. El carbón activo SC-G-T-W experimenta un aumento de las cantidades desorbidas de CO y CO<sub>2</sub> con respecto al carbón activo SC-G, esto puede ser debido a que durante el tratamiento térmico los grupos oxigenados liberados generan una serie de vacantes superficiales activas, que durante el tratamiento de lavado son ocupadas formando nuevos grupos superficiales de gran estabilidad.

Tabla 3.5. Cantidades de CO y CO<sub>2</sub> emitidas durante los análisis de DTP.

	CO (mmol/g)	CO <sub>2</sub> (mmol/g)	CO + CO <sub>2</sub> (mmol/g)
<b>SC</b>	4.2	0.9	5.1
<b>SC-G</b>	4.0	1.6	5.6
<b>SC-GW</b>	0.9	0.2	1.1
<b>SC-GTW</b>	3.1	0.6	3.7

Para una evaluación más completa de la química (composición) superficial se realizaron análisis mediante XPS, para obtener información de los elementos presentes y el estado de oxidación en el que se encuentran. Este análisis se refiere a la superficie más externa ya que debido a las características de esta técnica, la profundidad de campo estudiada es de unos pocos amstrongs. Además, con esta técnica puede obtenerse un análisis semicuantitativo, relativo a los elementos encontrados. En la Tabla 3.6 se presentan los resultados de los XPS obtenidos para la cáscara de cítrico y los carbones y carbones activos obtenidos a partir de ella.

Tabla 3.6. Concentración másica superficial relativa obtenida mediante XPS de diferentes muestras.

	<b>C1s (%)</b>	<b>O1s (%)</b>	<b>N1s (%)</b>	<b>P2p<sup>3/2</sup> (%)</b>	<b>Ca2p<sup>3/2</sup> (%)</b>	<b>K2p<sup>3/2</sup> (%)</b>
<b>S</b>	87.6	11.6	0.6	0.2	--	--
<b>SC</b>	61.1	23.5	1.0	9.4	1.7	3.3
<b>SC-T</b>	37.4	27.0	0.2	6.6	2.8	26.1
<b>SC-G</b>	60.8	20.0	0.7	5.3	2.5	10.7
<b>SC-GW</b>	86.6	10.5	1.6	1.2	--	--
<b>SC-GT</b>	53.2	22.4	0.4	4.4	3.1	16.5
<b>SC-GWT</b>	92.8	4.3	1.0	1.3	0.7	--
<b>SC-GTW</b>	88.0	8.9	1.6	1.5	--	--

Los principales elementos encontrados son carbono y oxígeno, con cantidades variables de potasio, calcio, fósforo y nitrógeno. Aunque la cáscara (S) básicamente contiene en su superficie carbono y oxígeno, al carbonizarla (SC) aparecen otros elementos en la superficie como potasio y calcio, aumentando también las cantidades relativas de oxígeno y fósforo. Durante la gasificación (SC-G) las cantidades relativas de potasio y calcio aumentan nuevamente. Aunque lo más importante a destacar es el significativo aumento en el contenido en potasio superficial que sufren los carbones SC-T y SC-G-T como consecuencia del tratamiento térmico a alta

temperatura. Este resultado es el que ha propiciado que se adjudique principalmente al potasio el efecto activante que experimentan los carbones sometidos a tratamiento térmico, a pesar de que el calcio también cataliza las reacciones de gasificación. En los datos de la Tabla 3.6 se observa también que el lavado, elimina totalmente el potasio y el calcio presente y disminuye parcialmente el fósforo. El orden en el que se han producido los tratamientos térmicos y de lavado parece no incidir en la concentración superficial de los elementos.

Para obtener datos más precisos del estado de oxidación en el que se encuentran los diferentes elementos, es necesario realizar un análisis más detallado del espectro multiregión. El fósforo de estas muestras se ha analizado mediante la banda correspondiente al orbital 2p, esta banda se trata de un doblete, debido al desdoblamiento del orbital, con una separación entre picos de 0.84 eV y una relación de áreas de 2:1.<sup>39</sup> La Figura 3.9 muestra la comparación del espectro P 2p para los carbones más significativos. El espectro del fósforo parece estar formado por tres tipos diferentes de compuestos, así, para el carbonizado SC aparece una banda a 133.9 eV mayoritaria y otra a 135.6 eV que pueden estar asociadas a fosfatos y pentóxido de fósforo,<sup>39,40</sup> respectivamente. Tanto el tratamiento térmico, como el proceso de gasificación reducen considerablemente el pico a mayores energías de enlace correspondiente al  $P_2O_5$ , apareciendo otro pico a una energía de enlace de unos 133.0 eV correspondiente a grupos del tipo C- $PO_3$ .

A modo de ejemplo, en la Figura 3.10 se muestra la deconvolución del espectro del fósforo para el carbón SC-G-T, éste muestra dos dobletes, cuyos picos mayoritarios están centrados a 133.0 eV y 133.9 eV, como ya se ha comentado, el primero puede asignarse a grupos del tipo C- $PO_3$ ,<sup>39</sup> mientras que el segundo coincide con valores encontrados para grupos fosfatos.<sup>39,41</sup> En este carbón activo el  $P_2O_5$  no se ha observado.

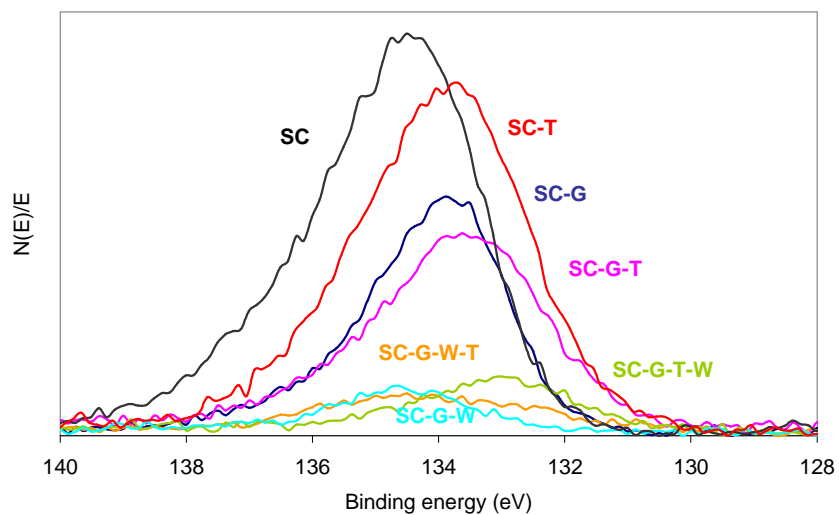


Figura 3.9. Comparación del espectro P 2p para los carbones preparados.

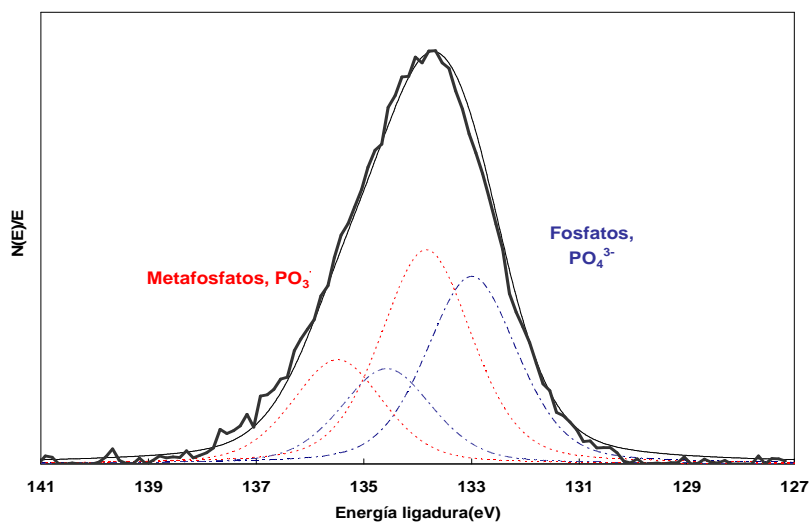


Figura 3.10. Deconvolución del espectro P 2p para el carbón activo SC-G-T.

La Figura 3.11 muestra el espectro del Ca 2p para los carbones preparados. Este elemento también se presenta como un doblete, con sendos picos separados una distancia de 3.6 eV y con una relación de áreas de 2:1.<sup>39</sup> La gasificación y los tratamientos térmicos suponen un aumento de la cantidad de calcio en superficie. El espectro de la Figura 3.12 sugiere claramente la presencia de dos dobletes con un pico principal a 347.6 eV asociado a óxidos de calcio<sup>39</sup> tales como CaO, fosfato cálcico<sup>42</sup> y otro a 348.9 eV debido a la presencia de fosfato<sup>43</sup> o difosfato cálcico,<sup>42</sup> este segundo doblete es mayoritario en aquellos carbones sometidos a tratamiento térmico. Por otro lado, no se puede descartar la presencia de carbonato cálcico a 347.2 eV.<sup>44</sup> Los compuestos de calcio son importantes catalizadores para las reacciones de gasificación con CO<sub>2</sub> como el óxido de calcio<sup>45,46</sup> y el carbonato cálcico<sup>45,47,48</sup> aunque, en nuestro caso, debido a que se encuentran en cantidades mucho menores al potasio, parece lógico pensar que su efecto va a ser mucho menor que el de éste.

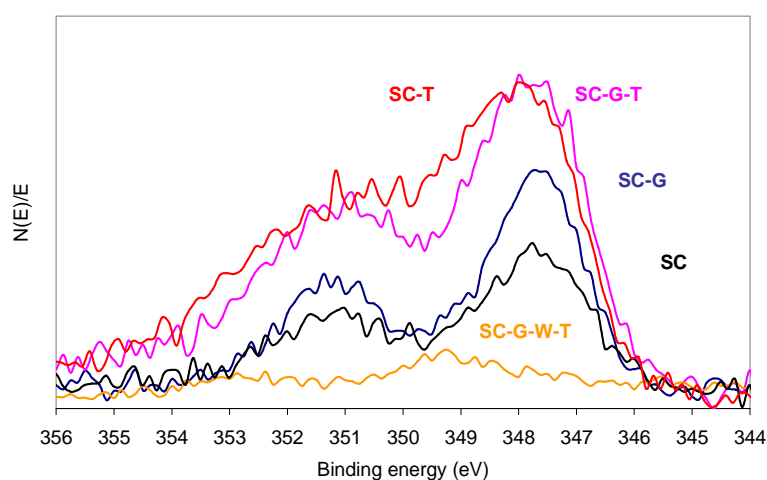


Figura 3.11. Comparación del espectro Ca 2p para los carbones preparados.

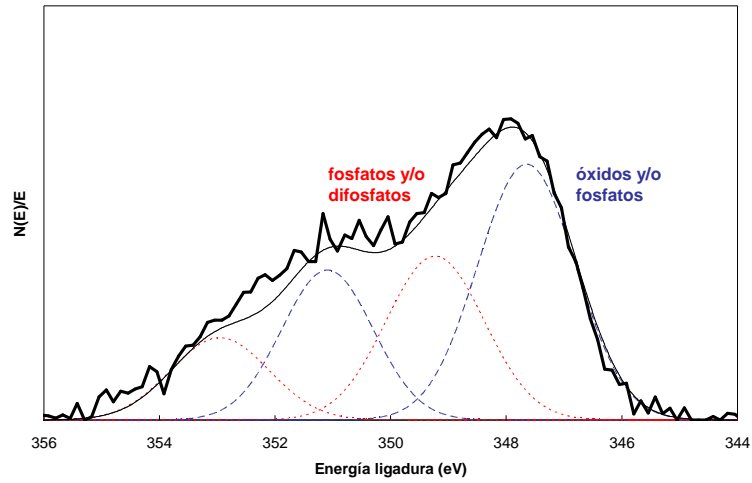


Figura 3.12. Deconvolución del espectro Ca 2p para el carbón activo SC-G-T.

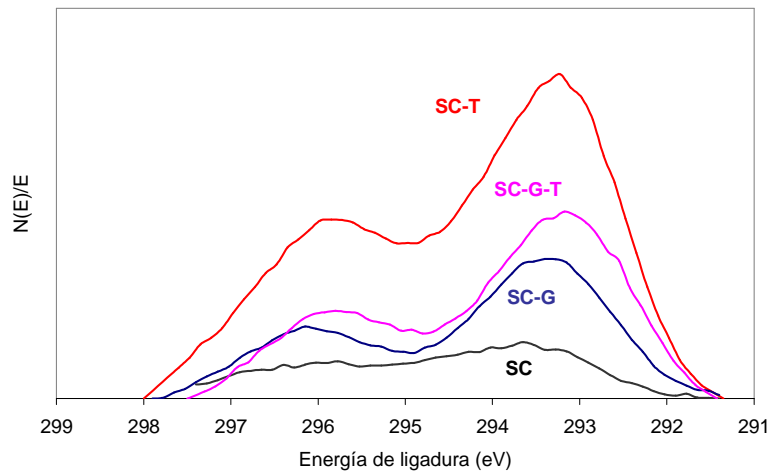


Figura 3.13. Comparación del espectro K 2p para los carbonos preparados.

En la Figura 3.13 se comparan los espectros del K 2p, donde se observa un aumento del potasio con el tratamiento térmico y la gasificación, sobre todo a menores energías de ligadura. La



realización del tratamiento térmico supone un desplazamiento de la banda a menores energías de ligadura. La deconvolución ha sido realizada teniendo en cuenta que el potasio presenta un doblete de relación de áreas 2:1 y una separación entre los picos de 2.8 eV. El espectro se ajusta a un doblete, cuyo pico mayoritario está centrado a 293.5 eV que corresponde a energías de ligadura asignables a diferentes óxidos de potasio,<sup>39,49,50</sup> como por ejemplo  $K_2O_2$  y/o carbonatos, que tras el tratamiento térmico se desplazan a menores energías 293.3 eV, estando relacionados con otros óxidos de potasio, del tipo  $KO_2$ . Estos compuestos de potasio posiblemente presentes en estas muestras pueden poseer actividad catalítica para las reacciones de gasificación con  $CO_2$ .<sup>45,49,50</sup>

Los carbones activos se han sometido a microscopía electrónica de transmisión, cuyo microscopio trabaja a 200 kV. La Figura 3.14 muestra algunas de las micrografías TEM obtenidas.

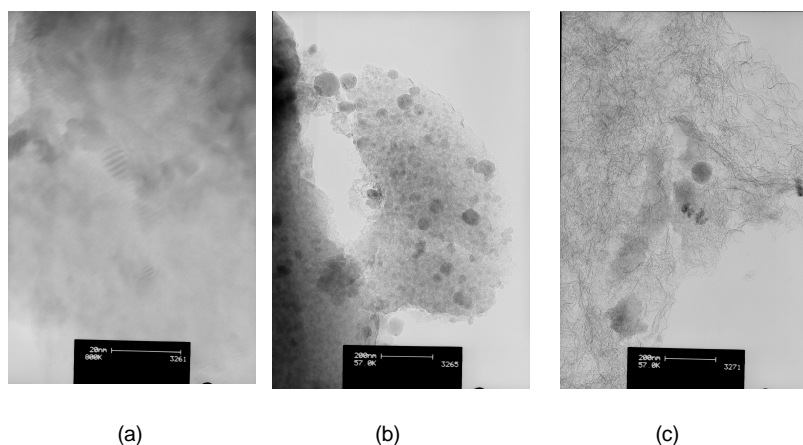


Figura 3.14. Micrografías obtenidas mediante análisis TEM de los carbones activos. a.- SC-G. b.- SC-G-T y c.- SC-G-W.

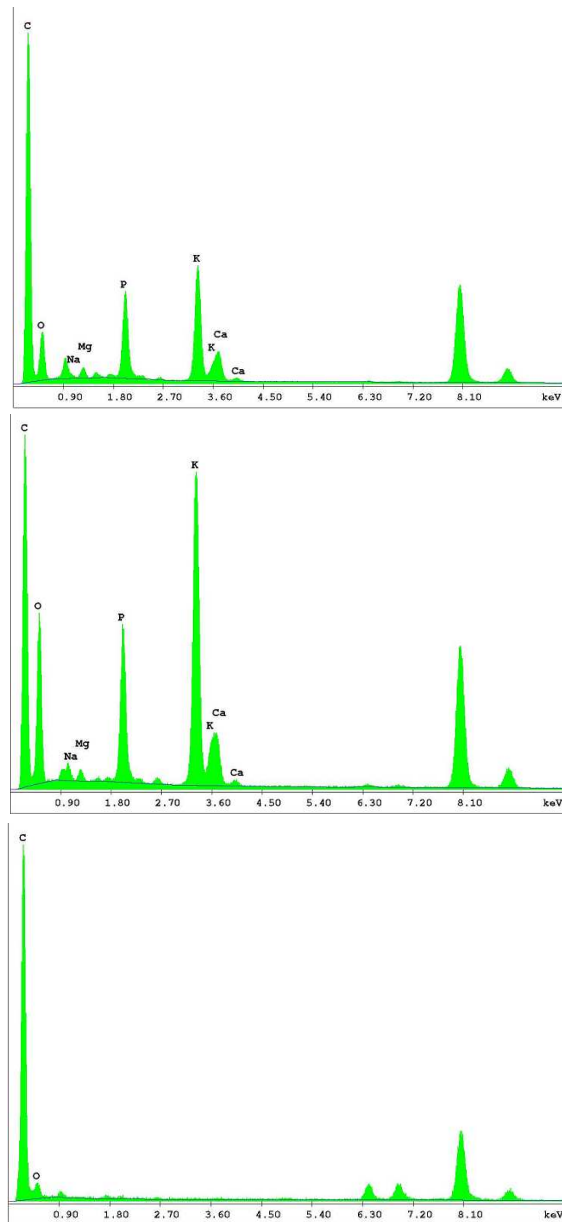


Figura 3.15. Análisis elemental obtenido mediante una sonda EDAX de SC-G (a); SC-GT (b); SC-GW (c).

La micrografía (a) correspondiente al carbón activo SC-G presenta unos cristales menores de 10 nm, indicando que la activación de cáscara de cítrico produce un carbón activo con presencia de cristales de sales de potasio bien dispersos, que lo puede hacer interesante para posibles aplicaciones catalíticas. El tratamiento térmico (b) produce el aumento del tamaño de estos cristales hasta los 40 nm, los cuales son prácticamente eliminados tras el proceso de lavado (c).

Para analizar la composición química de estos cristales se utilizó una sonda EDAX, acoplada al TEM. La Figura 3.15 muestra el análisis elemental obtenido mediante al bombardeo de electrones a las anteriores muestras. El carbón activo presenta una alta presencia de potasio, fósforo y calcio. Con el tratamiento térmico se produce un aumento significativo de las cantidades relativas de estos elementos, mientras que con el lavado son prácticamente eliminados.

### **3.4 Conclusiones.**

Se han obtenido carbonizados y carbones activos a partir de residuos de cáscara de naranja mediante carbonización y activación física con CO<sub>2</sub>. Los carbones activos preparados poseen una estructura porosa bien desarrollada. Este hecho unido a que posee un importante contenido en materia inorgánica, principalmente sales de potasio y calcio, como muestran los análisis de XPS y EDAX, los hace muy interesantes para ser usados en diferentes aplicaciones catalíticas.

Este significativo contenido en cenizas de los carbones activos puede ser reducido casi en su totalidad mediante lavado ácido, que adicionalmente libera parte de su estructura microporosa. Aunque para los carbonizados esto no es tan inmediato, debido a la estructura microporosa tan estrecha que presentan, lo que dificulta una mayor eficiencia del lavado.

El tratamiento térmico a 900 °C genera en estos carbones una activación adicional debido a la presencia de potasio, que actúa como agente gasificante. Aunque a priori este desarrollo poroso no es tan evidente, ya que el potasio probablemente se encuentre bloqueando la boca de los

poros, y no es hasta que se realiza un lavado ácido, cuando es accesible toda la porosidad desarrollada.

Por último, con los diferentes tratamientos se ha conseguido un carbón activo denominado SC-G-T-W con un  $A_{\text{BET}}$  de 1200 m<sup>2</sup>/g y una gran contribución de micro y mesoporos.

### **Bibliografía**

---

<sup>1</sup> F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. CO<sub>2</sub> and steam gasification of a grapefruit skin char. *Fuel* 2002, 81, 423-429.

<sup>2</sup> N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. CO<sub>2</sub> gasification of eucalyptus wood chars. *Fuel* 1996, 75, 1505-1508.

<sup>3</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. CO<sub>2</sub> reactivity of eucalyptus Kraft lignin chars. *Carbon* 1993, 31, 53-61.

<sup>4</sup> N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel* 1996, 75, 1701-1706.

<sup>5</sup> F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. González. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agent in the preparation of activated carbons. *Carbon* 1995, 33, 15-23.

<sup>6</sup> F. Kapteijn, J.A. Moulijn. In: Figueiredo J.L., Moulijn J.A., editors. *Carbon and coal gasification*. Dordrecht: Martines Nijhoff Publishers, 1986, p. 291.

<sup>7</sup> D. Mc Kee. *Chemistry and physics of carbons*. New York: Dekker, 1981, p.16.

<sup>8</sup> H. Jüntgen. Applications of catalysts to coal gasification processes. Incentives and perspectives. *Fuel* 1983, 62, 234-238.

<sup>9</sup> B.J. Wood, K.M. Sancier. The mechanism of the catalytic gasification of coal char: a critical review. *Catalysis Reviews, Science and Engineering* 1984, 26, 233-279.

<sup>10</sup> D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Preparation of activated carbon from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon* 2001, 39, 741-749.

- <sup>11</sup> M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* 2003, 41, 267-275.
- <sup>12</sup> J. Díaz-Terán, D.M. Nevskaja, J.L.G. Fierro, A.J. López-Peinado, A. Jerez. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous Mesoporous Materials* 2003, 60, 173-181.
- <sup>13</sup> J. Gañan, C.M. González-García, J.F. González, E. Sabio, A. Macías-García, M.A. Díaz-Díez. Preparation of activated carbons from bituminous coal pitches. *Applied Surface Science* 2004, 238, 347-354.
- <sup>14</sup> M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. Role of chemical activation in the development of porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 2004, 241, 15-25.
- <sup>15</sup> F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. González. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* 1995, 33, 15-23.
- <sup>16</sup> A.H. El-Sheikh, A.P. Newman, H.K. Al-Daffaee, S. Phull, N. Cresswell. Characterization of activated carbons prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 2004, 71, 151-164.
- <sup>17</sup> D. Mohan, K.P. Singh, S. Sinha, D. Gosh. Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. *Carbon* 2005, 43, 1680-1693.
- <sup>18</sup> K. Gergova, S. Eser. Effects of the activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. *Carbon* 1996, 34, 879-888.
- <sup>19</sup> M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Catarla, M.J. Selles. Porosity in granular activated carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 1995, 33, 1105-1113.
- <sup>20</sup> M.G. Lussier, J.C. Shull, D.J. Miller. Activated carbons from cherry stones. *Carbon* 1994, 32, 1493-1498.
- <sup>21</sup> C.A. Toles, W.E. Marshall, L.H. Wartelle, M.M. Johns. Acid activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology* 2000, 71, 87-92.
- <sup>22</sup> C.A. Toles, W.E. Marshall, L.H. Wartelle, A. Mc Aloon. Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology* 2000, 75, 197-203.

- <sup>23</sup> A. Marcilla, S. García-García, M. Asensio, J.A. Conesa. Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells. *Carbon* 2000, 38, 429-440.
- <sup>24</sup> G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous Mesoporous Materials* 2005, 82, 79-85.
- <sup>25</sup> T. Otawa, M. Yamada, R. Tanibata, M. Kawakami. In: Vansant E.F., Dewolfs R. (Eds). *Gas Separation Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990, 263-270.
- <sup>26</sup> P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun, J.B. Donnet. Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons. *Fuel* 1986, 65, 1447-1449.
- <sup>27</sup> H. Marsh, D.S. Yan, T.M. O'Grady, A. Wennenberg. Formation of activated carbon from cokes using potassium hydroxide. *Carbon* 1984, 22, 603-611.
- <sup>28</sup> D. Adinata, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ . *Bioresource Technology* 2007, 98, 145-149.
- <sup>29</sup> J. Hayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with  $K_2CO_3$ : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, 55, 63-68.
- <sup>30</sup> J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, F. Nasir Ani. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ . *Carbon* 2002, 40, 2381-2386.
- <sup>31</sup> K.J. Masters, B. McEnaney. The development of porous structure and microporosity in cellulose carbons. *Carbon* 1982, 22, 595-601.
- <sup>32</sup> J. Pastor-Villegas, C.J. Durán-Valle, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gómez-Serrano. Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose. *Carbon* 1998, 36, 1251-1256.
- <sup>33</sup> E. Raimundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon* 2005, 43, 786-795.
- <sup>34</sup> J.L. Figueredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999, 37, 1379-1389.

- <sup>35</sup> U. Zielke, K.H. Hüttinger, W.P. Hoffman. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon* 1996, 8, 983-998.
- <sup>36</sup> B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, G.A. Somorjai. TPD and XPS studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption on clear polycrystalline graphite. *Carbon* 1998, 26, 507-514.
- <sup>37</sup> F. Kapteijn, G. Abbel, J.A. Moulijn. Carbon dioxide gasification of carbon catalyzed by alkali metals. Reactivity and mechanism. *Fuel* 1984, 63, 1036-1042.
- <sup>38</sup> D.M. Nevskaya, A. Santianes, V. Muñoz, A. Guerrero-Ruiz. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbon: an adsorption and kinetic study. *Carbon* 1999, 37, 1065-1074.
- <sup>39</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Edited by: J. Chastain, R.C. King, Jr. Published by: Physical Electronics, Inc.
- <sup>40</sup> J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Preparation of Hemp derived Activated Carbon Monolitos. Adsorption of Water Vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, 47, 1288-1296.
- <sup>41</sup> X. Wu, L.R. Radovic. Inhibition catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorous. *Carbon* 2006, 44, 141-151.
- <sup>42</sup> Y. Yan, A. Neville, D. Dowson. Biotribocorrosion- an appraisal of the time dependence of wear and corrosion interactions: II. Surface analysis. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2006, 39, 3206-3212.
- <sup>43</sup> P. Huang, K.-W. Xu, Y. Han. Preparation and apatite layer formation of plasma electrolytic oxidation film on titanium for biomedical application. *Materials letters* 2005, 59, 185-189.
- <sup>44</sup> L. Cizaire, J.M. Martin, Th. Le Mogne, E. Gresser. Chemical analysis of overbased calcium sulfonate detergents by coupling XPS, ToF-SIMS, XANES and EFTEM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 2004, 238, 151-158.
- <sup>45</sup> S.G. Chen, R.T. Yang. Unified mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification reactions of carbon by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Energy & Fuels* 1997, 11, 421-427.
- <sup>46</sup> A.A. Lizzio, L.R. Radovic. Transient kinetics study of catalytic char gasification in carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1991, 30, 1735-1744.
- <sup>47</sup> D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, P. Joly. Calcium-carbon interaction study: its importance in the carbon gas reactions. *Carbon* 1991, 29, 361-369.

---

<sup>46</sup> D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F.H.M. Dekker, F. Kapteijn. Isotopic steady-state and step-response study on carbon gasification catalyzed by calcium. Carbon 1995, 33, 1147-1154.

<sup>48</sup> D.W. McKee. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon. Fuel 1983, 62, 170-175.

<sup>50</sup> M.J. Vera, A.T. Bell. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char. Fuel 1978, 57, 194-200.



## **4 Preparación y Caracterización de Catalizadores de Cromo soportados sobre Carbones Activos de Cáscara de Cítrico.**

### **4.1 Introducción.**

Los carbones activos pueden obtenerse a partir de materiales orgánicos con alto contenido en carbono como la madera, el carbón, lignina, polímeros y diferentes residuos biomásicos.<sup>1-7</sup> La demanda mundial de carbones activos va en aumento debido a su alta capacidad de adsorción, para su uso en procesos de purificación y separación. Paralelamente el interés por los residuos biomásicos para su uso como materia prima en la obtención de carbones activos, de menor coste también ha aumentado, siendo utilizados diferentes precursores como huesos de frutas, bagazo de caña de azúcar,<sup>8,9</sup> etc.

En el capítulo anterior se ha presentado la obtención de carbones activos a partir de cáscara de naranja mediante activación física con dióxido de carbono. En este capítulo se estudiará la obtención de carbones activos mediante activación química con ácido fosfórico. La activación química consta de una primera etapa de mezcla del agente activante con el precursor, seguido de una etapa de activación a temperaturas entre 400-900 °C, y finalmente un proceso de lavado para eliminar los restos de agente activante.

El efecto de las variables de operación: temperatura, tiempo de contacto, caudal y relación de impregnación sobre la activación química con  $H_3PO_4$  ha sido ampliamente estudiado<sup>1,2,8,10,11</sup> y dependiendo del precursor utilizado, pueden obtenerse una amplia variedad de carbones activos, con diferente porosidad y química superficial, presentado diferentes óptimos para las condiciones experimentales empleadas.

Los carbones activos preparados por activación química con  $H_3PO_4$  pierden todo el contenido en materia inorgánica que contiene la cáscara de cítrico y que ha sido ampliamente comentado en el capítulo anterior. Con objeto de buscar una aplicación catalítica a los carbones activos

preparados, sin perder la esencia de usar un residuo biomásico para revalorizarlo y obtener un carbón activo de bajo coste, se decidió impregnar estos carbones activos con una fase activa relativamente barata, como son los óxidos metálicos de metales de transición y entre ellos se eligió el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

El óxido de cromo es un polvo de color verde, insoluble en agua y etanol y es ligeramente soluble en ácidos y álcalis. Este catalizador se utiliza en la industria química para la síntesis de amoníaco (proceso Haber-Bosch), en procesos de polimerización<sup>12</sup> y en diversas reacciones de oxidación y deshidrogenación catalítica.<sup>13,14</sup> Además en la bibliografía pueden encontrarse estudios sobre diferentes aplicaciones catalíticas de estos catalizadores como reducción de  $\text{NO}$ ,<sup>15,16</sup> reacciones simultáneas de oxidación de  $\text{CO}$  y reducción de  $\text{NO}$ ,<sup>17-19</sup> oxidación de cloruro de metileno,<sup>20</sup> etc.

El objetivo de este capítulo es la preparación y caracterización de catalizadores de cromo soportados sobre carbones activos de cáscara de naranja preparados por activación química con ácido fosfórico. Al igual que en el capítulo anterior se analizará la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades físico-químicas de los catalizadores y carbones activos preparados.

#### **4.2 Metodología experimental.**

La cáscara de cítrico se impregnó con una disolución acuosa de ácido fosfórico del 85% (w/w), posteriormente se secó durante 24h a 60 °C. La relación de impregnación (masa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /masa de precursor) usada fue de 3. La cáscara impregnada se carbonizó-activó en atmósfera inerte, de  $\text{N}_2$ , a 500 °C durante 2h, en una instalación como la esquematizada en la Figura 2.1. La muestra resultante se lavó con agua destilada a 60 °C hasta que el agua de lavado tuvo pH neutro y se secó en una estufa, obteniéndose de esta forma, el carbón activo denominado CAC. Este carbón activo se trató térmicamente a 900 °C en una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  para eliminar los grupos oxigenados superficiales, al igual que en el capítulo anterior, resultando el carbón activo CAC-TT.

Ambos carbones activos fueron impregnados mediante el método de la humedad incipiente con una disolución acuosa de nitrato de cromo,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , con la cantidad adecuada de éste para obtener un 10% del óxido más estable  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Después de secar a vacío durante 24h a 100 °C, las muestras fueron calcinadas en atmósfera inerte a 400 °C durante 6h, dando lugar a los catalizadores CAC-Cr y CAC-TT-Cr, respectivamente. Por último, el catalizador CAC-Cr fue sometido a un tratamiento térmico a 900 °C, obteniéndose el CAC-Cr-TT. La preparación de los catalizadores y los carbones activos antes indicados se resume en la Figura 4.1.

La estructura porosa de las muestras fue analizada mediante adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a -196 °C y adsorción de  $\text{CO}_2$  a 0 °C. La química superficial de los catalizadores se ha analizado mediante desorción térmica programada (DTP) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La morfología superficial ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

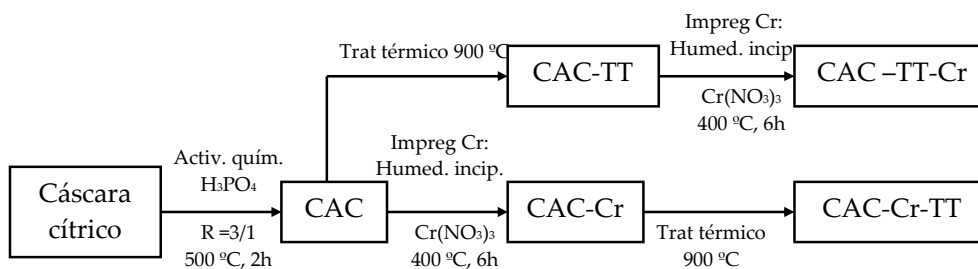


Figura 4.1. Esquema de la preparación de los catalizadores de cromo y los carbones activos preparados.

### 4.3 Resultados y discusión.

#### 4.3.1 Estructura porosa

La Figura 4.2 muestra las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  de los catalizadores de cromo preparados y los carbones activos usados como soportes. Todas las muestras presentan una isoterma de tipo I modificada, característica de carbones con una estructura microporosa desarrollada y con una contribución significativa de mesoporos. El carbón activo (CAC) presenta una notable adsorción a bajas presiones relativas, asociada a la adsorción en microporos, y un aumento de la cantidad adsorbida en el rango de presiones relativas entre 0.4-0.9, correspondiente a los mesoporos. La presencia del ciclo de histéresis indica que se produce condensación capilar en el interior de los mesoporos.

El desarrollo de la porosidad por activación química con ácido fosfórico se produce cuando el ácido se combina con las especies orgánicas para formar fosfatos y polifosfatos que conectan y entrecruzan fragmentos de los biopolímeros que constituyen la cáscara de cítrico. La interacción de los grupos fosfato entre las láminas hidrocarbonadas produce una expansión de la matriz carbonosa, dejando, después de lavar el ácido, la estructura porosa accesible.<sup>1,7,21</sup>

El tratamiento térmico produce una disminución de las cantidades de nitrógeno adsorbidas en todo el rango de presiones relativas, debido a una contracción de la estructura porosa. Esta reducción es generada por la rotura de los enlaces cruzados formados durante el proceso de activación con ácido fosfórico responsables del desarrollo poroso<sup>1,7,8,21</sup> y el consiguiente reordenamiento de la matriz sólida.

La impregnación con cromo provoca una disminución de los volúmenes adsorbidos en todo el rango de presiones relativas del catalizador con respecto al soporte carbonoso. La reducción de la estructura porosa se debe al bloqueo parcial de la estructura del carbón activo durante la

impregnación. La fase activa  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es dispersada en toda la superficie disponible, bloqueando una parte significativa de los poros.<sup>20</sup>

Las isothermas de los catalizadores CAC-Cr-TT y CAC-TT-Cr muestran también una reducción significativa de poros, como consecuencia de los tratamientos térmicos y de la impregnación, fuertemente dependiente del orden en que se produzcan ambos procesos. Así, el CAC-Cr-TT es en él que se produce una mayor contracción de la estructura porosa. Esto es debido a que la impregnación con cromo en el carbón activo CAC genera una mayor disminución de los volúmenes adsorbidos en todo el rango de presiones relativas comparado con la impregnación sobre el CAC-TT. Kang et al.<sup>20</sup> sugieren que la superficie oxidada de un carbón puede adsorber mayores cantidades de iones cromo que difunden más fácilmente por el interior de los poros, mejorando su dispersión y disminuyendo uniformemente su estructura porosa. Por lo que según este autor, la difusión y dispersión del cromo es mejor cuanto más oxidada esté la superficie del carbón, lo que provocaría una mayor disminución de la superficie accesible al  $\text{N}_2$  bloqueada por el cromo en el caso del CAC-Cr. Esta disminución de superficie junto con la asociada al tratamiento térmico, que es similar independientemente del catalizador al que se le realice, explican las diferencias encontradas para ambos carbones.

Los parámetros característicos de la estructura porosa, obtenidos de las isothermas de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ , de los catalizadores de cromo y los soportes de carbón activo, se recogen en la Tabla 4.1. Las diferencias entre los valores de  $A_{\text{BET}}$  superiores a los de  $A_{\text{DR}}$  son indicativos de una estructura porosa ancha. Los volúmenes de mesoporos son en todos los casos mayores a los de microporo ( $V_t$ ) indicando una alta contribución de la mesoporosidad, como muestran, también, los altos valores de área externa. En cuanto a la microporosidad, generalmente en todas las muestras, los volúmenes de microporos calculados a partir de la isoterma de  $\text{N}_2$  son menores que los de  $\text{CO}_2$ , lo que da una idea de que la microporosidad que presentan, es bastante estrecha. En el catalizador CAC-Cr se reduce en un 50% el volumen de mesoporos con respecto al soporte CAC, generando un ligero aumento de la microporosidad.

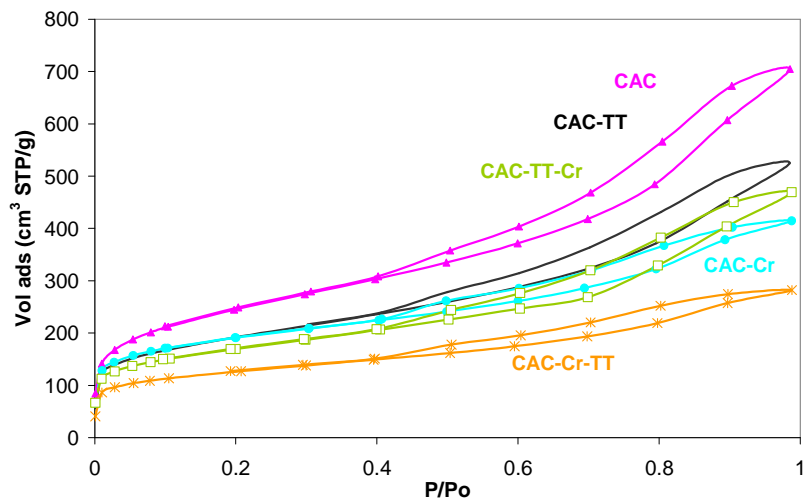


Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de los catalizadores de cromo y sus soportes.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales de los catalizadores de cromo y los soportes de carbón activo.

	$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_t$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{me}}$ (m <sup>3</sup> /g)	$A_{\text{DR}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{DR}}$ (cm <sup>3</sup> /g)
<b>CAC</b>	881	0.159	592	0.879	417	0.159
<b>CAC-TT</b>	683	0.136	439	0.633	398	0.151
<b>CAC-Cr</b>	669	0.181	319	0.443	351	0.133
<b>CAC-TT-Cr</b>	598	0.101	397	0.589	384	0.146
<b>CAC-Cr-TT</b>	440	0.115	223	0.307	323	0.123

### 4.3.2 Química superficial

La Figura 4.3.a y b muestran la evolución del CO y CO<sub>2</sub> con respecto a la temperatura durante la DTP de los catalizadores de cromo y sus soportes carbonosos. La desorción de CO, en el soporte carbonoso CAC, se produce mayoritariamente a partir de 700 °C. Esta evolución podría

asignarse, en gran medida, a la presencia de enlaces entre el fósforo y la superficie del carbón, en forma de C-O-PO<sub>3</sub> y C-PO<sub>3</sub>, que son relativamente débiles a altas temperaturas<sup>22-24</sup> y a la descomposición de grupos carbonilos y quinonas. Sólo una pequeña cantidad de CO se desorbe a temperaturas inferiores a 700 °C, como consecuencia de la descomposición de grupos anhídridos, fenoles y éteres.

Los carbones activos preparados a partir de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> desorben cantidades bajas de CO<sub>2</sub> durante la DTP debido a la menor presencia de grupos carboxilos, lactonas y anhídridos, con un hombro a altas temperaturas formado probablemente por reacciones secundarias.<sup>25,26</sup> La difusión de los gases es lenta en los microporos más estrechos, de forma que el CO que sale a elevada temperatura puede reaccionar con un oxígeno enlazado a la superficie del carbón dando lugar a CO<sub>2</sub>. Igualmente pueden existir grupos del tipo anhídrido de ácido fosfórico (O=C-O-PO<sub>3</sub>) que podrían descomponer produciendo CO<sub>2</sub> a alta temperatura dejando grupos superficiales del tipo C-PO<sub>3</sub>.<sup>27</sup>

La impregnación de ambos soportes (CAC y CAC-TT) con cromo produce una serie de reacciones superficiales que generan una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales. Los catalizadores CAC-Cr y CAC-TT-Cr poseen una importante presencia de anhídridos, fenoles y un considerable aumento en la evolución de grupos carbonilos y quinonas.

Para el catalizador CAC-Cr-TT y el soporte CAC-TT la desorción de CO viene asociada a la evolución de grupos carbonilos y quinonas junto con la presencia de grupos C-O-PO<sub>3</sub> y/o C-PO<sub>3</sub>. En un estudio similar con monolitos de carbón activo de cáñamo<sup>23,27</sup> se observó la aparición de CO que desorbía a altas temperaturas en una segunda y tercera DTP consecutiva. Estos resultados pueden explicarse por la presencia de grupos C-O-PO<sub>3</sub>.

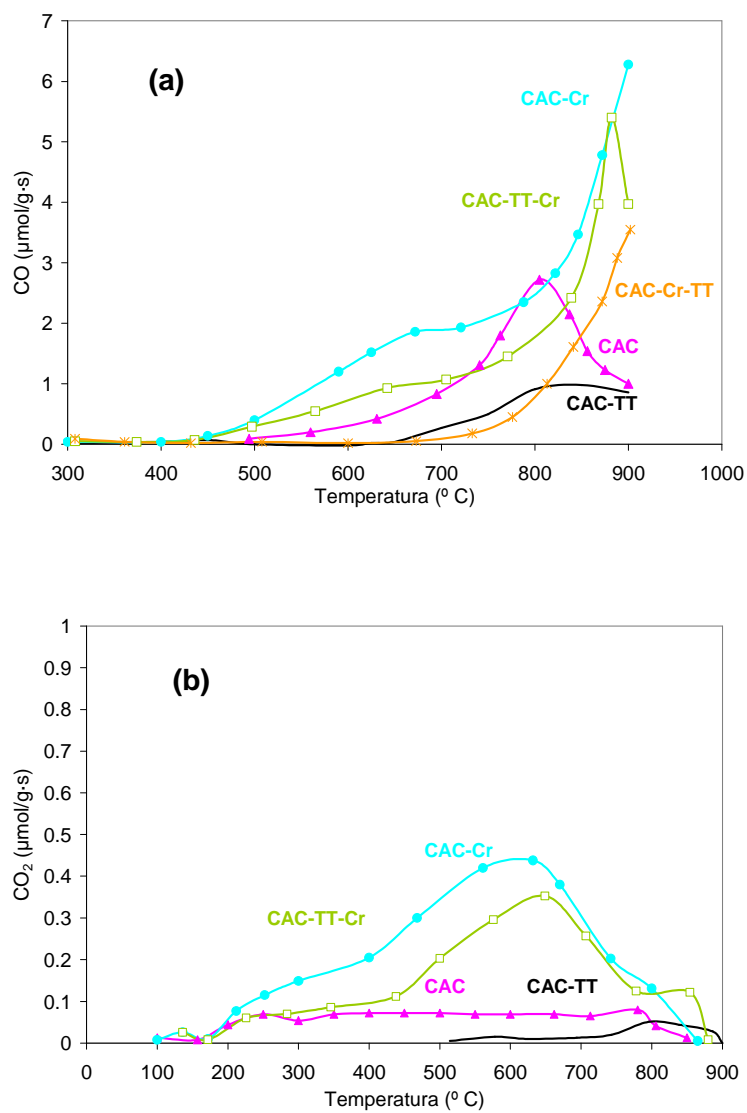


Figura 4.3. Desorción térmica programada de los catalizadores de cromo y sus soportes carbonosos. a.- Evolución CO. b.- Evolución CO<sub>2</sub>.



Es posible que en la primera DTP se desorba el oxígeno unido al carbono y al fósforo en forma de CO generándose sitios activos sobre la superficie del carbón, susceptibles de enlazarse al fósforo y/o a grupos hidroxilos unidos al fósforo, produciendo grupos del tipo C-PO<sub>2</sub>-O-C. Estos nuevos grupos pueden producir, a elevada temperatura, durante las DTPs segunda y tercera, una nueva desorción de CO. Esto justificaría la evolución de CO en estos carbones tratados a 900 °C, aunque las diferencias observadas en CAC-Cr-TT y CAC-TT pueden ser debidos a la presencia de cromo.

La Tabla 4.2 recoge las cantidades desorbidas de CO y CO<sub>2</sub> durante la DTP. El tratamiento térmico reduce de manera significativa, aunque no totalmente las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> desorbidas, de forma que siguen apareciendo sendos picos a altas temperaturas. Estos picos pueden ser justificados por la presencia de grupos C-O-PO<sub>3</sub>, como se comentó anteriormente.<sup>23,27</sup>

Tabla 4.2 Cantidades de CO y CO<sub>2</sub> emitidas durante los análisis de DTP

	<b>CO (mmol/g) CO<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	
<b>CAC</b>	2.791	0.110
<b>CAC-TT</b>	1.002	0.040
<b>CAC-Cr</b>	5.594	1.013
<b>CAC-TT-Cr</b>	3.893	0.714
<b>CAC-Cr-TT</b>	1.501	0.032

La concentración másica superficial relativa de los catalizadores y soportes carbonosos se han calculado a partir de los análisis de XPS, los resultados se recogen en la Tabla 4.3. Los componentes mayoritarios son carbono y oxígeno, debido al soporte carbonoso, con cantidades importantes de fósforo y cromo, para los catalizadores de cromo. El fósforo proviene de la

activación química, ya que con el proceso de lavado no se elimina totalmente el fósforo de la superficie del carbón.<sup>23,28</sup> En cuanto a los porcentajes de cromo, éstos corresponden aproximadamente al 10% de óxido de cromo teórico.

El estudio del espectro XPS correspondiente a la zona espectral del Cr 2p ha sido realizada para todos los catalizadores de cromo teniendo en cuenta que el cromo se presenta como un doblete, cuyos picos se encuentran separados 9.8 eV, y que tienen una relación de áreas de 2:1.<sup>29,30</sup> El espectro elemental del Cr de los diferentes catalizadores presenta un único doblete cuyo pico principal se encuentra centrado a una energía de ligadura de 577.6 eV, correspondiente al Cr<sup>3+</sup>, lo que confirma la presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador.<sup>20,29,31</sup> No se observó ningún cambio en el estado de oxidación del cromo para los diferentes catalizadores.

Tabla 4.3. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS para los catalizadores de cromo y sus soportes carbonosos.

	<b>C<sub>1s</sub>(%)</b>	<b>O<sub>1s</sub>(%)</b>	<b>Cr<sub>2p</sub>(%)</b>	<b>N<sub>1s</sub>(%)</b>	<b>P<sub>2p</sub>(%)</b>
<b>CAC</b>	84.78	10.93	-	0.56	3.73
<b>CAC-TT</b>	84.97	10	-	0.70	4.33
<b>CAC-Cr</b>	77.13	15.06	3.17	0.93	3.71
<b>CAC-TT-Cr</b>	75.83	15.39	3.22	0.91	4.64
<b>CAC-Cr-TT</b>	83.35	9.02	2.38	0.99	4.26

El estudio textural se ha realizado por microscopía de transmisión de electrones (TEM). Las micrografías obtenidas en el TEM para algunas de las muestras obtenidas se han representado en la Figura 4.4. a-c. El catalizador CAC-Cr, Figura 4.4.b, presenta unas zonas oscuras bastante dispersas que no aparecen en el soporte, CAC, Fig. 4.4.a. Sin embargo, en el CAC-TT-Cr, Fig.

4.4.c, estas zonas son de un tamaño considerablemente mayor y mucho menos dispersas, debido a, como se ha comentado anteriormente, que los grupos oxigenados favorecen la dispersión del cromo, por lo que un tratamiento térmico previo a la deposición de la fase activa, favorece la aglomeración del cromo, disminuyendo su dispersión.

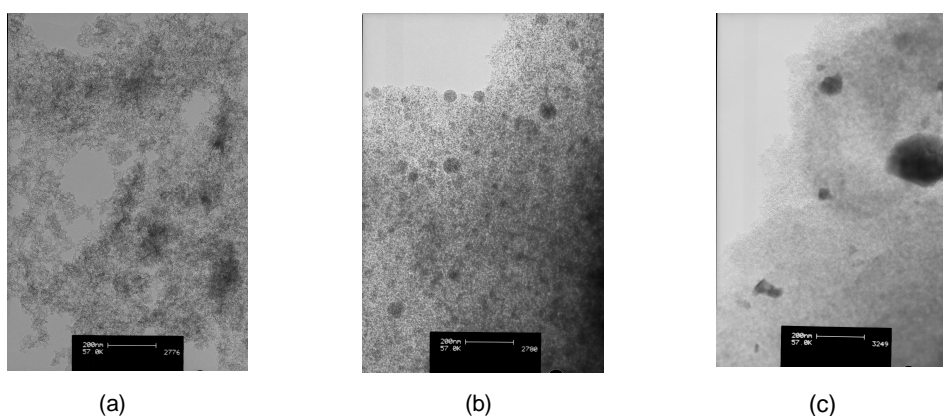


Figura 4.4. Micrografías obtenidas por TEM de algunos de los catalizadores de cromo y sus soportes. a.- CAC. b.- CAC-Cr. c.-CAC-TT-Cr.

#### 4.4 Conclusiones.

Se han preparado carbones activos de cáscara de cítrico, preparados mediante activación química con ácido fosfórico, sobre los que se ha depositado  $\text{Cr}^{3+}$  en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como fase activa, obteniéndose así catalizadores de cromo soportados sobre carbones activos.

Estos catalizadores y carbones activos poseen un elevado desarrollo poroso, con una contribución significativa de micro y mesoporos. La impregnación con cromo implica un cierto bloqueo de la estructura porosa. La realización de un tratamiento térmico produce una contracción de la porosidad generada por la rotura de los enlaces cruzados formados durante el

proceso de activación con ácido fosfórico responsables del desarrollo poroso; y elimina en gran medida los grupos oxigenados superficiales.

El cromo se encuentra bien disperso en los soportes carbonosos que presentan una superficie más oxidada, estando probablemente presente como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Los carbones que son sometidos a un tratamiento térmico para eliminar los grupos oxigenados superficiales presentan una menor dispersión y un mayor desarrollo de la estructura porosa.

### Bibliografía

- 
- <sup>1</sup> J. Jagtoyen, F. Derbyshire. Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Activation. Carbon 1998, 36, 1085-1097.
- <sup>2</sup> A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón. Synthetic Carbons Activated with Phosphoric Acid. I. Surface Chemistry and Ion Binding Properties. Carbon 2002, 40, 1493-1505.
- <sup>3</sup> A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón. Surface Chemistry of Phosphorous-Containing Carbons of Lignocellulosic Origin. Carbon 2005, 43, 2857-2868.
- <sup>4</sup> L. Hsu, H. Teng. Influence of Different Chemical Reagents on the Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal. Fuel Processing Technology 2000, 64, 155-166.
- <sup>5</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. Activated Carbons from  $\text{CO}_2$  Partial Gasification of Eucalyptus Kraft Lignin. Energy&Fuels 1993, 7, 133-138.
- <sup>6</sup> N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. Activated Carbons from Uruguayan Eucalyptus Wood. Fuel 1996, 15, 1701-1706.
- <sup>7</sup> T. Vernersson, P.R. Bonelli, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman. Arundo Donax Cane as a Precursor for Activated Carbons Preparation by Phosphoric Acid Activation. Bioresource Technology 2002, 83, 95-104.
- <sup>8</sup> M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. Role of Chemical Activation in the Development of Carbon Porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 2004, 241, 15-25.

- <sup>9</sup> K. Gergova, S. Eser. Effects of the Activation Method on the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stones. *Carbon* 1996, 34, 879-888.
- <sup>10</sup> F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Activated Carbon Fibers from Nomex by Chemical Activation with Phosphoric Acid. *Carbon* 2004, 42, 1419-1426.
- <sup>11</sup> M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Catarla, M.J. Sellés. Porosity in Granular Carbons Activated with Phosphoric Acid. *Carbon* 1995, 33, 1105-1113.
- <sup>12</sup> M.P. McDaniel. Supported chromium catalysts for ethylene polymerization. *Advances in Catalysis* 1985, 33, 47-98.
- <sup>13</sup> B. Grzybowska, J. Stoczyński, R. Grabowski, K. Wcisło, A. Kozłowska, J. Stoch, J. Zieliński. Chromium oxide/alumina catalysts in oxidative dehydrogenation of isobutene. *Journal of Catalysis* 1998, 178, 687-700.
- <sup>14</sup> B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today* 1999, 51, 223-232.
- <sup>15</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. NO reduction by activated carbon. 6. *Catalysis by transition metals. Energy&Fuels* 1995, 9, 976-983.
- <sup>16</sup> T. Grzybek, M. Rogóz, H. Papp. The interaction of NO with active carbons promoted with transitions metal oxides/hydroxides. *Catalysis Today* 2004, 90, 61-68.
- <sup>17</sup> S. Stegenga, R. van Soest, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Nitric oxide reduction and carbon monoxide oxidation over carbon-supported copper-chromium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993, 2, 257-275.
- <sup>18</sup> F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch, J.A. Moulijn. Alternatives to noble metal catalysts for automotive exhaust purification. *Catalysis Today* 1993, 16, 273-287.
- <sup>19</sup> G. Mul, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. The effect of NOx and CO on the rate of transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: An exploratory study. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, 17, 205-220.
- <sup>20</sup> M. Kang, C. Lee. Methylene chloride oxidation on oxidative carbon-supported chromium oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2004, 266, 163-172.
- <sup>21</sup> J. Blanco Castro, P.R. Bonelli, E.G. Cerella, A.L. Cukierman. Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: Influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, 39, 4166-4172.

<sup>22</sup> X. Wu, L.R. Radovic. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. *Carbon* 2006, 44, 141-151.

<sup>23</sup> J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, 47, 1288-1296.

<sup>24</sup> J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Hemp-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. *Fuel* 2009, 88, 19-26.

<sup>25</sup> P.J. Hall, J.M. Calo. Secondary interactions upon thermal desorption of surface oxides from coal chars. *Energy & Fuels* 1989, 3, 370-376.

<sup>26</sup> H.P. Boehm. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 2002, 40, 145-149.

<sup>27</sup> J. Bedia García-Matamoros. Catalizadores Carbonosos obtenidos mediante Activación Química de Residuos Lignocelulósicos. Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, 2008.

<sup>28</sup> E. González-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J.J. Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* 2004, 38, 3043-3050.

<sup>29</sup> K. Jagannathan, A. Srinivasan, C.N.R. Rao. An XPS study of the surface oxidation states of metals in some oxide catalysts. *Journal of Catalysis* 1981, 69, 418-427.

<sup>30</sup> Y. Okamoto, M. Fujii, T. Imanaka, S. Teranishi. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Catalysts—Chromia–Alumina Catalysts. *Bulletin of Chemical Society (Japan)* 1976, 49, 859-863.

<sup>31</sup> T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, N. Tancredi, J. Piriz, G. Vivo, J.J. Rodríguez. Influence of surface composition and pore structure on Cr(III) adsorption onto activated carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002, 41, 6042-6048.

## **5 Adsorción de SO<sub>2</sub> sobre diferentes Carbones Activos obtenidos a partir de Residuos Lignocelulósicos.**

### **5.1 Introducción.**

El dióxido de azufre es un importante contaminante gaseoso que se produce principalmente como subproducto en los procesos de combustión. Aproximadamente se lanzan 100 millones de toneladas procedentes, casi en su totalidad, de la combustión del carbón. El consumo de carbón para producir energía eléctrica sigue aumentando debido a su disponibilidad, relativa estabilidad en el precio y por la ausencia de problemas relacionados con el almacenamiento del combustible usado, como viene sucediendo en las plantas de energía nuclear.

Como se mencionaba en la introducción de la Tesis, las fuertes restricciones legislativas para las emisiones de estos contaminantes, hacen necesaria la aplicación de diferentes técnicas para la reducción de las mismas. Existen numerosas tecnologías operativas y una creciente inversión en investigación y desarrollo de alternativas más eficientes y rentables. A modo de resumen, las tecnologías se pueden dividir en tres categorías, dependiendo de su localización en el proceso de combustión. La tecnología de precombustión abarca procesos físicos, como el simple lavado que elimina los compuestos más solubles, como los sulfatos; y procesos químicos, donde se eliminan principalmente los compuestos orgánicos de azufre.

Las tecnologías de reducción de azufre durante la combustión comprenden fundamentalmente la utilización de un lecho fluidizado donde se queman partículas de carbón en un lecho móvil, formado por partículas finas de dolomita o carbonato cálcico, mientras el SO<sub>2</sub> es retenido junto con la escoria como sulfato.

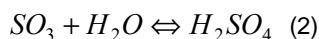
Dentro de la tercera categoría, en los llamados procesos de desulfuración en la postcombustión, la mayoría de las tecnologías están basadas en la absorción del SO<sub>2</sub> a través de reacciones

ácido-base sobre diferentes materiales secos o húmedos, los cuales producen en la mayoría de los casos una gran cantidad de subproductos.

Dentro de los procesos clasificados en postcombustión, en los últimos años se está implantando el desarrollo de materiales de alta superficie, empleándose como adsorbentes y/o catalizadores. Estos materiales engloban desde las zeolitas a los carbones activos.<sup>1-4</sup> El interés por los carbones activos como adsorbentes para la eliminación de SO<sub>2</sub> ha aumentado en los últimos años debido a su alta capacidad de adsorción y la posibilidad de ser usado simultáneamente como catalizador.<sup>5</sup> Además presentan una doble ventaja, ya que pueden ser regenerados y, a través de ellos obtenerse diferentes subproductos, que pueden ser empleados como materia prima en otros procesos industriales.

Un carbón activo de alta calidad para la eliminación del SO<sub>2</sub> debe tener una capacidad de adsorción alta, una cinética de adsorción rápida, baja reactividad con oxígeno, poca pérdida de la actividad después de la regeneración, una pérdida de carga mínima, alta resistencia mecánica y un bajo coste.<sup>6</sup>

En la oxidación del SO<sub>2</sub>, la obtención de un subproducto con gran salida en el mercado, como el ácido sulfúrico, atrae la atención dentro del campo de la catálisis.<sup>7</sup> Las reacciones a través de las cuales se lleva a cabo la conversión de SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O son:



La oxidación de SO<sub>2</sub> es exotérmica pero no ocurre fácilmente sin la presencia de un catalizador. El carbón activo resulta ser un buen catalizador para esta reacción. De hecho, la utilización de carbones activos para la eliminación de este óxido a bajas temperaturas es una opción interesante, que está siendo utilizada en Europa y Japón, tanto para la limpieza de gases de



combustión de carbón, como de plantas incineradoras, consiguiéndose eliminaciones de hasta un 95%. En estos procesos el catalizador se coloca habitualmente después del precipitador y justo antes de la chimenea y puede utilizarse sólo o junto con otros dispositivos dependiendo de las características de la instalación. El SO<sub>2</sub> reacciona con el agua y el oxígeno presente en los gases para formar ácido sulfúrico, que es retenido por el carbón activo, en donde se acumula, siendo posteriormente regenerado.

Desde el punto de vista práctico, la tecnología de producción de ácido sulfúrico, incluido el estudio de los catalizadores, ha sido ampliamente desarrollada, existiendo abundante información en publicaciones y patentes, aunque siempre para unas concentraciones elevadas de SO<sub>2</sub> del 10-15% y concentraciones de O<sub>2</sub> características de las diferentes tipos de plantas de fabricación de ácido sulfúrico.

#### **Antecedentes**

Se han realizado muchos estudios sobre la adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones activos para diferentes condiciones experimentales,<sup>8-10</sup> a continuación se resumen los trabajos más significativos.

Davini<sup>11</sup> analizó la adsorción de SO<sub>2</sub> a 25 °C sobre carbones activos. Este autor sugiere que la presencia de grupos básicos del tipo pironas sobre la superficie del carbón aumenta la adsorción de SO<sub>2</sub>. Y que existen dos tipos de SO<sub>2</sub> adsorbido; el más débilmente enlazado al carbón, que está relacionado con las propiedades físicas del carbón, y un segundo tipo que corresponde a un SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido, que depende de la naturaleza química de los grupos básicos superficiales.

Kisamori et al.<sup>4</sup> analizaron la influencia de un tratamiento térmico previo a la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, a temperaturas entre 30-100 °C. Estos autores concluyeron que la mayor parte de los grupos oxigenados superficiales inhiben la adsorción de SO<sub>2</sub>. En este sentido

Raymundo-Piñero et al.<sup>12</sup> estudiaron la oxidación de SO<sub>2</sub> a 30 °C obteniendo un resultado similar, aunque no llegaron a obtener una correlación entre la cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbida y los centros activos creados tras la descomposición de los grupos oxigenados superficiales. Además, sugieren que la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> se ve muy afectada por la distribución de tamaño de poro, encontrando un óptimo en torno a 7Å y que ésta se produce a través de la interacción de un SO<sub>2</sub> adsorbido con un O<sub>2</sub> en fase gas mediante un mecanismo similar al modelo cinético Eley-Rideal.<sup>5</sup> En un análisis de DTP posterior a la adsorción a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, encontraron principalmente una desorción de SO<sub>2</sub> por debajo de 150 °C correspondiente a un SO<sub>2</sub> débilmente adsorbido o fisisorbido y una desorción entre 200-500 °C debido a un SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido o quimisorbido en forma de SO<sub>3</sub>.

Lizzio et al.<sup>6</sup> estudiaron la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a 120 °C sobre carbones activos. Estos autores encontraron una correlación entre las capacidades de adsorción y la superficie específica medida con CO<sub>2</sub> y una relación inversa con el oxígeno quimisorbido. Además trataron sus carbones con HNO<sub>3</sub> obteniendo una superficie muy oxidada, que fue sometida a un tratamiento térmico. Las capacidades de adsorción obtenidas se normalizaron con respecto a los sitios libres dejados por el CO y el CO<sub>2</sub>, obteniéndose una buena correlación para el CO. En este trabajo se propone un mecanismo de adsorción paralelo y competitivo del SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre los centros activos, que transcurre mediante la disociación del oxígeno y la formación de complejos oxigenados superficiales que inhiben la adsorción. Finalmente, analizan el efecto de la activación con KOH proponiendo que los enlaces C-O-K se transforman, durante un tratamiento térmico a 925 °C, en C-K, los cuales no son reactivos para el SO<sub>2</sub>.

Álvarez-Merino et al.<sup>13</sup> analizaron la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de aire a 25 y 300 °C sobre carbones activos con óxidos alcalinos en su superficie. Estos autores encontraron que la capacidad de adsorción está controlada fundamentalmente por la microporosidad accesible al benceno y que la adición de óxidos alcalinos mejora la capacidad de adsorción del carbón activo original a 300 °C. Durante una DTP posterior al proceso de adsorción a una velocidad de

calentamiento de 20 °C/min, observaron dos picos de SO<sub>2</sub> alrededor de 100 y 300 °C, correspondiente a un SO<sub>2</sub> débilmente adsorbido o fisisorbido y a un SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido o quimisorbido. En un anterior trabajo de este grupo, Moreno-Castilla et al.<sup>14</sup> analizaron la adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones activos en presencia de aire, a 85 °C, obteniendo que la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> estaba relacionada, sobre todo, con la microporosidad accesible al benceno y al n-hexano, y con la basicidad total obtenida mediante valoración con HCl.

Guo et al.<sup>9</sup> estudiaron la adsorción de SO<sub>2</sub> a 25 °C sobre carbones activos preparados por activación con KOH, CO<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, obteniendo mejores resultados para los carbones preparados con KOH ya que introduce grupos funcionales básicos, adecuados para la adsorción de una molécula ácida, como es el SO<sub>2</sub>. Sin embargo, Daley et al.<sup>15</sup> realizaron estudios de adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a 120 °C sobre fibras de carbón activo, obteniendo una correlación directa entre la capacidad de adsorción y el CO<sub>2</sub> emitido durante el tratamiento térmico realizado a fibras de carbón activo oxidada.

Zhao et al.<sup>16</sup> estudiaron la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, analizando sus resultados por DTP y XPS. Estos autores encontraron que la actividad catalítica del carbón estaba directamente relacionada con la presencia de grupos oxigenados superficiales del tipo carbonilos, los cuales poseen basicidad de tipo Brønsted y son similares a los grupos pirónicos.

Li et al.<sup>17</sup> analizaron la influencia de los grupos oxigenados CO y CO<sub>2</sub> en la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a 30 °C sobre fibras de carbón activo. Los resultados que obtuvieron indicaban una relación directa entre la cantidad de grupos CO que descomponían tras un tratamiento térmico a 1100 °C y la mejora en la eliminación del SO<sub>2</sub>.

En la bibliografía existen diversos estudios sobre la influencia de la presencia de NO sobre la adsorción de SO<sub>2</sub>. Rubel y Stencil<sup>18</sup> estudiaron la adsorción de SO<sub>2</sub> y NO sobre un carbón activo a temperaturas entre 20-140 °C, observando un aumento en las capacidades de adsorción de

SO<sub>2</sub> en presencia de NO. Estos autores proponen que la adsorción de SO<sub>2</sub> se produce en centros activos donde el NO se oxida a NO<sub>2</sub>. Qiang et al.<sup>33</sup> han propuesto la formación de un intermediario del tipo [(NO<sub>2</sub>)(SO<sub>3</sub>)], a temperaturas de 100-120 °C, durante la co-adsorción de estos gases sobre carbones activos, que hace que aumente la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> de estos carbones. Además sugirieron que el SO<sub>2</sub> desplaza al NO adsorbido físicamente, siendo la mayoría del NO, químicamente adsorbido.

La influencia de la presencia de metales sobre la superficie de los carbones activos ha sido también ampliamente estudiada, desde metales alcalinos,<sup>13,19-21</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>22,23</sup> metales de transición,<sup>24,25</sup> obteniendo en la mayoría de los casos un importante aumento en la capacidad de adsorción.

A modo de resumen en la gran mayoría de los trabajos encontrados, puede establecerse; que una microporosidad estrecha favorece la adsorción de SO<sub>2</sub>, la impregnación con ciertos metales aumenta la capacidad de adsorción, mientras que sobre los grupos oxigenados no existe mucho consenso sobre cuáles son los tipos de complejos oxigenados que aumentan la capacidad de adsorción, ya que depende además del tipo de carbón, contenido mineral; etc., aunque mayoritariamente la eliminación de los grupos oxigenados básicos parecen proporcionar unos centros más activos para la adsorción de SO<sub>2</sub>.

En este capítulo se estudia la adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones activos obtenidos a partir de lignina Alcell por activación química con cloruro de zinc y sobre carbones activos obtenidos a partir de cáscara de cítrico por activación química y física, donde se analiza tanto la química superficial como la estructura porosa, la influencia del tratamiento térmico, la presencia de otros gases en la corriente de entrada, el lavado de la materia inorgánica, la temperatura de adsorción, la concentración de SO<sub>2</sub> en la entrada y su posible regeneración a lo largo de sucesivos ciclos y la influencia de la presencia de otros gases en la corriente.

El estudio se ha realizado a partir de los datos obtenidos de las curvas de ruptura, desorción en Helio y posterior desorción térmica programada en Helio. Por último se ha llevado a cabo una simulación de las curvas de ruptura mediante diferentes modelos que predigan los resultados experimentales.

## **5.2 Metodología experimental.**

Los experimentos de adsorción de SO<sub>2</sub> han sido llevados a cabo a presión atmosférica y diferentes temperaturas, en un reactor de lecho fijo, de un diámetro interno de 4 mm, usando cantidades variables de carbón activo (100-300 mg), en una instalación como la esquematizada en la Figura 2.2. El flujo total utilizado fue de 200 cm<sup>3</sup> (STP)/min, para concentraciones entre 1000-4000 ppm de SO<sub>2</sub>, 5 % O<sub>2</sub> y 1.3-10 % de H<sub>2</sub>O, a temperaturas entre 20 y 240 °C. Las concentraciones de SO<sub>2</sub> se han analizado mediante un analizador infrarrojo no-dispersivo Siemens, modelo Ultramat 23. Las concentraciones de CO y CO<sub>2</sub> con analizadores de Infrarrojo no-dispersivo Siemens, modelo Ultramat 22. Aunque en todos los experimentos los gases fueron también analizados mediante un espectrómetro de masas Balzers modelo MsCube para detectar la posible formación de otros compuestos, como por ejemplo SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, etc.

Los experimentos se realizan en tres etapas diferenciadas. La primera es una etapa de adsorción de SO<sub>2</sub> en diferentes condiciones, la segunda, desorción en gas inerte, Helio, a la misma temperatura de adsorción y la última etapa es una desorción térmica programada de SO<sub>2</sub> en Helio hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

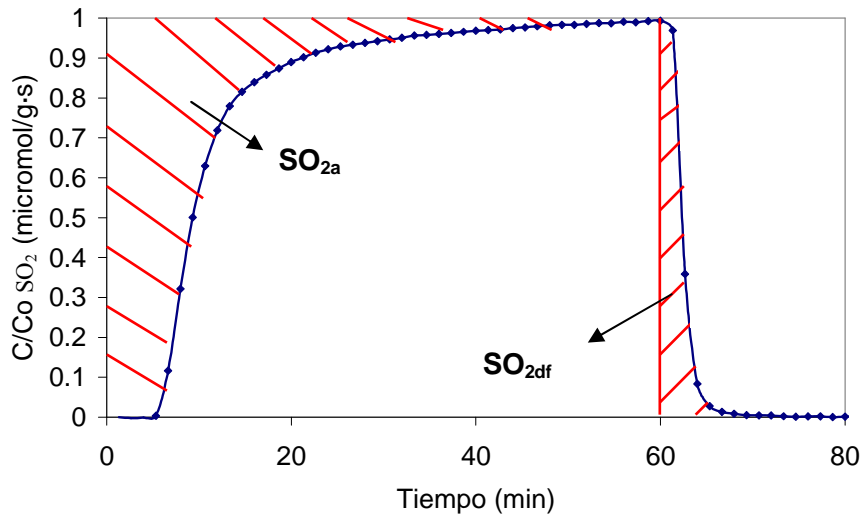


Figura 5.1. Curva tipo de las etapas de adsorción de  $\text{SO}_2$  – desorción de  $\text{SO}_2$  en Helio.

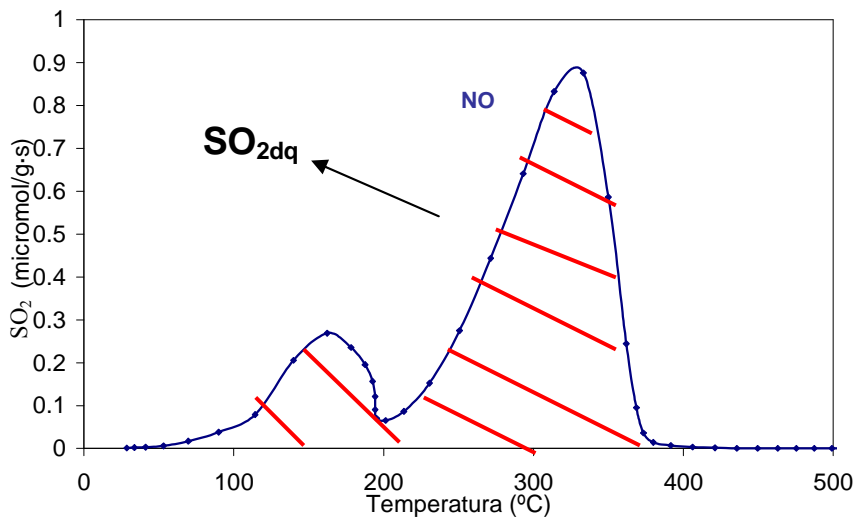


Figura 5.2. Curva tipo de la etapa de desorción térmica programada de  $\text{SO}_2$ .

De las curvas de adsorción-desorción representadas en la Figura 5.1 se puede obtener el tiempo de ruptura (definido en este trabajo como el tiempo necesario para que la concentración de salida

sea un 5% de la concentración de entrada), el SO<sub>2</sub> adsorbido (SO<sub>2a</sub>) y el SO<sub>2</sub> más débilmente retenido o fisisorbido (SO<sub>2df</sub>). Además, pueden obtenerse las curvas cinéticas en las que se representan las cantidades de SO<sub>2</sub> adsorbidas acumuladas frente al tiempo. De los datos obtenidos de la desorción térmica programada, Figura 5.2, se calcula el SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido o quimisorbido (SO<sub>2dq</sub>). En esta última etapa, además se analizan las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> que se producen.

### 5.3 Resultados y discusión.

#### 5.3.1 Adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones activos preparados a partir de Lignina Alcell®.

En este primer apartado se estudia la influencia de la estructura porosa y la química superficial de diferentes carbones activos preparados a partir de lignina Alcell® por diferentes métodos de activación, sobre la adsorción de SO<sub>2</sub>. En la Tabla 5.1 se resumen las condiciones de preparación de los carbones activos. El carbón activo ACH ha sido obtenido mediante activación física del carbonizado de Lignina Alcell® (LC), mientras que los carbones activos ACZ y ACP se han preparado por activación química.

Tabla 5.1. Condiciones de preparación de los carbones activos de Lignina Alcell.

	<b>Método activación</b>	<b>Agente activante</b>	<b>Condiciones experimentales</b>
<b>LC</b>	Carbonización		800 °C ,2h
<b>ACH</b>	Física	H <sub>2</sub> O	800 °C ,2h
<b>ACZ</b>	Química	ZnCl <sub>2</sub>	R=2.3, 500 °C, 2h
<b>ACP</b>	Química	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	R=3, 500 °C, 2h

En la activación química R es la relación de impregnación (masa agente activante / masa precursor) usada. Como consecuencia de los diferentes procesos de activación se han obtenido carbones con distinta porosidad y química superficial, pero libre de cenizas. Además, estos

carbones activos se sometieron a un tratamiento térmico a 900 °C con objeto de eliminar los grupos oxigenados superficiales. Este tratamiento se indica con una (T) al final del nombre del carbón activo.

La caracterización de la estructura porosa se ha realizado por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C. La Figura 5.3 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los carbones activos con tratamiento térmico a 900 °C. El carbonizado posee una estructura porosa poco desarrollada, como se deduce de la baja adsorción de nitrógeno en todo el rango de presiones relativas. El ciclo de adsorción-desorción no es reversible, presentando un pequeño ciclo de histéresis que no cierra, indicativo de una porosidad muy estrecha. Los carbones activos poseen una estructura porosa mucho mas desarrollada con una alta adsorción de N<sub>2</sub> a bajas presiones relativas.

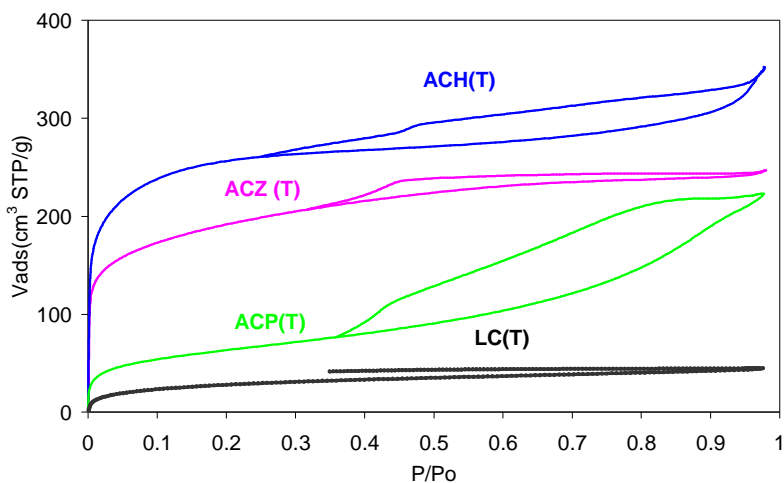


Figura 5.3. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para los diferentes carbones obtenidos a partir de Lignina Alcell®.



La adsorción de los carbones activos ACH(T) y ACZ(T) sigue una isoterma Tipo I, de acuerdo a la clasificación de BDDT, característica de carbones microporosos, con una pequeña contribución de mesoporos. El carbón activo ACP(T) presenta adsorción de nitrógeno en todo el rango de presiones relativas, característico de una estructura porosa bastante heterogénea con micro, meso y macroporo.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de los carbones antes y después del tratamiento térmico a 900 °C.

	<b>A<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>t</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>A<sub>t</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>me</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>A<sub>DR</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>DR</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>LC</b>	30	-	-	0.028	443	0.169
<b>ACH</b>	1222	0.570	48	-	1014	0.390
<b>ACZ</b>	1312	0.735	77	0.059	635	0.242
<b>ACP</b>	1028	0.229	568	0.625	466	0.177
<b>LC(T)</b>	98	0.047	15	0.008	454	0.173
<b>ACH(T)</b>	940	0.369	82	0.063	898	0.342
<b>ACZ(T)</b>	691	0.327	45	0.038	604	0.230
<b>ACP(T)</b>	230	0.071	167	0.182	412	0.157

La Tabla 5.3 recoge las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> desorbidas durante la DTP de los diferentes carbones de Lignina Alcell® sin tratamiento térmico. La presencia de grupos que descomponen como CO es notablemente superior a los que descomponen como CO<sub>2</sub>. Concretamente, los grupos oxigenados de estos carbones son principalmente grupos carbonilos y quinonas, cuya desorción ocurre a altas temperaturas. La presencia de grupos que descomponen como CO<sub>2</sub> (carboxilos, lactonas y anhídridos) es prácticamente despreciable.

Tabla 5.3. Cantidades de CO y CO<sub>2</sub> emitidas durante los análisis de DTP.

	CO (mmol/g)	CO <sub>2</sub> (mmol/g)
<b>LC</b>	0.232	0.084
<b>ACH</b>	1.607	0.123
<b>ACZ</b>	1.964	0.075
<b>ACP</b>	3.036	0.112

#### 5.3.1.1 Adsorción de SO<sub>2</sub>. Obtención de las curvas de ruptura.

La Figura 5.4 representa las curvas de ruptura de adsorción de SO<sub>2</sub> a 20 °C (2500 ppm de SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>), de los carbones de Lignina Alcell con tratamiento térmico. El carbón activo que posee una capacidad de adsorción mayor es el carbón activo ACZ(T), a pesar de tener menor área BET y volumen de poros que el carbón activo ACH(T). Sin embargo, el carbón ACZ(T) es el que contiene una mayor cantidad de centros activos debido a la descomposición de los grupos oxigenados superficiales. Como indican diversos autores<sup>6,9,11,14,16,17</sup> la descomposición de grupos oxigenados básicos (generalmente, carbonilos y quinonas) mejoran la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub>. Esto queda reflejado en esta figura, donde los tiempos de ruptura siguen el orden marcado por el contenido en grupos que descomponen como CO. A excepción del carbón activo ACP que posee una gran cantidad de grupos que descomponen como CO pero que están relacionados con la activación química con ácido fosfórico, que le confiere una gran acidez a la superficie del carbón,<sup>28</sup> siendo perjudicial para la adsorción de una molécula ácida, como es el SO<sub>2</sub>.

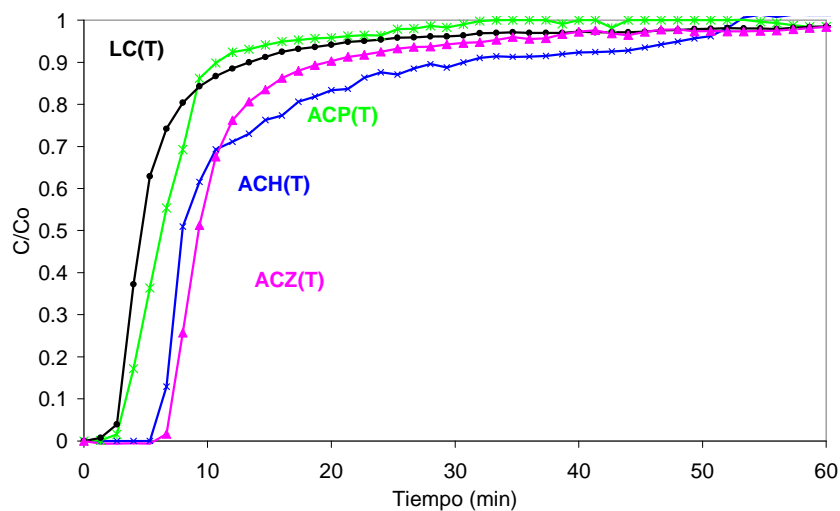


Figura 5.4. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbones activos de Lignina, para 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, 0.2g CA, 20 °C.

### 5.3.1.2 Influencia de la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O

Con objeto de estudiar la influencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la corriente de alimentación sobre la adsorción de SO<sub>2</sub> se ha realizado un estudio de la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de diferentes gases en la corriente, analizando tanto la química superficial como la estructura porosa del adsorbente durante el proceso de adsorción.

La Figura 5.5 muestra las curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbones activos ACZ y ACZ(T) con 2500 ppm de SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, y con 1.3% H<sub>2</sub>O, a 20 °C de temperatura. La capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub>, para este carbón activo con y sin tratamiento térmico, es baja, no observándose diferencias significativas en el tiempo de ruptura, con la eliminación de los grupos oxigenados superficiales.

Sin embargo, en presencia de oxígeno, el carbón con tratamiento térmico presenta un aumento en el tiempo de ruptura, ya que se favorece la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, que condensa en el interior de los microporos.<sup>12</sup> Lo que sugiere que la presencia de los complejos oxigenados superficiales impide únicamente la oxidación del SO<sub>2</sub> y no la adsorción física del mismo.

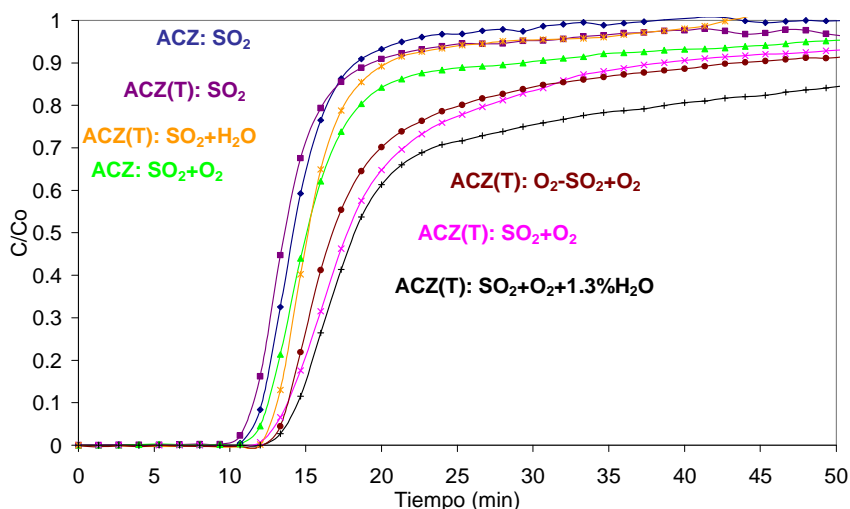


Figura 5.5. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbones ACZ y ACZ(T), 2500 ppm SO<sub>2</sub> en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>, 0.3 g CA, 20 °C.

Al introducir vapor de agua en presencia o ausencia de oxígeno en la corriente, el tiempo de ruptura aumenta ligeramente con respecto al correspondiente experimento con vapor. Pero, en todos los casos, cuando hay oxígeno en la corriente gaseosa se observa una mayor eliminación de SO<sub>2</sub> en el estado estacionario. Diversos autores afirman que la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> favorece la capacidad de eliminación de SO<sub>2</sub>, debido a que el SO<sub>2</sub> se oxida en presencia de O<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y éste a su vez se hidrata para dar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, liberando los centros activos para la adsorción. La etapa controlante del proceso no está totalmente establecida.

Los estudios de Mochida et al.<sup>27</sup> y Gaur et al.<sup>24</sup> con fibras de carbón activo muestran que la presencia de H<sub>2</sub>O favorece tanto una mayor adsorción de SO<sub>2</sub>, como un mejor aprovechamiento del lecho. Ling et al.<sup>28</sup> observaron que la adsorción de H<sub>2</sub>O debe minimizarse porque puede inhibir la adsorción del SO<sub>2</sub>, aunque, ésta es esencial para la formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Las curvas de ruptura obtenidas para el carbón activo ACZ(T) usando diferentes concentraciones de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, a 20 °C, se muestran en la Figura 5.6. El aumento de la concentración supone una disminución de los tiempos de ruptura, y un aumento de las cantidades de SO<sub>2</sub> adsorbidas, tanto en presencia como en ausencia de vapor de agua (Tabla 5.4).

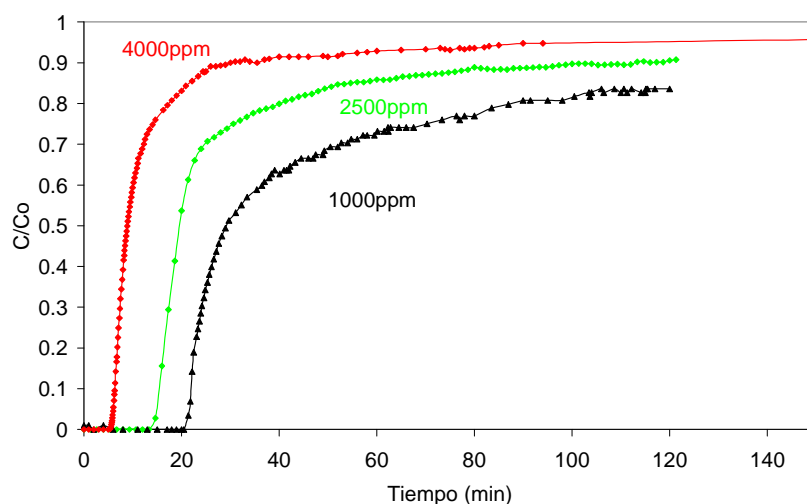


Figura 5.6. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para el carbón activo ACZ(T), con diferentes concentraciones de SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O, 0.3 g CA, 20 °C.

Las cantidades de SO<sub>2</sub> adsorbidas, en presencia de oxígeno, son del mismo orden que las obtenidas por otros autores, como Raimundo-Piñero et al.<sup>12</sup> para condiciones experimentales

similares a las nuestras. Sin embargo, en presencia de H<sub>2</sub>O, las cantidades adsorbidas y los tiempos de ruptura son considerablemente menores en nuestro caso, si se comparan a modo de ejemplo las obtenidas por Mochida et al.<sup>27</sup> para fibras de carbón activo, en condiciones experimentales similares, debido probablemente, en parte, a que la concentración de H<sub>2</sub>O usada por estos autores era superior (10 %v).

Tabla 5.4. Cantidades de SO<sub>2</sub> adsorbidas usando distintas concentraciones de SO<sub>2</sub> a la entrada, con un 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O, para un tiempo de adsorción de 2h (0.3 g CA, 20 °C).

	<b>SO<sub>2</sub> (μmol/g)</b>
<b>1000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	622
<b>2500 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	1427
<b>4000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	1522
<b>1000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	1089
<b>2500 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	2003
<b>4000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	2169

La Figura 5.7 muestra la evolución de los gases observados durante la DTP realizada tras los procesos de adsorción de SO<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O<sub>v</sub> y desorción en Helio, a 20 °C de temperatura. La evolución del SO<sub>2</sub> con la temperatura transcurre en tres zonas diferenciadas, obteniendo un pico a T<150 °C correspondiente a SO<sub>2</sub> débilmente adsorbido o fisisorbido, un segundo pico que aparece entre 150<T>300 °C que puede asociarse a un SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido o quimisorbido en forma de SO<sub>3</sub>, y finalmente a T>300 °C se obtiene un pico asociado a la formación de sulfatos.<sup>25,29-31</sup> La desorción de CO<sub>2</sub> es minoritaria y va asociada al SO<sub>2</sub> que se obtiene a altas temperaturas, mientras que aparece un pico importante de CO a altas temperaturas. Tal y como han descrito Raimundo-Piñero et al.<sup>5</sup> (en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>), la reducción del SO<sub>3</sub> a SO<sub>2</sub> lleva asociada la gasificación del carbón, siendo

esta reacción principalmente selectiva hacia la formación de complejos que descomponen como CO. Esto puede verse también en la anterior figura. Con el aumento de la concentración de SO<sub>2</sub> aumenta, simultáneamente, el SO<sub>2</sub> desorbido y los gases de descomposición de grupos superficiales oxigenados que se han formado, CO y CO<sub>2</sub>. La Tabla 5.5 muestra un resumen de las cantidades de los distintos gases desorbidos en la DTP. En la última columna se representa la relación entre el SO<sub>2</sub> quimisorbido y la cantidad de oxígeno desorbido tanto como CO, como CO<sub>2</sub>.

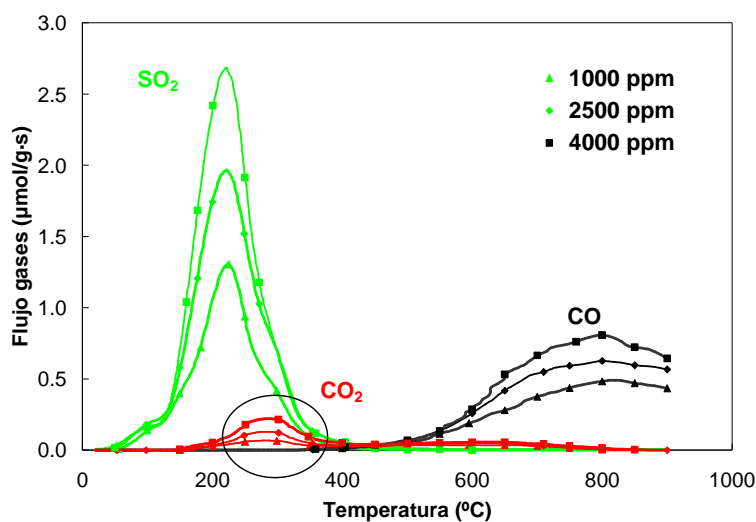


Figura 5.7. Evolución de los gases con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>.

Como puede verse en la tabla, las cantidades de gases desorbidos aumentan con la concentración de SO<sub>2</sub>, encontrándose una relación próxima a la unidad entre el SO<sub>2</sub> quimisorbido y la cantidad de grupos oxigenados desorbidos, a consecuencia de la gasificación del carbón,<sup>5</sup> lo que parece indicar que la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno transcurre a través de la formación de un complejo oxigenado por cada molécula de SO<sub>2</sub> quimisorbido, probablemente a través de un mecanismo como el que se esquematiza a continuación:

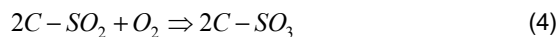


Tabla 5.5. Cantidades de SO<sub>2</sub> (quimisorbido), CO y CO<sub>2</sub> desorbidos durante la DTP después de diferentes procesos de adsorción-desorción.

	SO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	SO <sub>2</sub> /O*
1000 ppm SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	343	239	64	0.94
2500 ppm SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	607	383	97	1.05
4000 ppm SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	877	530	164	1.02
1000 ppm SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	915	780	129	0.87
2500 ppm SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1480	1055	186	1.04
4000 ppm SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	1842	1294	274	1.00

### 5.3.1.3 Análisis de la química superficial

Para estudiar, por un lado, la influencia de los grupos oxigenados formados, que se observan en la DTP, y por otro lado la posibilidad de una regeneración térmica, se realizaron dos series de experimentos. En la primera serie, representada en la Figura 5.8, se realizó un tratamiento térmico inicial hasta 900 °C para eliminar los grupos oxigenados superficiales, seguido de



adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>), desorción en Helio y DTP hasta 500 °C (temperatura a la que comienza la desorción del CO). La cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbida tras el tratamiento térmico inicial, a 900 °C, se tomó como referencia (100%). Los sucesivos experimentos corresponden a las cantidades de SO<sub>2</sub> adsorbidas respecto a la primera etapa, tras sucesivos ciclos de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>), desorción y DTP hasta 500 °C.

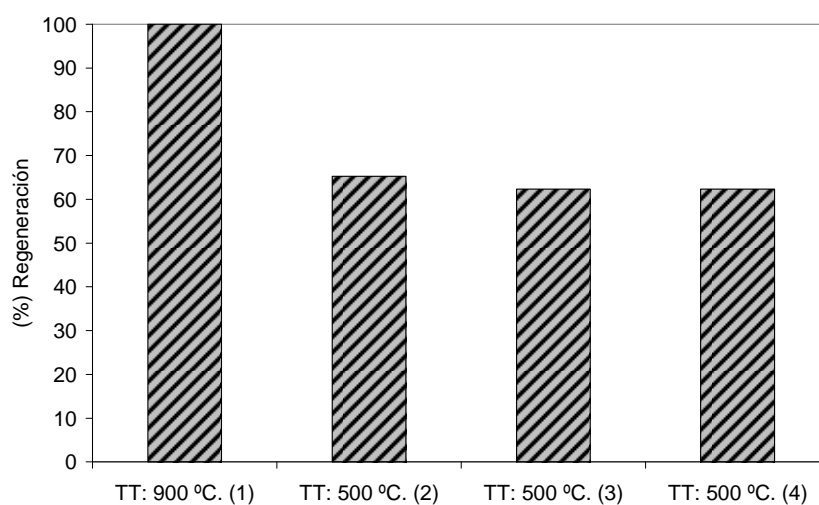


Figura 5.8. Cantidades relativas de SO<sub>2</sub> adsorbido tras diferentes ciclos de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) y O<sub>2</sub> (5%), desorción y tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Como puede verse, tras el tratamiento térmico hasta 500 °C, existe una disminución del 35% en el SO<sub>2</sub> adsorbido, que se mantiene en los sucesivos ciclos de adsorción-desorción-tratamiento térmico hasta 500 °C. Esta disminución se debe principalmente a la reducción del SO<sub>2</sub> quimisorbido que se obtiene durante la DTP.

En una segunda serie de experimentos, Figura 5.9, se realizó un tratamiento térmico inicial hasta 900 °C, seguido de la etapa de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>), desorción y DTP hasta 500 °C. Tras el segundo ciclo de adsorción-desorción, la DTP se llevó a cabo hasta 900 °C, realizando una etapa final de adsorción-desorción-DTP (900 °C).

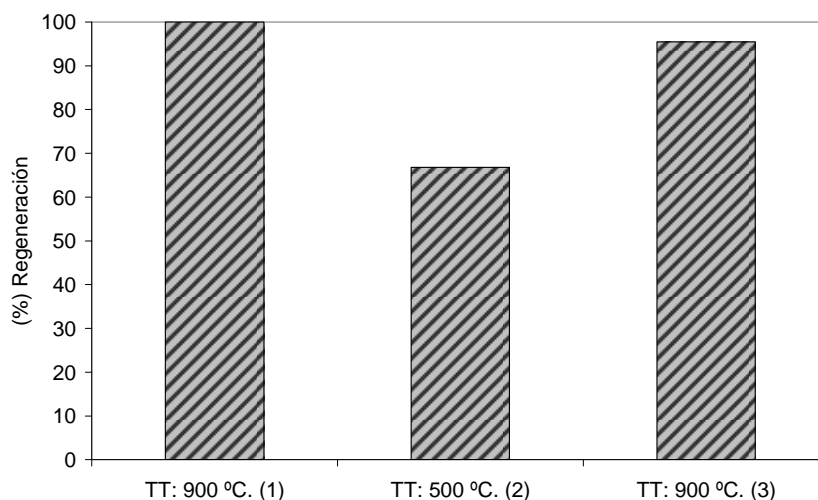


Figura 5.9. Cantidades relativas de SO<sub>2</sub> adsorbido tras diferentes ciclos de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) y O<sub>2</sub> (5%), desorción y tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

En este caso las dos primeras barras son iguales a las obtenidas en los experimentos mostrados en la anterior figura. La tercera barra muestra la cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbido tras un tratamiento térmico hasta 900 °C, donde se observa que la capacidad de adsorción del carbón es prácticamente igual a la inicial, aumentando, con respecto al anterior ciclo (tratamiento hasta 500 °C).

La Figura 5.10 muestra la evolución del SO<sub>2</sub> en los análisis de DTP posteriores a los procesos de adsorción-desorción representados en la Figura 5.9. Tras la adsorción-desorción inicial se realiza

un tratamiento térmico hasta 500 °C (línea verde), en donde se desorbe totalmente el SO<sub>2</sub> adsorbido y el CO<sub>2</sub> formado, no así los grupos superficiales que descomponen como CO (a altas temperaturas) que permanecen retenidos.

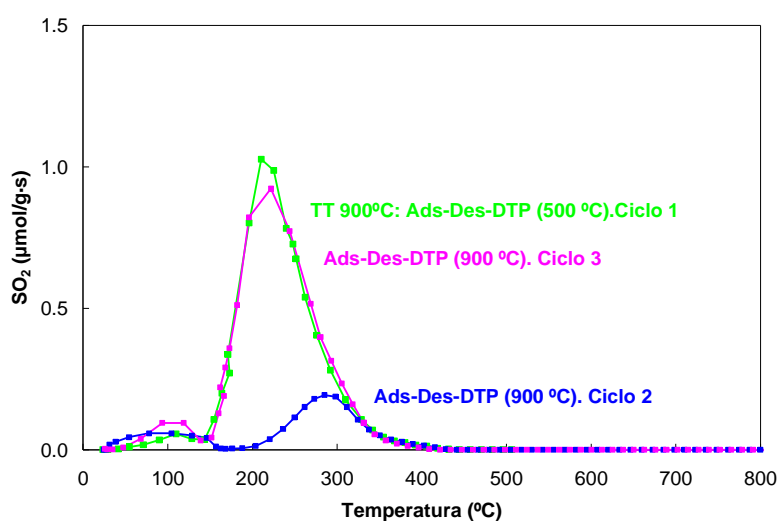


Figura 5.10. Evolución SO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> a 20 °C a 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>.

La DTP realizada tras la segunda etapa de adsorción-desorción muestra una notable disminución del SO<sub>2</sub> quimisorbido con sólo una pequeña cantidad desorbida próxima a los 300 °C. Esta etapa de DTP fue llevada a cabo hasta 900 °C, en ella tanto el SO<sub>2</sub> adsorbido, como el CO<sub>2</sub> y el CO formados fueron liberados.

Tras este tratamiento térmico se realizó un tercer ciclo de adsorción-desorción y DTP. En este último experimento se obtiene prácticamente la misma cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbido que en la DTP del primer ciclo. Lo que sugiere que los grupos oxigenados superficiales del tipo C-O, que

descomponen como CO a altas temperaturas, están directamente relacionados con el SO<sub>2</sub> quimisorbido. Este tipo de complejos parecen quedar enlazados a los centros activos donde se produce la oxidación del SO<sub>2</sub>, de manera que si no se eliminan, impiden la reacción del SO<sub>2</sub> con O<sub>2</sub> en un posterior ciclo de adsorción. Su eliminación permite la utilización del carbón activo para un posterior ciclo con un porcentaje de regeneración mayor al 95%.

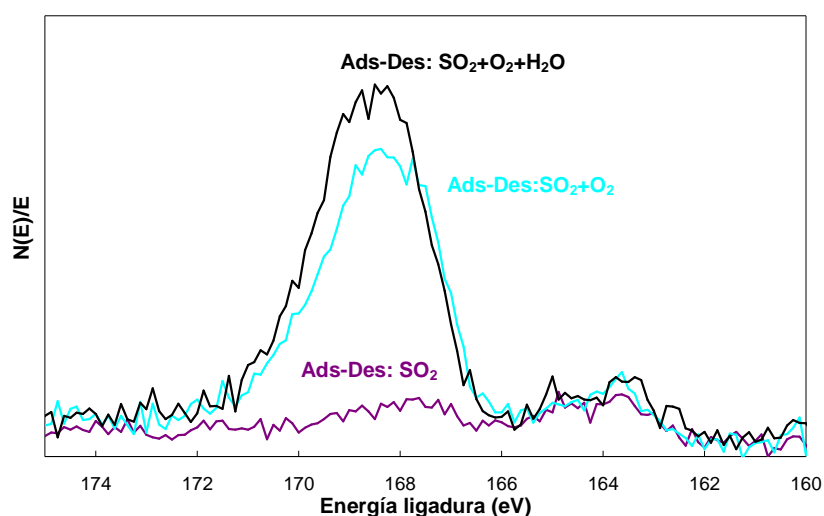


Figura 5.11. Espectro XPS de S 2p para el carbón ACZ(T) después de las etapas de adsorción y desorción a 20 °C (2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 1.3% H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>).

El carbón activo después de haber sido sometido a procesos de adsorción-desorción en diferentes condiciones experimentales fue estudiado por XPS. La Figura 5.11 muestra el espectro del S 2p para el carbón ACZ(T) después de las etapas de adsorción de 2500 ppm de SO<sub>2</sub> en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O y posterior desorción en Helio todo a 20 °C. La figura muestra un notable aumento de las intensidades en el rango entre 166-172eV cuando la

adsorción de SO<sub>2</sub> se produce en presencia de O<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, mientras que a menores energías de ligadura apenas se observan diferencias. La descomposición y análisis del espectro de azufre se ha llevado a cabo por deconvolución considerando tres dobletes, cuyos picos máximos están localizados a 163.4, 167.6 y 169.4 eV,<sup>41</sup> correspondientes a sulfuros orgánicos, especies del tipo SO<sub>3</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, respectivamente. El SO<sub>2</sub> se adsorbe principalmente como SO<sub>3</sub>, presentando una pequeña contribución de sulfatos, que aumenta con la presencia de H<sub>2</sub>O. Debe considerarse que estos resultados son representativos de la superficie más externa del carbón y la adsorción de SO<sub>2</sub> se produce principalmente en los microporos, por lo que la concentración relativa de azufre en superficie puede que no sea extrapolable a las cantidades retenidas.

#### 5.3.1.4 Análisis de la estructura porosa

La influencia de la estructura porosa en la adsorción de SO<sub>2</sub> ha sido ampliamente estudiada por diversos autores. Moreno-Castilla et al.<sup>14</sup> proponen que la capacidad de adsorción está principalmente gobernada por la microporosidad accesible al benceno y al n-hexano, mientras que Raimundo-Piñero et al.<sup>12</sup> sugieren que la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> está fuertemente influenciada por la distribución de tamaño de poro, encontrando que la oxidación de SO<sub>2</sub> se ve favorecida en carbones con un tamaño de poro de unos 7Å. Estos autores observaron que la capacidad de retener SO<sub>2</sub> era menor en carbones con una distribución de tamaño de microporos ancha, ya que la oxidación se reducía considerablemente. Basándonos en estos trabajos se ha analizado la evolución de la estructura porosa para estudiar qué tipo de porosidad es más relevante sobre la adsorción de SO<sub>2</sub> en nuestros carbones. La Figura 5.12 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C del carbón ACZ(T) y de este carbón sometido a adsorción de SO<sub>2</sub> a distintas mezclas gaseosas (SO<sub>2</sub>: 2500 ppm, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>Ov). Los carbones fueron desgasificados durante 8 horas a temperatura ambiente, para evitar la desorción del SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido o quimisorbido. La Tabla 5.6 resume los parámetros

estructurales obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

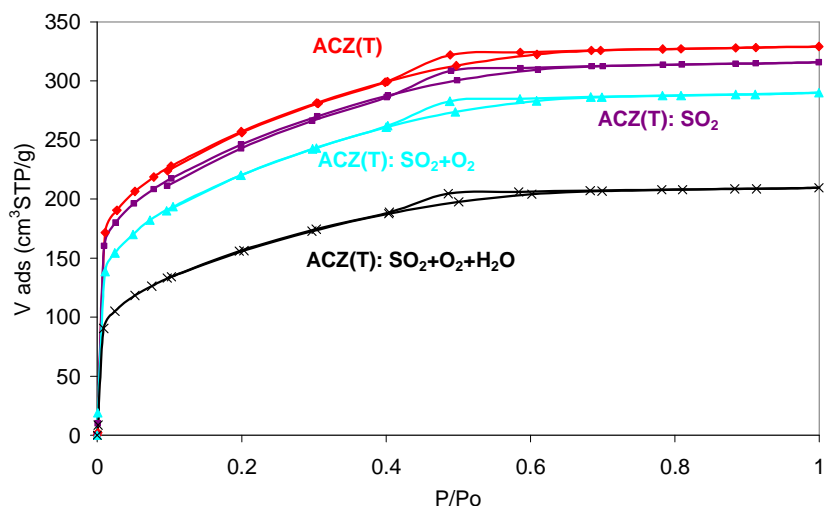


Figura 5.12. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C del carbón ACZ(T) fresco y sometido a diferentes procesos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>Ov).

Los resultados indican que el volumen de microporos obtenido a partir de los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> (correspondiente a microporos estrechos de tamaño  $\leq 7\text{Å}$ ) permanece prácticamente constante tras los diferentes procesos de adsorción de SO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> seguidos de una etapa de desorción en un flujo de helio, mientras que cuando la adsorción se produce en presencia de H<sub>2</sub>Ov el volumen de microporos estrecho (medido con CO<sub>2</sub>) disminuye considerablemente. También se observa una notable disminución del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido a bajas presiones relativas, asociado a los microporos aunque de un tamaño superior (Figura 5.12). La molécula de nitrógeno es accesible a microporos de tamaño inferior a 20 Å, pero presenta problemas difusionales en la microporosidad más estrecha. La reducción en el volumen de microporos (V<sub>t</sub>) se asemeja bastante a las cantidades de SO<sub>2</sub> quimisorbidas como SO<sub>3</sub> (obtenido en la etapa de

DTP), convirtiendo los mmol/g de SO<sub>3</sub> a cm<sup>3</sup> de SO<sub>3</sub> líquido/g, mediante el volumen molar del SO<sub>3</sub>. Esto ocurre en todos los casos, excepto para la mezcla SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O donde el descenso es mucho mayor, lo que parece indicar que una cantidad importante de H<sub>2</sub>O queda establemente adsorbida sobre la superficie del carbón. Los resultados sugieren que la oxidación de SO<sub>2</sub> y posterior adsorción de SO<sub>3</sub> ocurre en los microporos mayores de 7 Å. Por otro lado, con la presencia de H<sub>2</sub>O se reduce tanto el microporo más estrecho como el ancho, a consecuencia de la adsorción de H<sub>2</sub>O y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado.

Tabla 5.6. Parámetros estructurales del carbón activo ACZ(T) y de muestras de este carbón que han sido sometidas a diferentes procesos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>Ov).

	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>t</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>DR</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>ACZ(T)</b>	930	0.481	20	0.022	424	0.161
<b>ACZ(T): SO<sub>2</sub></b>	887	0.462	18	0.020	428	0.163
<b>ACZ(T): SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	800	0.421	19	0.022	478	0.182
<b>ACZ(T): SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Ov</b>	562	0.302	15	0.017	268	0.102

### 5.3.1.5 Influencia de la presencia de NO y CO<sub>2</sub>

La influencia de la presencia de otros gases que pueden aparecer en los procesos de combustión, como el NO y el CO<sub>2</sub>, sobre la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> ha sido analizada. La Figura 5.13 muestra las curvas de ruptura de adsorción de SO<sub>2</sub> a 20 °C, para el carbón activo ACZ(T), con 2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 800 ppm NO y 15% CO<sub>2</sub>. La presencia de CO<sub>2</sub> en los gases disminuye la adsorción de SO<sub>2</sub>, que se pone de manifiesto con la disminución del

tiempo de ruptura, probablemente debido a la competencia entre el SO<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> por los centros activos de adsorción, disminuyendo también las cantidades de SO<sub>2</sub> fisisorbido.

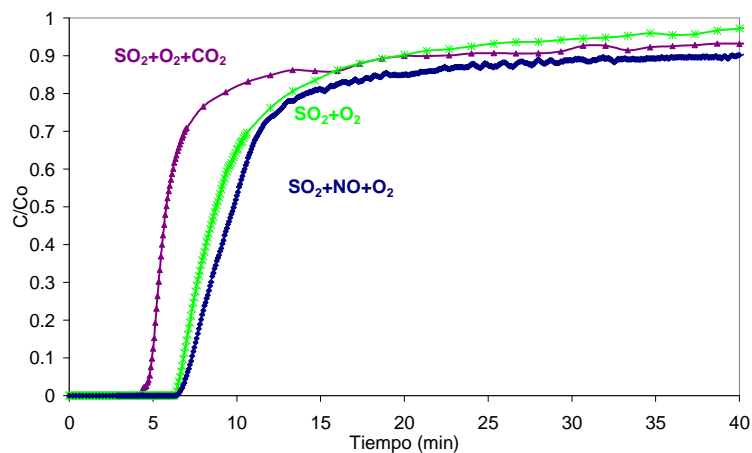


Figura 5.13. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para el carbón activo ACZ(T), para 2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y en presencia y ausencia de 15% CO<sub>2</sub>, 20 °C.

En la DTP realizada a continuación de los procesos de adsorción-desorción no hay ninguna diferencia significativa con respecto a los experimentos en ausencia de CO<sub>2</sub>, indicando que éste no influye sobre el SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido, sino que solamente compite por los centros activos donde el SO<sub>2</sub> se adsorbe físicamente. En cambio, la presencia de NO no produce ningún cambio considerable en las curvas de ruptura (ni tampoco en la DTP posterior), eliminándose simultáneamente NO y SO<sub>2</sub>. Esto mismo fue observado por Zhu et al.<sup>46</sup> que concluyeron que la adición de concentraciones pequeñas de NO no provocaba cambios importantes en la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub>.



### 5.3.1.6 Simulación de las curvas de ruptura: Modelo de Bohart y Adams.

Los modelos matemáticos son muy útiles para comprender el funcionamiento de las columnas de lecho fijo y para el diseño y optimización de experimentos, reduciendo el tiempo de consumo y la repetitividad. La adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno no es un simple proceso de adsorción, ya que posee una importante contribución de reacción química. Sin embargo, bajo las hipótesis de condiciones isotermas (válidas para concentraciones bajas de SO<sub>2</sub>), dispersión axial despreciable y flujo pistón en el reactor de lecho fijo, se puede utilizar un modelo matemático simplificado que intente describir la dinámica de adsorción.<sup>32-34</sup>

El balance de materia para el lecho fijo puede expresarse por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

La adsorción puede describirse mediante una ecuación de velocidad "quasiquímica":

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q) \quad (8)$$

Donde las condiciones iniciales y de contorno son:

$$t = 0, \quad C(x) = 0; \quad q(x) = 0 \quad (9)$$

$$x = 0, \quad C(t, x) = C_o \quad (10)$$

$$q = \begin{cases} 0, & \text{if } C = 0 \\ q_s, & \text{if } C > 0 \end{cases} \quad (11)$$

Este modelo, que fue propuesto inicialmente por Bohart y Adams<sup>35</sup> (BA), es ampliamente usado para describir la adsorción de efluentes líquidos o gaseosos de lechos filtrantes. La ecuación (7)

representa el balance diferencial de materia para un lecho fijo adsorbente, donde C es la concentración del gas, U es la velocidad lineal del gas (cm/min) y puede obtenerse del radio entre el caudal volumétrico (cm<sup>3</sup>/min) y la sección del lecho (cm<sup>2</sup>), ε es la porosidad del lecho y q es la concentración media del SO<sub>2</sub> sobre la fase sólida expresada como masa de adsorbato por unidad de volumen de la fase sólida (mg/cm<sup>3</sup>). Las condiciones iniciales y de contorno hacen referencia al tiempo inicial t=0, donde la superficie del carbón está limpia de SO<sub>2</sub>, siendo cero tanto la concentración de SO<sub>2</sub> en la fase gas, como la cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbida sobre la superficie del carbón.

La velocidad de adsorción,  $\frac{\partial q}{\partial t}$ , ec. (8), es proporcional a la concentración de SO<sub>2</sub> y a la fracción de adsorbente libre para un determinado tiempo t, donde q<sub>s</sub> corresponde a la saturación del adsorbente y k es la constante cinética.

La solución de estas ecuaciones puede expresarse como:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(t_1)}{\exp(t_1) + \exp(x_1) - 1} \quad (12)$$

donde  $x_1 = \frac{kq_s x \varepsilon}{U(1-\varepsilon)}$  y  $t_1 = kC_0 \left( t - \left( \frac{x}{U} \right) \right)$  son variables adimensionales. Esta expresión representa la distribución de la concentración de SO<sub>2</sub> con el tiempo. Para una longitud de lecho igual al total, x=L y reagrupando la ecuación (12), resulta:

$$t_b = \frac{L}{U} + \frac{\left( x_L - \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \right)}{kC_0} \quad (13)$$

siendo  $x_L = \frac{kq_s L(1-\varepsilon)}{U\varepsilon}$  y C<sub>b</sub> la concentración de ruptura. Con esta ecuación es posible determinar los tiempos de ruptura para diferentes condiciones experimentales. En esta Tesis se

ha definido el tiempo de ruptura como el tiempo necesario para alcanzar un 5% de la concentración de SO<sub>2</sub> inicial.

La Figura 5.14 representa las curvas de ruptura experimentales y las simuladas con el modelo de B.A. para ACZ(T), con 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, a una temperatura de 20 °C y diferentes alturas de lecho.

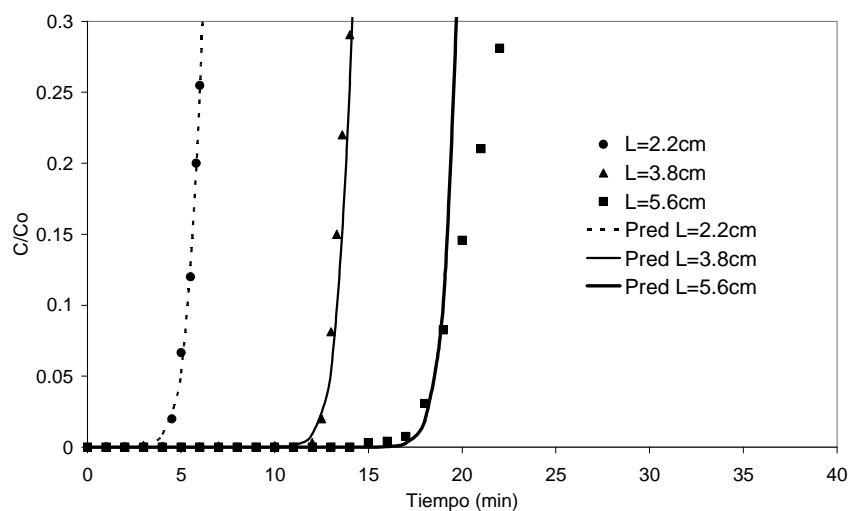


Figura 5.14. Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para el carbón activo ACZ(T), con 2500 ppm de SO<sub>2</sub> y 5% de O<sub>2</sub>, a 20 °C y diferentes alturas de lecho.

Los parámetros del modelo como la constante cinética y la capacidad adsorbente fueron obtenidos ajustando los datos teóricos y experimentales, obteniendo unos valores de  $0.03 \text{ s}^{-1}$  y  $58.4 \text{ mg/cm}^3$ , respectivamente. Como puede observarse, el modelo simula adecuadamente la parte inicial de las curvas de ruptura, proporcionando unos tiempos de ruptura similares a los experimentales. Sin embargo, sobreajusta las pendientes de las curvas hasta llegar al estado pseudo-estacionario, debido, probablemente a la propia simplicidad del modelo usado. En la

Tabla 5.7 se muestran los tiempos de ruptura reales y los calculados mediante este modelo para diferentes condiciones experimentales, como son la variación de la altura de lecho y de la concentración de SO<sub>2</sub>. Como puede apreciarse este modelo si puede usarse satisfactoriamente para la determinación de los tiempos de ruptura.

Tabla 5.7. Comparación entre los tiempos de ruptura experimentales y calculados con el modelo de B.A. (min) para la adsorción de SO<sub>2</sub> con 5% O<sub>2</sub>, a 20 °C, para diferentes concentraciones de SO<sub>2</sub> y alturas de lecho.

	2500 ppm	2500 ppm	2500 ppm	1000 ppm	4000 ppm
	2.2 cm	3.8 cm	5.6 cm	3.8 cm	3.8 cm
<b>t<sub>b</sub>(experimental)</b>	4.9	12.6	18.1	15.6	10.2
<b>t<sub>b</sub> (calculado)</b>	4.9	12.7	18.2	15.8	10.1

### 5.3.1.7 Modelo de difusión y reacción química.

La necesidad de un modelo que ajuste satisfactoriamente las curvas experimentales y no sólo los tiempos de ruptura, hace necesaria la utilización de un modelo más riguroso, con la dificultad añadida de su aplicación y resolución. Para el desarrollo del mismo se ha supuesto:

1. Un modelo de flujo pistón con dispersión axial, que explique un flujo no ideal en el lecho.
2. Los cambios de temperatura y presión en el reactor se pueden despreciar.
3. El gas de dilución (Helio) es un gas inerte.
4. La porosidad del lecho es constante a lo largo del eje longitudinal del mismo.
5. Las partículas del lecho son esféricas y homogéneas en tamaño y densidad.
6. El transporte de materia entre el seno del fluido y la partícula sólida se describe mediante el coeficiente de transferencia de materia externa en la película,  $k_f$ . La

transferencia de materia en el interior de la partícula se caracteriza por el coeficiente de difusión interna, en el poro, D<sub>p</sub>.

El balance de materia a lo largo del lecho fijo puede expresarse con la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} + \frac{v_z}{\varepsilon_b} \cdot \frac{\partial C_g}{\partial z} - \frac{D_z}{\varepsilon_b} \cdot \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} + \frac{3(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b \cdot R_p} k_f (C_g - C_{p|R=R_p}) = 0 \quad (14)$$

Donde las condiciones iniciales y de contorno utilizadas son:

$$t=0; \quad z=0; \quad C_g=C_{g0}, \quad C_p=0 \quad (15)$$

$$t=0; \quad z>0; \quad C_g=C_p=0 \quad (16)$$

$$t>0; \quad z=0; \quad D_z \frac{\partial C_g}{\partial z} = \frac{v_z}{\varepsilon_b} (C_g - C_{g0}) \quad \text{Condición de Danckwert} \quad (17)$$

$$t>0; \quad z=L; \quad \frac{\partial C_g}{\partial z} = 0 \quad (18)$$

Cada miembro de la ec. (14) hace referencia al término transitorio, convectivo, dispersivo y de velocidad de transferencia de materia desde el seno del gas a la superficie del carbón, respectivamente. C<sub>g</sub> representa la concentración de SO<sub>2</sub> en la fase gas en cualquier punto z a lo largo del lecho; C<sub>p|R=R<sub>p</sub></sub> la concentración en la superficie de la partícula; V<sub>z</sub> es la velocidad superficial del gas en la dirección axial; D<sub>z</sub> el coeficiente de dispersión axial; ε<sub>b</sub> la porosidad del lecho; R<sub>p</sub> el radio de partícula y k<sub>f</sub> el coeficiente de transferencia de materia en la película gaseosa.

La estimación del coeficiente de transferencia de materia k<sub>f</sub> se ha realizado mediante la correlación de Wakao-Funazkri:<sup>36</sup>

$$Sh = 2.0 + 1.1Sc^{1/3} \cdot Re^{0.6} \quad (19)$$

donde  $Sh = \frac{2k_f \cdot R_p}{Dm}$ ,  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot Dm}$  y  $Re = \frac{2R_p \cdot V_z \cdot \rho}{\mu}$ . Esta ecuación requiere que el coeficiente de dispersión axial  $D_z$  sea obtenido mediante la ecuación:

$$\frac{\varepsilon_b \cdot D_z}{Dm} = 20 + 0.5Sc \cdot Re \quad (20)$$

El balance de materia en la partícula se representa con la siguiente ecuación, que tiene en cuenta tanto la difusión en el interior del poro, como la reacción que ocurre en los mismos (transformación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y posterior formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):

$$\frac{\partial(\varepsilon_p \cdot C_p)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot N_r) - R_{SO_2} \quad (21)$$

Donde según la ley de Fick,  $N_r = D_e(r,t) \frac{\partial C_p}{\partial r}$ , siendo  $D_e(r,t)$  el coeficiente de difusividad efectiva en el poro y  $R_{SO_2}$  una expresión que deriva del modelo cinético empleado, que se desarrollará más adelante.

Las condiciones iniciales y de contorno usadas son:

$$t=0; \quad C_p=0; \quad (22)$$

$$t>0; \quad r=0; \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{Condición de simetría} \quad (23)$$

$$t>0; \quad r=R_p; \quad D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{3k_f}{R_p} \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} (C_g - C_{p|R=R_p}) \quad (24)$$

El coeficiente de difusividad efectiva se obtiene por la ecuación:

$$D_e = \frac{D \cdot \varepsilon_p}{\tau} \quad (25)$$

Siendo  $\tau$  la tortuosidad en el poro. La difusividad D puede calcularse teniendo en cuenta la contribución de las difusividades que pueden intervenir de acuerdo con los diferentes mecanismos de difusión ( $D_m$  corresponde al coeficiente de difusión molecular y  $D_k$  al de Knudsen):

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k}} \quad (26)$$

La difusividad molecular se obtiene mediante el método de Fuller-Schettler-Gridding<sup>37</sup>:

$$D_m = \frac{0.00143T^{1.75} \cdot M_{AB}^{0.5}}{P_{gas} \left[ (\sum V_A)^{1/3} + (\sum V_B)^{1/3} \right]^2} \quad (27)$$

Donde  $V_i$  corresponden a los volúmenes molares y  $M_{AB}$  el peso molecular medio:

$$M_{AB} = \frac{(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B} \quad (28)$$

Con la ecuación de Knudsen se relaciona la difusividad de un gas a través de los poros de un sólido:

$$D_k = \frac{2r_p}{3} \left( \frac{8RT}{\Pi \cdot M_A} \right)^{1/2} \approx 97r_p \cdot \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Siendo  $r_p$  el radio de poro (m), T la temperatura en kelvin y M la masa molecular del SO<sub>2</sub>.

La resolución de las ecuaciones (14) y (21) se ha llevado a cabo mediante la implementación del método de elementos finitos en coordenadas longitudinales y radiales con el programa Matlab 7.0, acoplado al método Runge-Kutta para integrar la ecuación diferencial. La rutina de

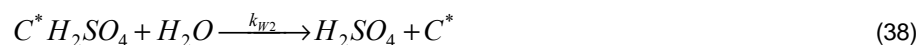
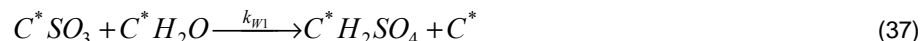
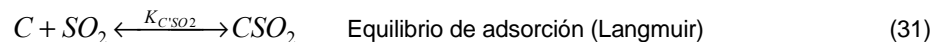
optimización usada se basa en un algoritmo no-lineal de mínimos cuadrados, Levenberg-Marquart, que permite minimizar la función objetivo.

$$F.O. = \sum_i (C_i^{\text{exp}} - C_i^{\text{cal}})^2 \quad (30)$$

Donde  $C_i^{\text{exp}}$  es el valor de la concentración obtenida de forma experimental y  $C_i^{\text{cal}}$  los valores de concentración obtenidos mediante la optimización numérica.

### Estudio cinético.

Basándonos en los resultados experimentales obtenidos y en la bibliografía propuesta sobre el tema, el mecanismo de adsorción y reacción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se puede representar por las siguientes ecuaciones de reacción o de equilibrio:



Como se ha mencionado al principio del capítulo, el tratamiento térmico no mejora la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub>, sin embargo, sí lo hace en presencia de O<sub>2</sub>. La realización del tratamiento térmico parece esencial para liberar centros activos donde se produce la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. Para reflejar este hecho en el mecanismo se ha supuesto, que sin tratamiento térmico el SO<sub>2</sub> se adsorbe en unos centros activos denominados "C", que no son capaces de catalizar la reacción



de oxidación. La adsorción de SO<sub>2</sub> en estos centros se puede describir mediante una isoterma tipo Langmuir.

Con el tratamiento térmico, se genera otro tipo de centros activos "C\*". La adsorción de SO<sub>2</sub> en estos centros no está muy favorecida, ya que el tiempo de ruptura no aumenta con el tratamiento térmico, y por tanto, se podría decir que el equilibrio de adsorción está muy desplazado hacia la izquierda. Sin embargo, en presencia de O<sub>2</sub>, estos centros son capaces de catalizar la oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>.

El SO<sub>2</sub> se adsorbe en los centros activos (C\*), donde reacciona, a través de un modelo Eley-Rideal disociativo, con una molécula de oxígeno, para dar dos moléculas de SO<sub>3</sub> adsorbido.<sup>5,27,30</sup> De acuerdo con la bibliografía existe otro centro activo (C\*'), donde el SO<sub>3</sub> se enlaza más fuertemente y se acumula hasta la saturación. Por otro lado, el agua hidrata el SO<sub>3</sub> adsorbido, formando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adsorbido, que finalmente se disuelve en más H<sub>2</sub>O, liberando el centro activo.<sup>27,30</sup>

Tanto el oxígeno como el vapor de agua se encuentran en exceso durante toda la reacción, por lo que sus concentraciones han sido englobadas en las respectivas constantes.

El balance de sitios correspondiente a los dos centros activos se puede escribir como:

$$[C^*_t] = [C^*_f] + [C^*SO_2] + [C^*SO_3] + [C^*H_2O] + [C^*H_2SO_4] \quad (39)$$

que adimensionalizando se obtiene:

$$1 - \theta_{C^*_f} - \theta_{C^*SO_2} - \theta_{C^*SO_3} - \theta_{C^*H_2O} - \theta_{C^*H_2SO_4} = 0 \quad (40)$$

mientras que para el otro sitio:

$$[C^{*'}_t] = [C^{*'}_f] + [C^{*'}SO_3] \quad (41)$$

Al igual que antes, dividiendo por la concentración de sitios totales, se obtiene:

$$1 - \theta_{C^{*'}_f} - \theta_{C^{*'}SO_3} = 0 \quad (42)$$

donde  $\theta$  representa la fracción superficial de cada especie, y  $C_f^*$  y  $C_t^*$  son los sitios libres en cada una de las especies.

Aplicando la condición de equilibrio a las reacciones (32) y (33) se obtiene:

$$[C^*SO_2] = K_{CSO_2} \cdot [C_f^*] \cdot [SO_2]_p \quad (43)$$

$$[C^*H_2O] = (K_{CH_2O} \cdot [H_2O]) \cdot [C_f^*] = K'_{CH_2O} \cdot [C_f^*] \quad (44)$$

La migración del SO<sub>3</sub> adsorbido se ha considerado un equilibrio lento y por tanto se ha desglosado en las reacciones de adsorción directa e inversa (35) y (36) con sus respectivas constantes.

Las ecuaciones cinéticas de formación de las diferentes especies intermedias y la de desaparición de SO<sub>2</sub> pueden expresarse en función de las fracciones libres y ocupadas de cada sitio activo:

$$\frac{\partial [SO_2]_p}{\partial t} = k_{O_2} \cdot K_{CSO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{Cf} \cdot [SO_2]_p \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [\theta_{CSO_3}]}{\partial t} &= k_{O_2} \cdot K_{CSO_2} \cdot \theta_{Cf} \cdot [SO_2]_p + k_{aCSO_3} \cdot \theta_{Cf} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*SO_3} \\ &\cdot - k_{dCSO_3} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{CSO_3} - k_{w1} \cdot K'_{CH_2O} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{Cf} \cdot \theta_{CSO_3} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\frac{\partial [\theta_{C^*SO_3}]}{\partial t} = k_{dCSO_3} \cdot \theta_{C^*f} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{CSO_3} - k_{aCSO_3} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{Cf} \cdot \theta_{C^*SO_3} \quad (47)$$

$$\frac{\partial [\theta_{CH_2SO_4}]}{\partial t} = k_{w1} \cdot K'_{CH_2O} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{CSO_3} \cdot \theta_{Cf} - k_{w2} \cdot \theta_{CH_2SO_4} \quad (48)$$

Mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales de formación de las distintas especies además de las ecuaciones de balances de sitios, considerando las condiciones de equilibrio y estado estacionario, se obtiene una expresión para la velocidad de desaparición de SO<sub>2</sub> que se introduce en la ecuación (21) para la resolución del modelo.

Para simplificar la resolución se ha empleado la siguiente metodología:

En primer lugar se estudió la adsorción de SO<sub>2</sub> con el fin de estimar las constantes de adsorción de este gas. Para ello se ha empleado la expresión de la isoterma de Langmuir, determinándose los parámetros característicos,  $K$  y  $q_{max}$ . Cuando no hay reacción química, el balance en el poro (ecuación 21) está formado únicamente por el término de difusión y un término de acumulación, que deriva de la expresión de Langmuir considerando el siguiente cambio de variable

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$

Fijados los parámetros de adsorción de SO<sub>2</sub>, se añaden al modelo las ecuaciones representativas de la oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, y usando los experimentos de oxidación de SO<sub>2</sub>, se calculan las constantes  $K_{CSO_2}$ ,  $k_{O_2}$ ,  $k_{dCSO_3}$ ,  $k_{aCSO_3}$ ,  $C^*_i$  y  $C^*$ . Los últimos parámetros cinéticos, derivados de la presencia de H<sub>2</sub>O,  $k_{w1}$ ,  $k_{w2}$ ,  $K_{CH_2O}$ , se obtienen fijando los parámetros ya estimados y usando los experimentos en presencia de agua.

El programa de cálculo se alimenta con los siguientes datos, fijos para todos los experimentos:

radio partícula =  $100 \cdot 10^{-6}$  m

tortuosidad = 1.4

porosidad partícula = 0.5

radio del lecho =  $2 \cdot 10^{-3}$  m

densidad de la partícula = 800 Kg/m<sup>3</sup>

Viscosidad SO<sub>2</sub> =  $2.2 \cdot 10^{-5}$  Kg/m/s

Temperatura = 293 K

puntos mallado z = 50

puntos mallado en r = 10

El programa calcula la concentración de  $\text{SO}_2$  a la salida del reactor, junto con los parámetros de adsorción y las constantes cinéticas del modelo propuesto.

En las Figura 5.15 a 5.17 se presentan las simulaciones de las curvas de ruptura (líneas), junto con los datos experimentales obtenidos (puntos), para las diferentes condiciones experimentales usadas en este estudio.

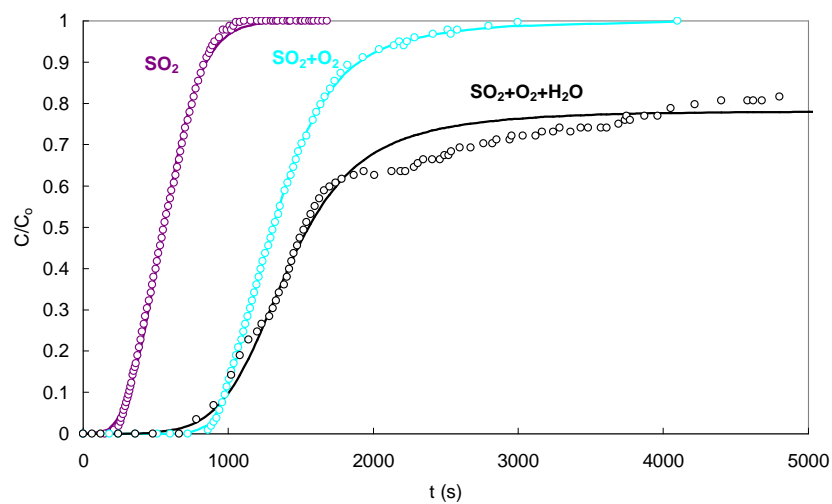


Figura 5.15. Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para ACZ(T), 1000 ppm  $\text{SO}_2$ , 5%  $\text{O}_2$  y 1.3%  $\text{H}_2\text{O}_v$ , a 20 °C.

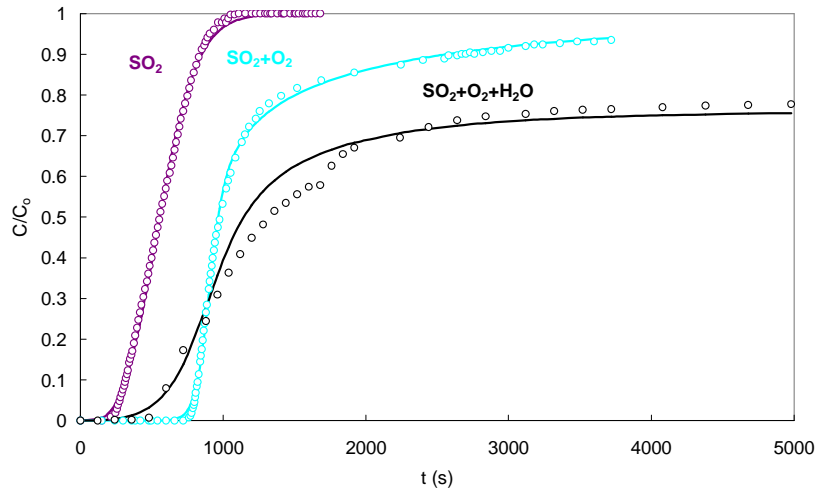


Figura 5.16 Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para ACZ(T), 2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>, a 20 °C.

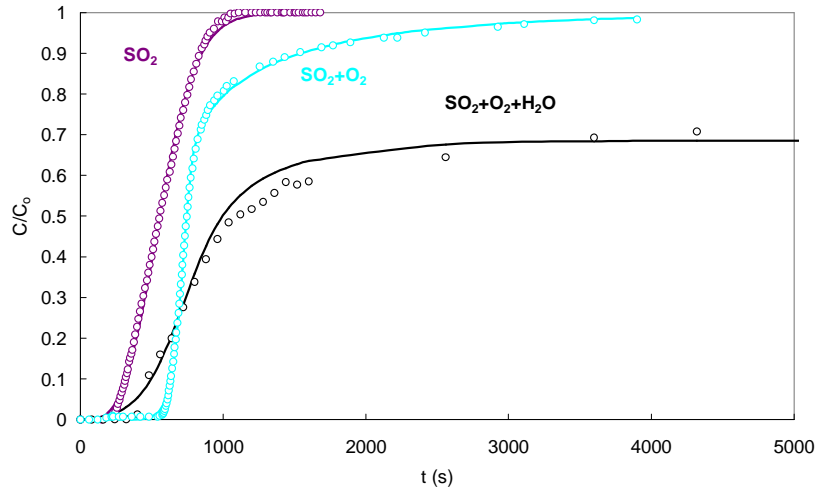


Figura 5.17 Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para ACZ(T), 4000 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 1.3% H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>, a 20 °C.

Como puede observarse el modelo simula razonablemente bien los datos experimentales obtenidos. Los valores de los parámetros de adsorción y los parámetros cinéticos que se obtienen del modelo se resumen en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos por la aplicación del modelo estudiado para la adsorción de SO<sub>2</sub> con diferentes gases en la corriente de gaseosa.

<b>Adsorción de SO<sub>2</sub></b>	
<b>K (m<sup>3</sup>/mol)</b>	6.90
<b>q<sub>max</sub> (mol/m<sup>3</sup>)</b>	1903.78
<b>Oxidación de SO<sub>2</sub></b>	
<b>K<sub>CSO<sub>2</sub></sub> (m<sup>3</sup>/mol)</b>	1.57
<b>k<sub>o<sub>2</sub></sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	5.91
<b>K<sub>dCSO<sub>3</sub></sub> (m<sup>3</sup>/mol·s)</b>	1.15·10 <sup>-5</sup>
<b>k<sub>acSO<sub>3</sub></sub> (m<sup>3</sup>/mol·s)</b>	1.35·10 <sup>-2</sup>
<b>C<sub>t</sub><sup>+</sup> (mol/m<sup>3</sup>)</b>	269.66
<b>C<sub>t</sub><sup>''</sup> (mol/m<sup>3</sup>)</b>	592.60
<b>Formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
<b>K<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (m<sup>3</sup>/mol)</b>	30.82
<b>K<sub>w1</sub> (m<sup>3</sup>/mol·s)</b>	2.27·10 <sup>-5</sup>
<b>K<sub>w2</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	8.58

### 5.3.2 Adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones activos preparados a partir de cáscara de cítrico

En la Figura 5.18 se representan las curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> obtenidas para los carbones SC-G-T y CAC-T con una concentración de SO<sub>2</sub> de 2500 ppm y 5% de O<sub>2</sub>. La subida de la curva de ruptura tan brusca, indica una zona de transferencia de materia pequeña y por tanto un buen

aprovechamiento del lecho. Aunque la forma de las curvas es muy parecida, el carbón activo SC-G-T presenta un mayor tiempo de ruptura que el CAC-T. Varios trabajos<sup>6,12,13</sup> asocian la mayor capacidad de adsorción a carbones con microporosidad estrecha. Sin embargo, en nuestro caso, ambos carbones son microporosos y presentan prácticamente el mismo volumen de microporo estrecho,  $V_{DR}$ . Otro factor importante en la adsorción de SO<sub>2</sub> es la presencia de centros activos, para la adsorción, que se generan tras la descomposición de los grupos oxigenados superficiales. En una mayoría de los trabajos se asocia una mejora en la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> a la descomposición de grupos oxigenados de tipo básico,<sup>6,9,11,14,16,17</sup> sin embargo en este caso no es posible justificar las diferencias encontradas entre estos carbones, con un determinado tipo de grupo oxigenado, ya que el carbón activo SC-G-T posee una mayor cantidad de grupos que descomponen como CO, y como CO<sub>2</sub>. En cualquier caso, si que existe una relación con la cantidad de grupos oxigenados totales que descomponen durante el tratamiento térmico, como apuntaban Raimundo-Piñero et al.<sup>12</sup>

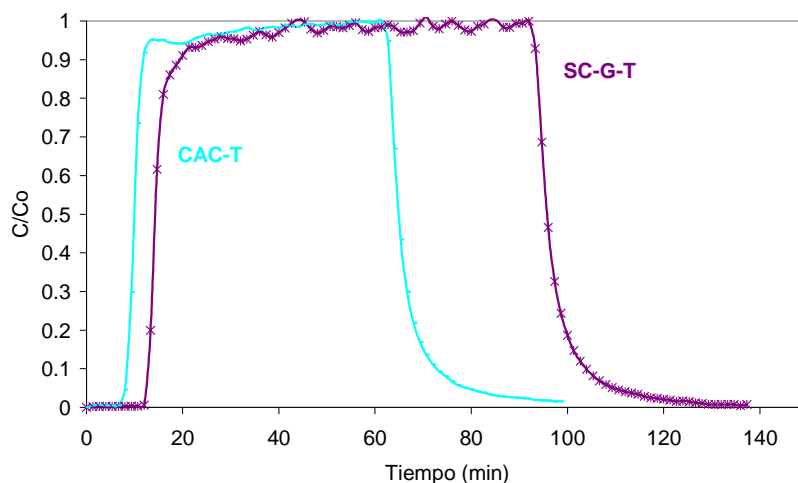


Figura 5.18. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbones CAC-T y SC-G-T para 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, 0.2g CA, 20 °C.

### 5.3.2.1 Influencia del lavado de los carbones activos sobre la adsorción de SO<sub>2</sub>

La Figura 5.19 muestra las curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> obtenidas para los carbones SC-G y SC-G-W para una concentración de SO<sub>2</sub> de 2500 ppm con un 5% de O<sub>2</sub>. Al realizar el lavado ácido disminuye sustancialmente el tiempo de ruptura, comparado con el obtenido para el carbón SC-G. Como ya ha sido mencionado, el lavado consigue retirar toda la materia inorgánica del carbón, produciendo un desarrollo de la microporosidad, además lleva asociada una considerable disminución de los grupos oxigenados superficiales. En principio tanto el aumento de la microporosidad más estrecha, como la eliminación de los complejos oxigenados superficiales son factores que mejoran la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> de los carbones, como se resume en la introducción de este capítulo. Sin embargo, parece que el lavado retira grupos oxigenados superficiales que no dejan centros activos libres para la adsorción, como los generados mediante tratamiento térmico.

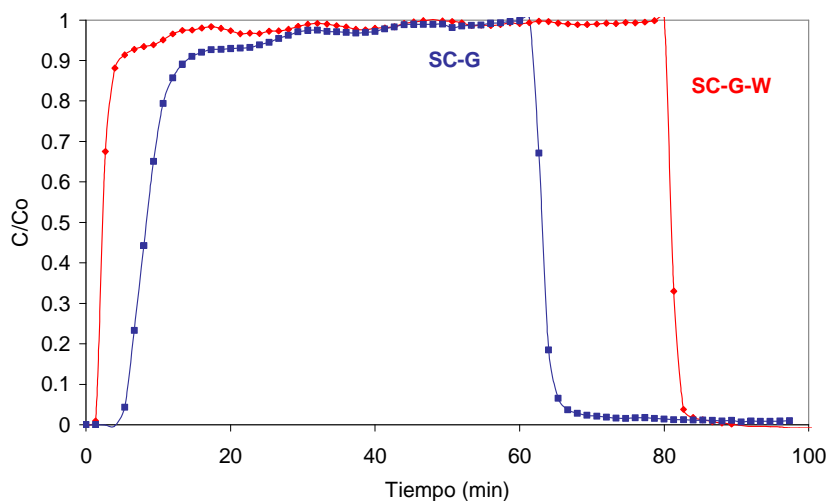


Figura 5.19. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbones SC-G y SC-G-W con concentraciones de 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, 0.2 g CA, a una temperatura de 120 °C.



Por otra parte, Álvarez-Merino et al.<sup>13</sup> han obtenido una mejora en la capacidad de adsorción de algunos carbones activos, con óxidos alcalinos soportados, esto mismo ocurre con el carbón SC-G. Por lo que parece que el potasio presente en el carbón activo de cáscara de cítrico, puede mejorar notablemente la adsorción de SO<sub>2</sub>.

La DTP realizada a estos carbones tras las etapas de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>), y desorción en helio, a una temperatura de 120 °C, sugiere, como muestra la Figura 5.20 que el SO<sub>2</sub> es retenido en mayor medida por el carbón activo SC-G. Para ambos carbones se obtiene un pico mayoritario entre 250-350 °C, asociado a SO<sub>2</sub> quimisorbido como SO<sub>3</sub>. La desorción de SO<sub>2</sub>, para el carbón activo sin lavar, presenta un hombro a temperaturas superiores a 350 °C, que se extiende hasta casi los 600 °C. Este hombro que aparece a altas temperaturas, no aparece en el carbón activo lavado SC-G-W. Esto sugiere que debe estar relacionado con una adsorción más fuerte del SO<sub>2</sub>, probablemente por la interacción con el potasio presente en este carbón.

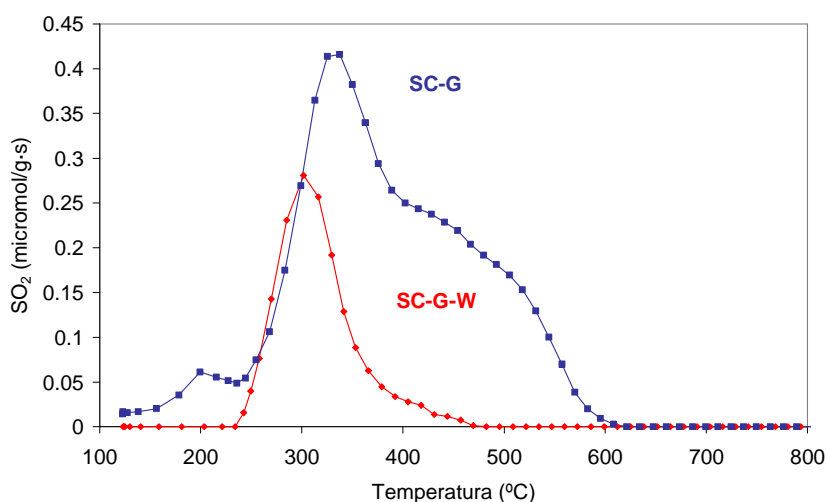


Figura 5.20. Evolución de SO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> a 120 °C: 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>.

### 5.3.2.2 Influencia del tratamiento térmico y de la temperatura de adsorción.

Para analizar la influencia del tratamiento térmico sobre la adsorción de SO<sub>2</sub> se han comparado las curvas de ruptura de adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> para el carbón activo SC-G con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Así, la Figura 5.21 muestra las curvas de ruptura para la adsorción de SO<sub>2</sub> a 20 °C y la Figura 5.22 a 240 °C. Al igual que ocurría para la adsorción de SO<sub>2</sub> sobre carbones preparados a partir de lignina, el tratamiento térmico aumenta los tiempos de ruptura mejorando la capacidad de adsorción del carbón activo a 20 °C. Lo mismo ocurre para las diferentes temperaturas analizadas hasta los 160 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores, Figura 5.22, el carbón activo sin tratar, SC-G, presenta un tiempo de ruptura ligeramente superior al obtenido para el carbón tratado térmicamente, SC-G-T.

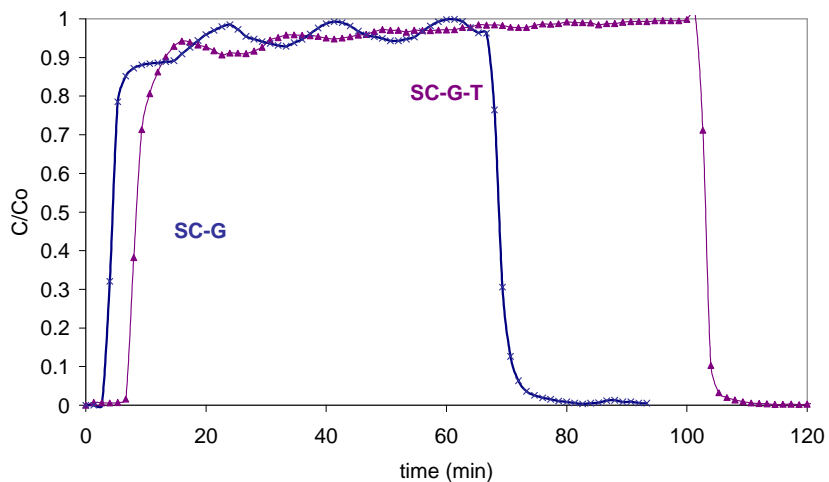


Figura 5.21. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbonos SC-G y SC-G-T para 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, 0.2g CA, a 20 °C.

Cuando el carbón ha sido tratado térmicamente, todo el SO<sub>2</sub> adsorbido se desorbe durante la etapa de desorción a la temperatura de adsorción y la DTP. En cambio, para el carbón activo SC-G hay una diferencia importante entre el SO<sub>2</sub> adsorbido y el desorbido. Mediante espectroscopia de masas se analizó la posible conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3(g)</sub>, COS<sub>(g)</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub>, etc., pero no se encontraron cantidades apreciables de estos productos en la corriente gaseosa de salida. En las Tablas 5.9 y 5.10 se resumen algunos de los datos obtenidos, de SO<sub>2</sub> fisisorbido (SO<sub>2f</sub>), SO<sub>2</sub> quimisorbido (SO<sub>2q</sub>) y el SO<sub>2</sub> retenido correspondiente a la diferencia observada y que se ha denominado (SO<sub>2r</sub>).

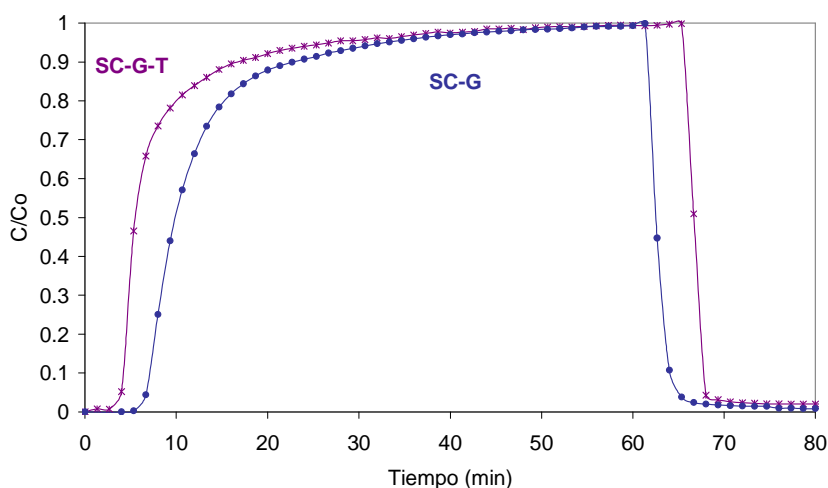


Figura 5.22. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para los carbones SC-G y SC-G-T para 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, 0.2g CA, a 240 °C.

Las cantidades de SO<sub>2</sub> fisisorbidas sobre ambos carbones son muy parecidas si se comparan los experimentos realizados a las mismas temperaturas. El SO<sub>2</sub> quimisorbido es, en cambio, considerablemente mayor sobre el carbón activo SC-G-T para todas las temperaturas de adsorción ensayadas. La mayor diferencia entre ambas tablas se encuentra en el SO<sub>2r</sub>, que

puede corresponder a un SO<sub>2</sub> reaccionado, y que aumenta notablemente con la temperatura. El SO<sub>2</sub> retenido en estos carbones debe quedar reflejado en su química superficial, para comprobar este hecho, los carbones se analizaron mediante XPS, después de ser sometidos a las etapas de: (a) adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de O<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>) y de desorción, (A-D), a diferentes temperaturas, y (b) adsorción SO<sub>2</sub> y desorción de a diferentes temperaturas, seguidas de una DTP (A-D-DTP).

Tabla 5.9. Cantidades de SO<sub>2</sub> fisisorbido (SO<sub>2f</sub>) y SO<sub>2</sub> quimisorbido (SO<sub>2q</sub>) sobre el carbón activo SC-G-T.

SC-G-T	SO <sub>2f</sub> (mmol/g)	SO <sub>2q</sub> (mmol/g)
20 °C	0.78	0.89
120 °C	0.28	0.72
200 °C	0.22	0.75
240 °C	0.20	0.81

Tabla 5.10. Cantidades de SO<sub>2</sub> fisisorbido (SO<sub>2f</sub>), SO<sub>2</sub> quimisorbido (SO<sub>2q</sub>) y SO<sub>2</sub> retenido (SO<sub>2r</sub>) sobre el carbón activo SC-G.

SC-G	SO <sub>2f</sub> (mmol/g)	SO <sub>2q</sub> (mmol/g)	SO <sub>2r</sub> (mmol/g)
20 °C	0.93	0.19	0.14
120 °C	0.24	0.49	0.40
200 °C	0.20	0.45	0.52
240 °C	0.19	0.44	0.70

Las concentraciones másicas relativas de los diferentes elementos encontrados sobre la superficie del carbón activo SC-G sometido a distintos tratamientos se recogen en la Tabla 5.11.

El carbón activo SC-G, como se vió en el capítulo 3, no contiene S. Sin embargo, tras las diferentes etapas de adsorción-desorción y DTP queda una cantidad significativa de azufre residual.

Aunque esta es una técnica superficial, si se supone una concentración uniforme en toda la partícula de carbón, las cantidades de azufre medidas por XPS podrían aproximarse al valor del SO<sub>2</sub> quimisorbido (como SO<sub>3</sub>). Sin embargo, estas cantidades son inferiores, lo cual puede deberse a que como han publicado Raimundo-Piñero et al.,<sup>12</sup> entre otros, la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> se produce en el interior de los microporos, por lo que no llega a ser detectable con esta técnica.

Tabla 5.11. Concentración másica superficial relativa del carbón SC-G sometido a adsorción-desorción a diferentes temperaturas y a adsorción-desorción a diferentes temperaturas seguida de DTP.

SC-G	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	P <sub>2p</sub>	S <sub>2p</sub>	Ca <sub>2p</sub>	K <sub>2p</sub>
<b>A-D (20 °C)</b>	53.73	22.20	0.60	7.56	1.31	2.57	12.03
<b>A-D(20 °C)-DTP:</b>	54.76	18.56	0.56	5.78	0.52	3.61	16.21
<b>A-D (120 °C)</b>	58.52	19.20	0.64	7.38	0.79	2.65	10.82
<b>A-D(120 °C)-DTP:</b>	51.34	21.11	0.81	4.48	2.26	3.71	16.29
<b>A-D (240 °C)</b>	57.38	19.22	0.72	6.75	2.26	2.58	11.09
<b>A-D(240 °C)-DTP:</b>	43.19	25.63	0.74	1.23	6.05	4.34	17.61

Para las temperaturas de adsorción de 120 y 240 °C, se observan cantidades de azufre superficial, medidas por XPS, superiores a las que poseen antes de eliminar el SO<sub>2</sub> quimisorbido. Suponiendo una concentración uniforme de S y transformadas a mmol se obtienen valores

bastante parecidos a los desajustes observados en los balances de SO<sub>2</sub>. Esto parece indicar que el SO<sub>2</sub> que no se desorbe durante la DTP queda fuertemente unido al carbón y durante la DTP migra desde el interior de los microporos hacia la superficie externa.

Para verificar esta hipótesis se analizó el espectro del S 2p del carbón SC-G sobre el que se ha realizado un tratamiento de adsorción (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>)-desorción a 20, 120 y 240 °C, y DTP, Figura 5.23. La deconvolución del espectro de S 2p se realizó teniendo en cuenta el desdoblamiento del orbital 2p en los estados 2p<sup>3/2</sup> y 2p<sup>1/2</sup> que poseen una relación de áreas de 2:1 y están separados 1.18 eV. La FWHM utilizada fue de 1.1 eV.<sup>38,39</sup>

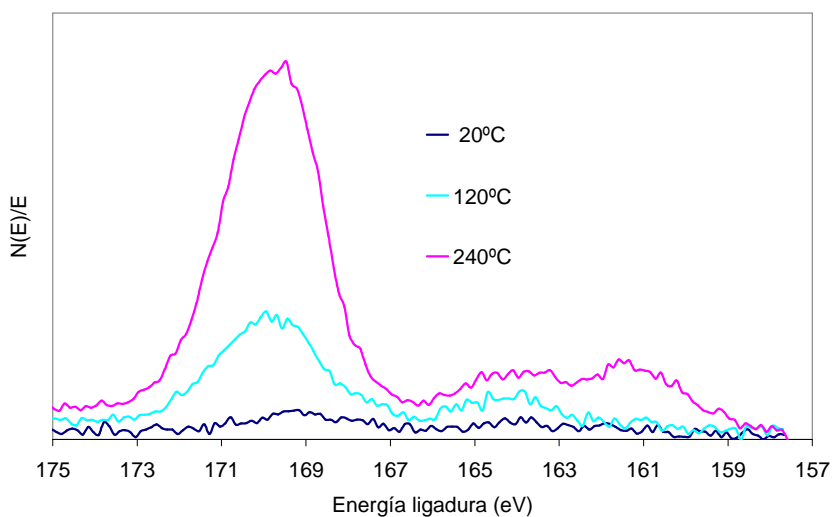


Figura 5.23. Espectro del S 2p para el carbón SC-G sometido a adsorción (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>)-desorción a 20, 120 y 240 °C, y DTP.

Como puede verse en la Figura 5.23, al aumentar la temperatura, aumenta el pico a mayores energías de ligadura correspondiente a una especie oxidada de azufre. En el espectro pueden

distinguirse cuatro especies de azufre bien diferenciadas. A bajas energías de ligadura se encuentran dos dobletes cuyos picos principales se encuentran centrados a 161 y 163.5 eV, que se asignan a sulfuros C(S) y tioles (-SH),<sup>38,40</sup> aunque en la bibliografía se encuentran trabajos en los que el pico a 163.5 eV se asigna a sulfuro orgánico.<sup>41</sup> A altas energías de ligadura algunos autores asignan especies del tipo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> a dobletes cuyos picos principales aparecen a 169.9 y 168.5 eV, respectivamente.<sup>42</sup> De acuerdo con la Figura 5.23 y teniendo en cuenta la bibliografía encontrada, parece que el SO<sub>2</sub> reacciona con el potasio y el calcio que contiene el carbón activo.

Un análisis comparativo del espectro del Ca 2p no mostró cambio alguno en su estado de oxidación. Sin embargo los espectros del K 2p, representado en la Figura 5.24 muestran algunas diferencias. Lo más característico es el desplazamiento, a menores energías de ligadura tras la DTP. Como quedó dicho en el capítulo 3, a 293.5 eV aparecían óxidos de potasio y/o carbonatos,<sup>38,43,44</sup> que no se ven modificados durante la adsorción de SO<sub>2</sub>, tal y como indica la línea azul, al compararse con la verde (espectro correspondiente al carbón activo fresco). Por otro lado, tras la DTP (línea rosa), la banda del potasio aumenta y se desplaza a menores energías de ligadura. Tal y como se comentó en dicho capítulo, los óxidos de potasio y/o carbonatos se descomponen con el tratamiento térmico, observando un desplazamiento, que puede ser asociado a la formación de diferentes óxidos de potasio. Sin embargo, este rango de energías de ligadura comprende también el rango de aparición de los sulfatos. En base a estos resultados y por analogía al trabajo de Lee et al.<sup>42</sup> parece que el potasio podría ser el causante de la formación de sulfato potásico que justificaría el desajuste encontrado con el SO<sub>2</sub>.

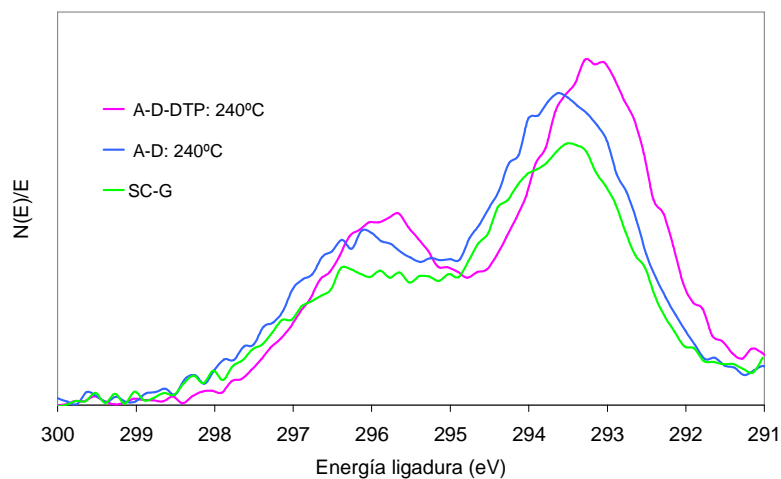


Figura 5.24. Espectro del K 2p para el carbón SC-G sometido a adsorción (2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>)-desorción a 240 °C y DTP.

### 5.3.2.3 Influencia de la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en los gases de adsorción.

En general, la presencia de oxígeno y vapor de agua mejoran la capacidad de adsorción, de SO<sub>2</sub>, de los carbones activos. En este apartado se analizará como influyen estos gases sobre la adsorción de SO<sub>2</sub> con el carbón activo de cáscara de cítrico, SC-G-T. En la Figura 5.25 se representan las curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) para el carbón activo SC-G-T en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O, a 120 °C.

Como era de esperar, la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O aumenta significativamente los tiempos de ruptura y por tanto, la capacidad de adsorción del carbón, obteniéndose, cuando se introducen ambos gases, una importante eliminación de SO<sub>2</sub> en el estado estacionario, debido a la formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tras las etapas de adsorción-desorción a 120 °C, se realizó una DTP para analizar la evolución de los distintos gases con la temperatura.



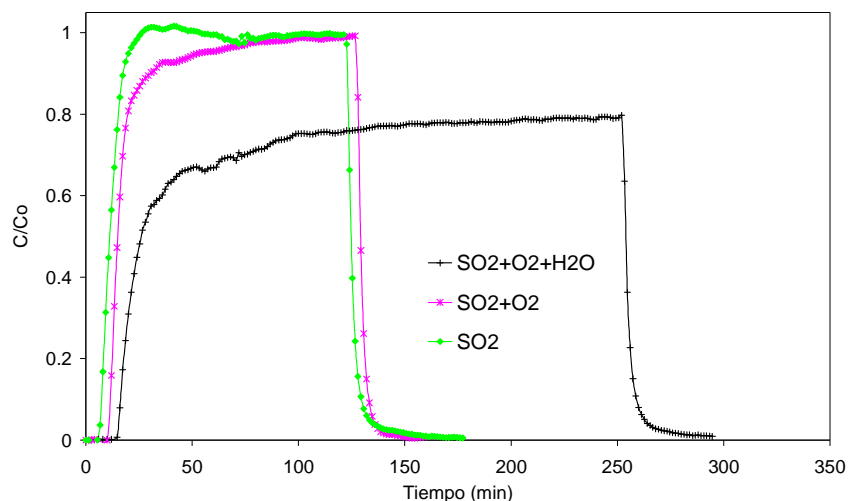


Figura 5.25. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) para SC-G-T en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O, 0.2g CA, a 120 °C.

La Figura 5.26 muestra la evolución del SO<sub>2</sub> con la temperatura durante las DTP realizadas tras los distintos procesos de adsorción-desorción a 120 °C. La cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbida en ausencia de oxígeno y vapor de agua es pequeña y su desorción durante la DTP se produce principalmente a bajas temperaturas, asociada a una adsorción más débil. En presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O la desorción de SO<sub>2</sub> es mucho más importante extendiéndose hasta los 600 °C; a diferencia de lo que ocurría con los carbones obtenidos a partir de lignina en los que la desorción de SO<sub>2</sub> se prolongaba hasta los 400 °C, esta diferencia puede ser debida a la ausencia de materia inorgánica en los carbones de lignina. En presencia de oxígeno y vapor de agua se obtiene un pico mayoritario entre 250-350 °C, que corresponde a SO<sub>2</sub> más fuertemente retenido o quimisorbido en forma de SO<sub>3</sub>, este pico es mucho mayor en presencia de H<sub>2</sub>O. En cambio a partir de 450 °C las curvas son muy similares, y la cantidad de SO<sub>2</sub> que se desorbe por encima de esta temperatura puede ser debido a la adsorción de SO<sub>2</sub> en los centros activos de potasio, para lo que se requiere la presencia de oxígeno.

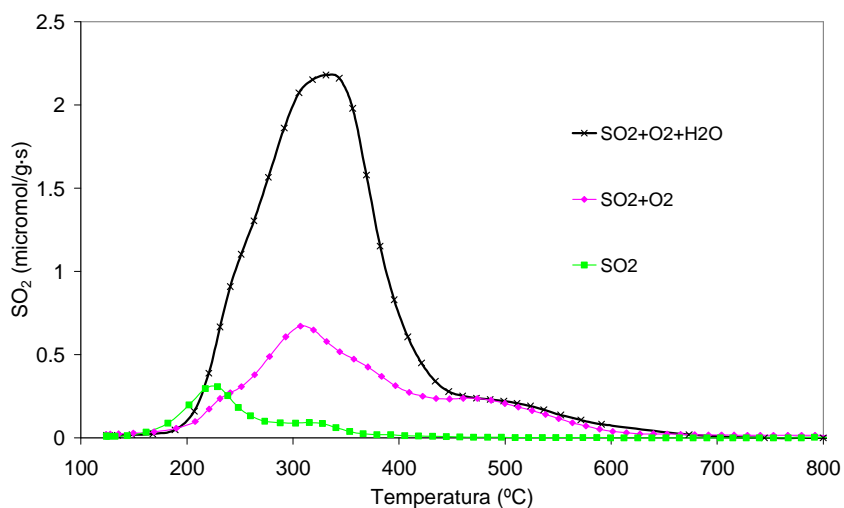


Figura 5.26. Evolución del SO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O.

En la Figura 5.27 se comparan los perfiles de las curvas de CO<sub>2</sub> obtenidos en las DTP posteriores a la adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O, a 120 °C. A efectos comparativos se ha realizado la adsorción de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en las mismas condiciones experimentales y luego se ha realizado la DTP que se muestran en esta Figura, como Blanco O<sub>2</sub> y Blanco H<sub>2</sub>O. En primer lugar se observa que la adsorción de SO<sub>2</sub>, en cualquiera de las condiciones analizadas produce la aparición, en la DTP, de un pico de CO<sub>2</sub> con un máximo entre 700-800 °C, mayor, cuanto mayor es la adsorción de SO<sub>2</sub>. Esto no se ha observado en los carbones de lignina, ni en la adsorción de NO con este mismo carbón. Este pico aumenta con la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, observándose en presencia de ambos, una mayor desorción de CO<sub>2</sub>, probablemente asociada a la desorción de SO<sub>2</sub>.

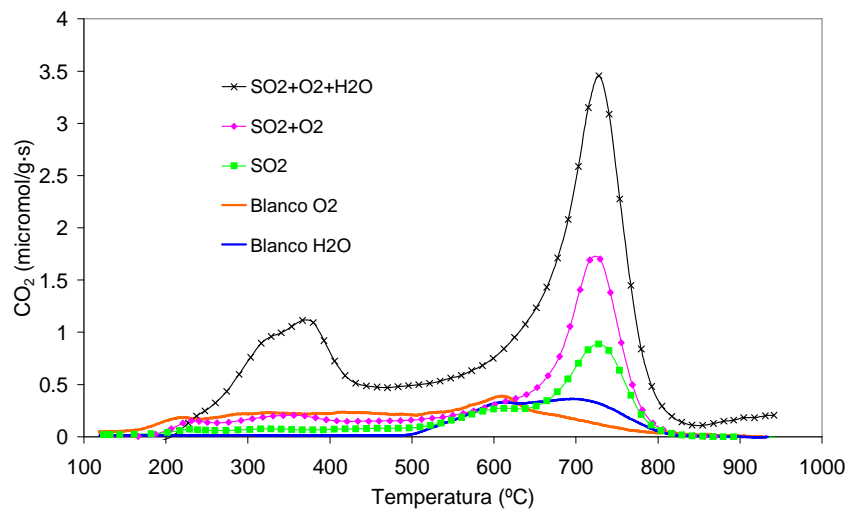


Figura 5.27. Evolución del CO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub>) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O.

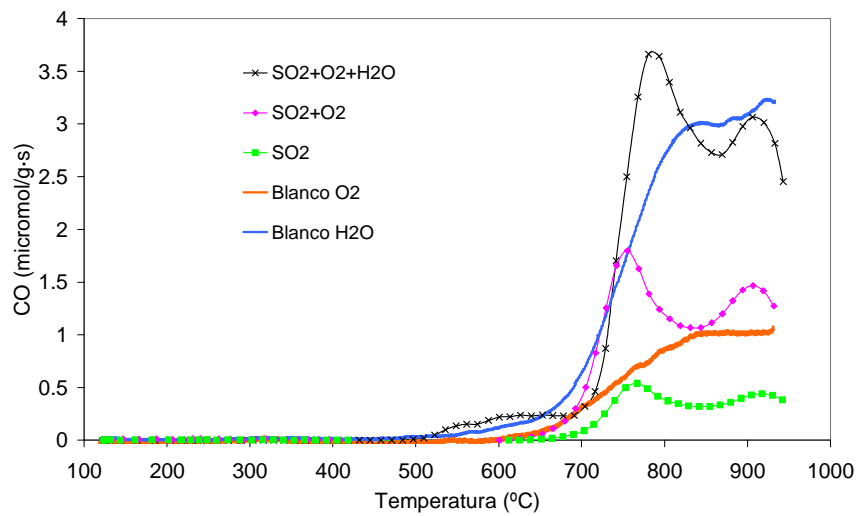


Figura 5.28. Evolución CO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm SO<sub>2</sub>) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O.

En cuanto a los perfiles de CO representados en la Figura 5.28, se observa la aparición de dos picos, uno alrededor de 750 °C (coincidiendo con el pico de CO<sub>2</sub>) y otro a 900 °C. Estos perfiles son distintos de los obtenidos para los blancos realizados y de los que se han obtenido en experimentos previos de adsorción de SO<sub>2</sub> con carbones de lignina, la desorción de CO parece, también, estar relacionada con la adsorción de SO<sub>2</sub>.

Por otro lado, también se analizaron las curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para diferentes concentraciones de SO<sub>2</sub> con un 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O. Dichas curvas se muestran en la Figura 5.29, en ellas se observa una disminución de los tiempos de ruptura con el aumento de la concentración de SO<sub>2</sub>.

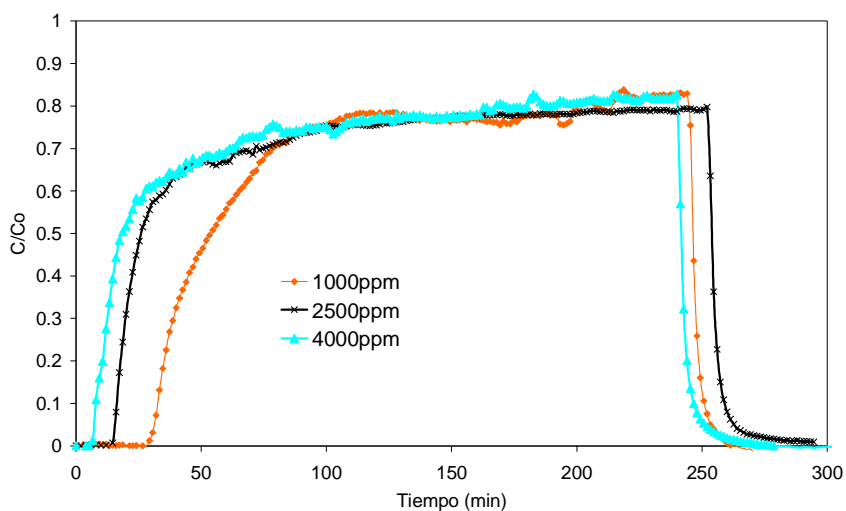


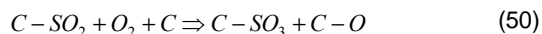
Figura 5.29. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para el carbón SC-G-T para diferentes concentraciones de SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O, 0.2g CA, a 120 °C.

En la Tabla 5.12 se recogen los datos de SO<sub>2</sub> quimisorbido y de CO y CO<sub>2</sub> obtenidos en la DTP, realizada tras la adsorción de SO<sub>2</sub> a 120 °C en presencia de oxígeno y vapor de agua (5% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O).

Tabla 5.12. Cantidades de SO<sub>2</sub> quimisorbido, CO y CO<sub>2</sub> desorbidos durante la DTP después de diferentes procesos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> a distintas concentraciones y 5% O<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 0.2g CA, a 120 °C.

	SO <sub>2</sub> quim (μmol/g)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)
<b>Blanco O<sub>2</sub></b>	-	1210	800
<b>Blanco H<sub>2</sub>O</b>	-	3060	490
<b>1000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	610	2170	910
<b>2500 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	720	2260	1040
<b>4000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></b>	850	2310	1120
<b>1000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	1650	3540	1730
<b>2500 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	2340	3750	2400
<b>4000 ppm SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	3610	4090	3570

Las cantidades de SO<sub>2</sub> quimisorbidas aumentan con la concentración de SO<sub>2</sub> en la fase gas y con la presencia de oxígeno, y de oxígeno y vapor de agua, siendo mayores para estas últimas condiciones. De forma análoga a los carbones de lignina se ha intentado establecer una relación entre el SO<sub>2</sub> quimisorbido y el CO y CO<sub>2</sub> obtenido en la DTP. A diferencia de los carbones de lignina, los carbones de cáscara de cítrico a 120 °C sufren una ligera oxidación en presencia únicamente de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, por lo que para analizar los resultados se han considerado los datos de CO y CO<sub>2</sub> obtenidos en las respectivas DTP. De esta forma, y considerando que el CO<sub>2</sub> contiene dos átomos de oxígeno, se deduce una relación molar SO<sub>2</sub> / (CO+2CO<sub>2</sub>) aproximadamente de dos para todos los experimentos realizados, lo cual puede indicar que el mecanismo transcurre mediante las siguientes reacciones:



#### 5.3.2.4 Regeneración térmica

Para llevar a cabo el estudio de la regeneración térmica de estos carbones (Figura 5.30) se realizó un tratamiento térmico inicial hasta 900 °C, para eliminar los grupos oxigenados superficiales, seguido de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) y O<sub>2</sub> (5%), desorción en Helio y DTP hasta 500 °C (temperatura a la que comienza la desorción de CO). La cantidad adsorbida tras el tratamiento térmico a 900 °C se tomó como referencia. Tras el segundo ciclo de adsorción-desorción, la DTP se llevó a cabo hasta 500 °C, realizando una etapa final de adsorción-desorción-DTP (900 °C). Los resultados indican, que a diferencia de lo que ocurría con los carbones de lignina, mediante un tratamiento térmico a 500 °C, el carbón mantiene su capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub>, adsorbiendo una cantidad incluso superior a la inicial, igual ocurre al realizar un tercer ciclo con un tratamiento térmico a 900 °C. Esto sugiere que mientras que los carbones de lignina están condicionados por el bloqueo de los centros activos, causados por la formación de grupos oxigenados superficiales que descomponen a altas temperaturas como CO; los carbones de cáscara de cítrico dependen principalmente de la materia inorgánica que contienen. Los metales que actúan como catalizadores, el potasio en este caso, favorecen la migración del oxígeno del metal al carbón, liberando los centros activos mediante un mecanismo redox.<sup>45</sup>

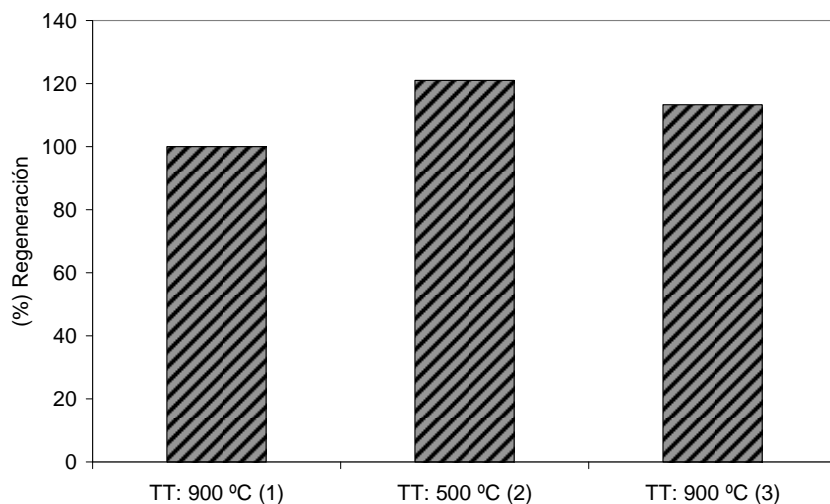


Figura 5.30. Porcentaje de SO<sub>2</sub> adsorbido tras diferentes ciclos de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) y O<sub>2</sub> (5%), desorción y DTP hasta diferentes temperaturas finales.

La evolución del SO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a los sucesivos ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> con 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub>, a 120 °C, se presenta en la Figura 5.31. La cantidad de SO<sub>2</sub> adsorbido no sólo se mantiene, sino que aumenta durante los sucesivos ciclos de adsorción-desorción. Esto puede ser debido, probablemente, a que el potasio actúa como catalizador de la reacción de oxidación, favoreciendo la transferencia del oxígeno al carbón, mediante un mecanismo redox; de manera que el complejo oxigenado formado pueda ser reactivo, produciendo la posterior oxidación del SO<sub>2</sub>, explicando, de esta manera, el aumento encontrado.

Así pues, a diferencia de los carbones de lignina, el carbón activo SC-G-T puede ser reutilizado mediante una regeneración térmica, a una temperatura intermedia de unos 500 °C.

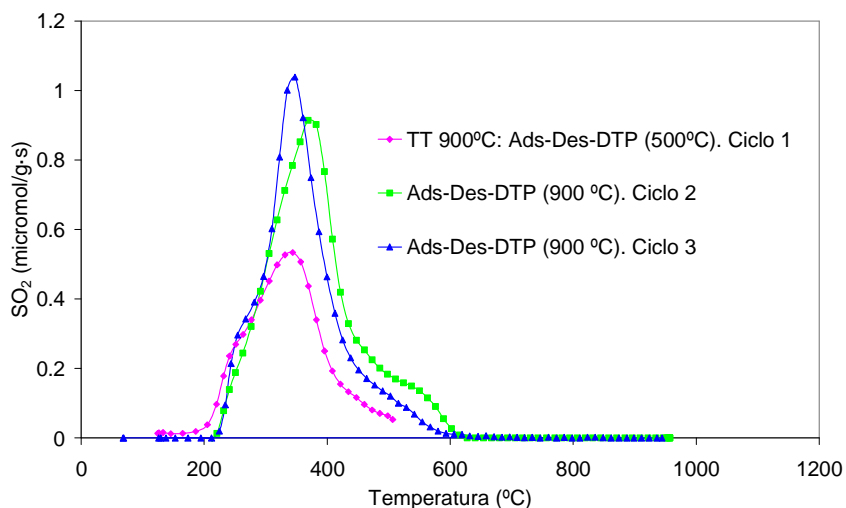


Figura 5.31. Evolución del SO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> con 2500 ppm de SO<sub>2</sub> y 5% de O<sub>2</sub>, a 120 °C.

### 5.3.2.5 Análisis de la estructura porosa

Al igual que con los carbones de lignina se ha analizado la evolución de la estructura porosa con la adsorción SO<sub>2</sub> en diferentes condiciones experimentales. La Figura 5.32 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, a -196 °C, del carbón SC-G-T y de éste sometido a diferentes procesos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub> con 2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 10% H<sub>2</sub>O. Los carbones fueron desgasificados durante 8 horas a temperatura ambiente, para evitar la desorción del SO<sub>2</sub> quimisorbido. La Tabla 5.13 resume los parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

La Figura 5.32 muestra que tras la adsorción de SO<sub>2</sub> se reduce notablemente el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido, sobre todo a bajas presiones relativas, asociado a los microporos, incluso cuando se adsorbe solo SO<sub>2</sub>, observándose también una ligera disminución del volumen de mesoporos. Por



otra parte el volumen de microporos obtenido por adsorción de CO<sub>2</sub> permanece más o menos constante tras los procesos de adsorción de SO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Con la presencia de H<sub>2</sub>O se observa una disminución de los volúmenes de microporos obtenidos por adsorción de N<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>. Estos resultados sugieren que la oxidación de SO<sub>2</sub> y posterior adsorción de SO<sub>3</sub> ocurre en el microporo de tamaño relativamente ancho (mayor de 7 Å), mientras que con la presencia de H<sub>2</sub>O se reduce tanto el microporo más estrecho como el ancho, a consecuencia de la adsorción de H<sub>2</sub>O y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado. Al realizar la DTP tras los procesos de adsorción, en las diferentes etapas, el carbón presenta una adsorción similar a la del carbón de partida, indicativo de que no existe una modificación significativa de la porosidad durante los procesos de adsorción.

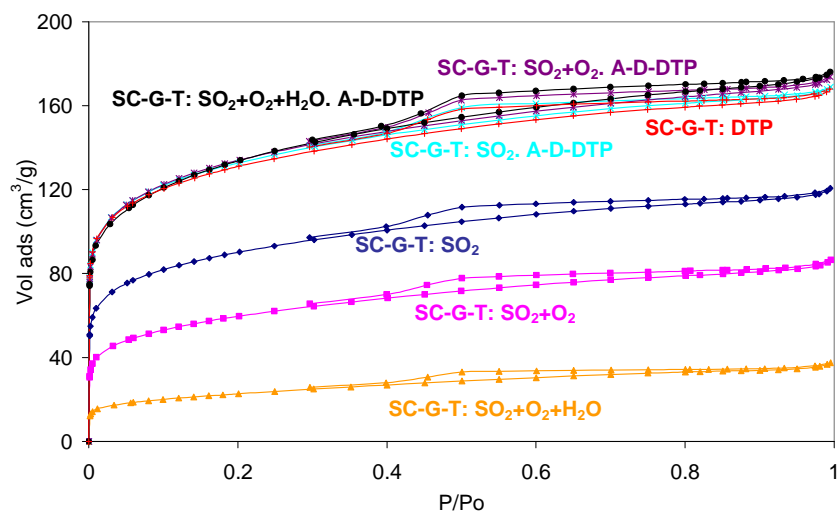


Figura 5.32. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C del carbón activo SC-G-T y de este sometido a diferentes procesos de adsorción de SO<sub>2</sub> -desorción y adsorción de SO<sub>2</sub> -desorción y DTP.

Tabla 5.13. Parámetros estructurales del carbón activo SC-G-T y de este sometido a diferentes procesos de adsorción de SO<sub>2</sub> -desorción y adsorción de SO<sub>2</sub> –desorción y DTP.

	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>t</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>DR</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>SC-G-T: DTP</b>	454	0.181	75	0.068	560	0.224
<b>SC-G -T: SO<sub>2</sub>*</b>	314	0.122	62	0.056	512	0.205
<b>SC-G -T: SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>*</b>	210	0.077	52	0.049	507	0.203
<b>SC-G -T: SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O*</b>	80	0.025	29	0.028	255	0.102
<b>SC-G -T: SO<sub>2</sub>**</b>	460	0.185	74	0.067	550	0.220
<b>SC-G -T: SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>**</b>	466	0.185	79	0.073	562	0.225
<b>SC-G -T: SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O**</b>	468	0.185	83	0.077	552	0.221

\*Tras adsorción-desorción

\*\*Tras adsorción-desorción-DTP

### 5.3.2.6 Influencia de la presencia de NO.

La Figura 5.33 muestra las curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para el carbón SC-G-T en ausencia y presencia de NO. Las condiciones experimentales usadas fueron de 2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>, y 800 ppm NO, a una temperatura de adsorción de 20 °C.

En nuestras condiciones de operación la presencia de NO no parece aumentar el tiempo de ruptura del SO<sub>2</sub>, al contrario de lo que le ocurría a Qiang et al.,<sup>33</sup> que apreciaron un aumento de los tiempos. Por otro lado, existe un estudio similar con carbones activos impregnados con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y KOH en los que se observa un aumento de la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> para concentraciones de NO menores de 200 ppm, resultando perjudicial por encima de ésta.<sup>46</sup> En las condiciones analizadas, la presencia de NO favorece la adsorción más débil del SO<sub>2</sub>, como indica el descenso más lento de la concentración en la etapa de desorción, en comparación con el experimento en ausencia de NO.

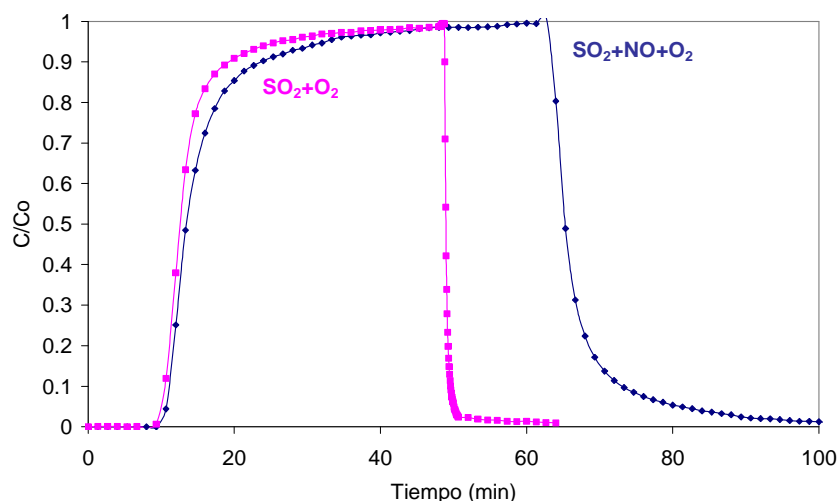


Figura 5.33. Curvas de ruptura de SO<sub>2</sub> para SC-G-T con 2500 ppm SO<sub>2</sub> y 5% O<sub>2</sub> en presencia y ausencia de 800 ppm NO, 0.2g CA, a 20 °C.

Para estudiar el SO<sub>2</sub> químicamente adsorbido se analizó la DTP tras los experimentos de adsorción de SO<sub>2</sub> (2500 ppm) y O<sub>2</sub> (5%) en presencia y ausencia de NO (800 ppm). La Figura 5.34 muestra la evolución del SO<sub>2</sub> y el NO con la temperatura durante la DTP. La presencia de NO aumenta claramente la cantidad de SO<sub>2</sub> más establemente adsorbido, observándose una desorción importante hasta los 600 °C. En este sentido, Rubel y Stencel estudiando la adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia de NO, obtuvieron una cantidad 5 veces mayor del SO<sub>2</sub> mas estable, si se compara con la adsorción de SO<sub>2</sub> solo. De hecho, hay autores como Davini,<sup>47</sup> que sugieren que el NO mejora la adsorción de SO<sub>2</sub> debido a su gran poder oxidante o como Qiang et al.,<sup>33</sup> que asocian la mejora de la capacidad de adsorción a la formación de un intermedio entre ambas moléculas. Por otro lado, López et al.<sup>48</sup> han obtenido unas curvas muy similares a las mostradas en la Figura 5.34, que asocian a que la adsorción del SO<sub>2</sub> más estable, se ve favorecida con la presencia de especies nitrogenadas. Lo que queda de manifiesto es que la presencia de NO

aumenta la estabilidad del SO<sub>2</sub> adsorbido, aunque el mecanismo a través de cual lo hace no queda claro con los experimentos realizados.

En cuanto al NO, se observa una diferencia bastante significativa con las curvas que serán mostradas en el capítulo siguiente. De hecho, adelantando un poco, como puede verse en la Figura, el pico de NO que se obtiene a partir de 200 °C y que se asocia a la interacción de éste con la materia inorgánica, prácticamente ha desaparecido en favor del SO<sub>2</sub>. Estos resultados difieren de los obtenidos por Qiang et al.,<sup>33</sup> que aseguran que el SO<sub>2</sub> desplaza el NO fisisorbido, pero en cambio aumenta el NO quimisorbido.

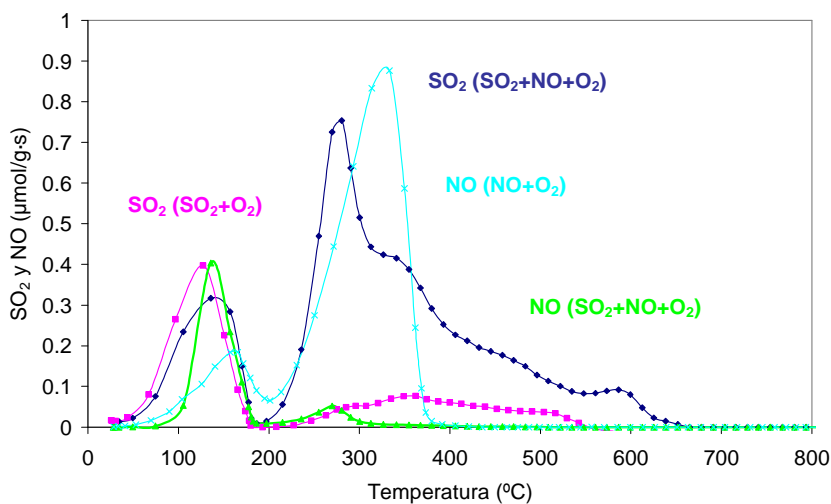


Figura 5.34. Evolución del SO<sub>2</sub> y el NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de diferentes gases.

Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos, parece que el NO que se adsorbe más establemente durante la adsorción de NO y O<sub>2</sub> por la presencia del potasio, es desplazado en

presencia de SO<sub>2</sub> o bien, que éste último tiene una mayor afinidad debido a la posible formación de sulfatos.

Las muestras resultantes de estos experimentos fueron también analizadas mediante XPS antes y después de la DTP. En la Figura 5.35 se presentan los espectros XPS del S 2p para dichos carbones. En la zona espectral del N 1s no se observa diferencia alguna entre el carbón de partida y el carbón sometido a los diferentes procesos de adsorción-desorción y adsorción-desorción-DTP. Esto indica que el NO no se adsorbe en gran medida y/o que su adsorción es principalmente en los microporos.

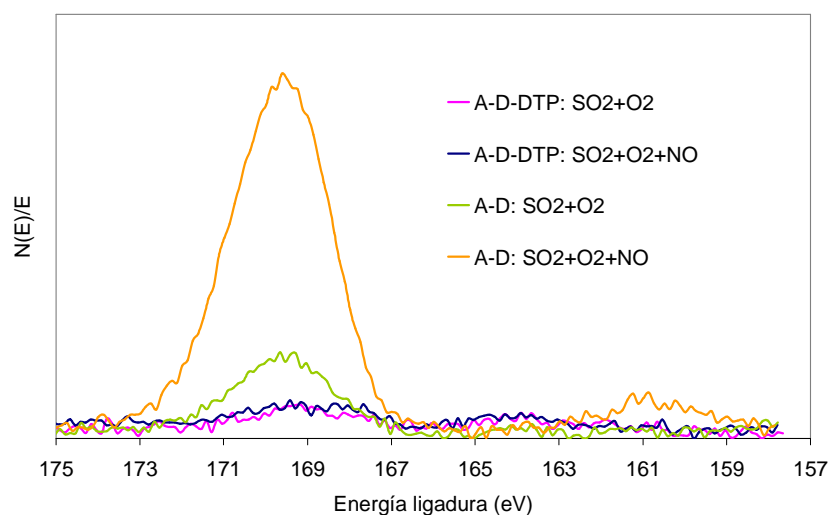


Figura 5.35. Espectro del S 2p para el carbón SC-G-T antes y después de la DTP realizada posteriormente a la adsorción (2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> y 800 ppm NO)-desorción (A-D) y DTP (A-D-DTP).

La contribución de azufre tras los experimentos de adsorción-desorción de SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en presencia de NO es considerablemente mayor que la obtenida en ausencia de este gas. Esta contribución a

las mayores energías de ligadura se asocia a sulfitos y sulfatos. Tras la DTP la cantidad de azufre en superficie es prácticamente despreciable.

### **5.3.3 Modelo de difusión y reacción química.**

Para la simulación de las curvas de ruptura de adsorción de SO<sub>2</sub> sobre los carbones de cáscara de cítrico se ha utilizado el modelo riguroso anteriormente desarrollado. Sin embargo, las reacciones y por tanto las ecuaciones representativas de la cinética del proceso se han modificado ligeramente, esa modificación incluye la presencia de un nuevo sitio activo, de potasio, sobre el que se puede adsorber y oxidar el SO<sub>2</sub>. Por otra parte, en el desarrollo del modelo debe considerarse que la presencia de agua, en la corriente de alimentación, aumenta el tiempo de ruptura y la capacidad de eliminación de SO<sub>2</sub>, no llegando a alcanzarse la concentración de la corriente de entrada a lo largo de todo el experimento. Esto parece indicar que la presencia de agua y oxígeno aumenta el número de centros activos, de los catalizadores de cáscara de cítrico, para la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, con la formación de gran cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### **Estudio cinético.**

Para el modelado de los experimentos de adsorción con reacción química se van a suponer tres tipos distintos de centros de adsorción. El primer tipo, en los que se produce una adsorción física del SO<sub>2</sub> y sobre los que, al menos a priori, no se puede dar la reacción de oxidación a SO<sub>3</sub> y que se ha denominado "C". La adsorción en estos centros se puede describir con una isoterma tipo Langmuir.

El segundo tipo de centros activos, que puede agrupar a aquellos centros derivados de la presencia del potasio y los que se generan tras un tratamiento térmico a altas temperaturas, se

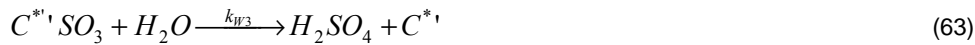
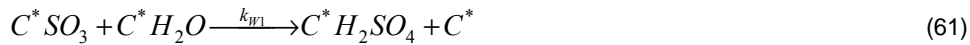
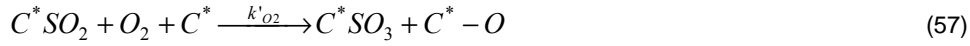
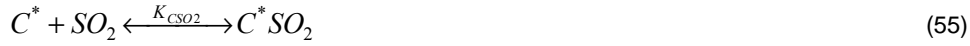
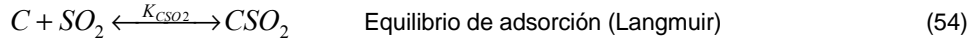
han denominado "C\*" y en ellos se puede producir la reacción de oxidación de SO<sub>2</sub> (adsorbido) a SO<sub>3</sub>. No obstante los centros activos de potasio deben ser los que tengan mayor contribución entre estos centros, debido a que en experimentos previos, con este tipo de catalizadores, se ha observado un comportamiento muy similar entre los que han sido sometido a tratamiento térmico y los que no.

Por último, para cerrar balance de SO<sub>2</sub> y de acuerdo con la bibliografía, debe existir un tercer tipo al que se une más fuertemente el SO<sub>3</sub> formado, que sale a mayor temperatura en la DTP. Al los que se han llamado "C\*\*".

Sobre estos dos últimos tipos de sitios activos se produce además la reacción de hidratación del SO<sub>3</sub> para dar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que puede salir en la corriente gaseosa y condensar posteriormente en la trampa de líquidos.

Como se ha mencionado anteriormente la presencia de agua, en la corriente de alimentación, aumentan los tiempos de ruptura y la capacidad de eliminación de SO<sub>2</sub>, lo que se podría interpretar como que el agua es capaz de adsorberse, en parte, sobre el SO<sub>2</sub> fisisorbido. Haciendo que este equilibrio varíe con respecto a cuando no hay agua en el medio.

Por tanto, partiendo de las ecuaciones propuestas para la lignina, se han añadido unas pequeñas modificaciones, representadas en las ecuaciones (57), (58) y (63). Tal y como se ha observado en el balance de oxígeno, el mecanismo de oxidación de SO<sub>2</sub> en el potasio parece transcurrir a través de un modelo Eley-Rideal disociativo, donde una molécula de SO<sub>2</sub> adsorbida reacciona con una molécula de oxígeno en fase gas, formando un complejo superficial oxigenado C\*-O y una molécula de SO<sub>3</sub> adsorbida (57). Este complejo superficial oxigenado a su vez podría reaccionar con otra molécula de SO<sub>2</sub> adsorbida (58), liberando el centro activo, aunque esta reacción debe producirse más lentamente.



Tanto el oxígeno como el vapor de agua se encuentran en exceso durante toda la reacción, por lo que sus concentraciones han sido englobadas en las respectivas constantes.

El balance de sitios correspondiente a los centros activos “C\*” y “C\*’” se describe como:

$$[C^*_t] = [C^*_f] + [C^*SO_2] + [C^*SO_3] + [C^*H_2O] + [C^*H_2SO_4] + [C^* - O] \quad (64)$$

$$1 = \theta_{C^*_f} + K_{CSO_2} \cdot \theta_{C^*_f} \cdot [SO_2]_p + \theta_{C^*SO_3} + K_{CH_2O} \cdot \theta_{C^*_f} + \theta_{C^*H_2SO_4} + \theta_{C^*-O} \quad (65)$$

$$[C^{*'}_t] = [C^{*'}_f] + [C^{*'}SO_3] \quad (66)$$

$$1 = \theta_{C^{*'}_f} + \theta_{C^{*'}SO_3} \quad (67)$$

donde  $\theta$  expresa la fracción superficial (cobertura fraccional) de cada especie, y C\*<sub>f</sub> y C\*’<sub>f</sub> son las concentraciones libres del centro correspondiente.

Aplicando la condición de equilibrio a (55) y (56) se obtiene:

$$[C^*SO_2] = K_{CSO_2} \cdot [C^*_f] \cdot [SO_2]_p \quad (68)$$

$$[C^*H_2O] = (K_{CH_2O} \cdot [H_2O]) \cdot [C^*_f] = K_{CH_2O} \cdot [C^*_f] \quad (69)$$



Al igual que para los carbones de lignina, la migración del SO<sub>3</sub> adsorbido se ha considerado un equilibrio lento y por tanto se ha desglosado en dos reacciones, una de adsorción y otra de desorción.

Las ecuaciones cinéticas de formación de las diferentes especies intermedias y la de desaparición de SO<sub>2</sub> pueden expresarse en función de las fracciones libres y ocupadas de cada centro activo como:

$$r_p = \frac{\partial[SO_2]_p}{\partial t} = k'_{O_2} \cdot K_{C^*SO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f}^2 \cdot [SO_2]_p - k''_{O_2} \cdot K_{C^*SO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{C^*-O} \cdot [SO_2]_p \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\theta_{CSO_3}]}{\partial t} &= k'_{O_2} \cdot K_{C^*SO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f}^2 \cdot [SO_2]_p - k''_{O_2} \cdot K_{C^*SO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{C^*-O} \cdot [SO_2]_p \\ &+ k_{aCSO_3} \cdot \theta_{C^*f} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*SO_3} - k_{dC^*SO_3} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{C^*SO_3} - k_{w1} \cdot K_{C^*H_2O} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{C^*SO_3} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\frac{\partial[\theta_{C^*-O}]}{\partial t} = k'_{O_2} \cdot K_{C^*SO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f}^2 \cdot [SO_2]_p - k''_{O_2} \cdot K_{C^*SO_2} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{C^*-O} \quad (72)$$

$$\frac{\partial[\theta_{C^*SO_3}]}{\partial t} = k_{dCSO_3} \cdot \theta_{C^*f} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*SO_3} - k_{aCSO_3} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*f} \cdot \theta_{C^*SO_3} - k_{w3} \cdot \theta_{C^*SO_3} \quad (73)$$

$$\frac{\partial[\theta_{C^*H_2SO_4}]}{\partial t} = k_{w1} \cdot K_{CH_2O} \cdot [C_t^*] \cdot \theta_{C^*SO_3} \cdot \theta_{C^*f} - k_{w2} \cdot \theta_{CH_2SO_4} - k_{w3} \cdot \theta_{C^*SO_3} \quad (74)$$

La metodología empleada para estos carbones activos es la misma que la utilizada para los carbones de lignina. Mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales de formación de las distintas especies además de las ecuaciones de balances de sitios, considerando las condiciones de equilibrio y estado estacionario, se obtiene una expresión para la velocidad de desaparición de SO<sub>2</sub> que se introduce en la ecuación (21) para la resolución del modelo.

De manera que en primer lugar se estudia la adsorción de SO<sub>2</sub> con el fin de estimar los parámetros característicos de la isoterma de Langmuir,  $K$  y  $q_{max}$  sin la influencia de los otros gases sobre la adsorción.

Fijados los parámetros de adsorción de SO<sub>2</sub>, se añaden al modelo las ecuaciones representativas de la oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, y usando los experimentos en los que se ha alimentado SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en la corriente de entrada, se calculan las constantes  $K_{CSO_2}$ ,  $k'_{O_2}$ ,  $k''_{O_2}$ ,  $k_{dCSO_3}$ ,  $k_{aCSO_3}$ ,  $C_t^*$  y  $C^*$ . Los últimos parámetros cinéticos, derivados de la presencia de H<sub>2</sub>O,  $k_{w1}$ ,  $k_{w2}$ ,  $k_{w3}$ ,  $K_{CH_2O}$ , se obtienen fijando los parámetros ya estimados y usando los experimentos en presencia de agua.

El programa de cálculo se alimenta proporcionándole los siguientes datos, fijos para todos los experimentos:

radio partícula =  $100 \cdot 10^{-6}$  m

tortuosidad = 1.4

porosidad partícula = 0.3

radio del lecho =  $2 \cdot 10^{-3}$  m

densidad de la partícula = 880 Kg/m<sup>3</sup>

Viscosidad SO<sub>2</sub> =  $4.13 \cdot 10^{-5}$  Kg/m/s

Temperatura = 393 K

puntos mallado  $z = 50$

puntos mallado en  $r = 10$

En la Figura 5.36 se muestran los resultados obtenidos para las curvas de ruptura de adsorción de SO<sub>2</sub> obtenidas en diferentes condiciones experimentales, los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas son las curvas simuladas mediante el modelo propuesto.

Como puede observarse el modelo representa razonablemente bien los datos experimentales obtenidos para las curvas de ruptura de adsorción de SO<sub>2</sub> en presencia y ausencia de oxígeno, sin embargo, todavía no se han obtenido resultados satisfactorios en presencia de oxígeno y agua. Los valores de los parámetros de adsorción y los parámetros cinéticos que se obtienen de la aplicación del modelo estudiado se resumen en la Tabla 5.14.

Tabla 5.14. Parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos por la aplicación del modelo estudiado para la adsorción de SO<sub>2</sub> con diferentes gases en la corriente de gaseosa.

<b>Adsorción de SO<sub>2</sub></b>	
<b>K (m<sup>3</sup>/mol)</b>	5.6
<b>q<sub>max</sub> (mol/m<sup>3</sup>)</b>	2817.4
<b>Oxidación de SO<sub>2</sub></b>	
<b>K<sub>CSO<sub>2</sub></sub> (m<sup>3</sup>/mol)</b>	395.7
<b>k'<sub>o<sub>2</sub></sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	4.74·10 <sup>-6</sup>
<b>k''<sub>o<sub>2</sub></sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	3.31·10 <sup>-7</sup>
<b>k<sub>dC·SO<sub>3</sub></sub> (m<sup>3</sup>/mol·s)</b>	1.15·10 <sup>-15</sup>
<b>k<sub>aC·SO<sub>3</sub></sub> (m<sup>3</sup>/mol·s)</b>	1.43·10 <sup>-4</sup>
<b>C<sub>t</sub><sup>*</sup> (mol/m<sup>3</sup>)</b>	1166.8
<b>C<sub>t</sub><sup>**</sup> (mol/m<sup>3</sup>)</b>	385.24
<b>Formación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
<b>K<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (m<sup>3</sup>/mol)</b>	1.002
<b>k<sub>w1</sub> (m<sup>3</sup>/mol·s)</b>	0.102
<b>k<sub>w2</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	0.998
<b>k<sub>w3</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	0.097

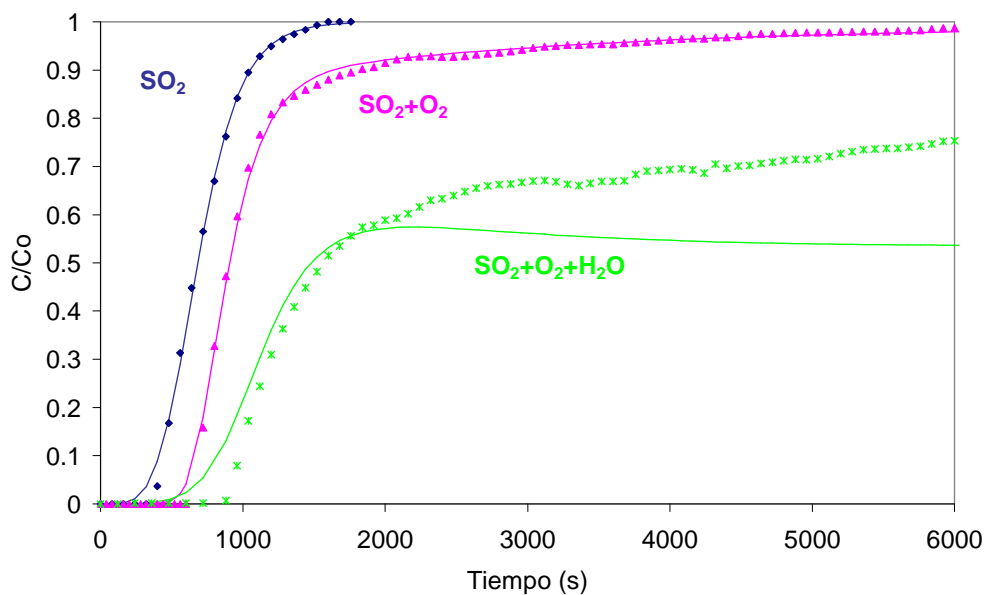


Figura 5.36. Comparación de las curvas de ruptura experimentales (puntos) y simuladas (líneas) para SC-G-T, 2500 ppm SO<sub>2</sub>, 5 % O<sub>2</sub> y 10 % H<sub>2</sub>O<sub>v</sub>, a 120 °C.

#### 5.4 Conclusiones

La adsorción de SO<sub>2</sub> ha sido estudiada sobre diferentes carbones activos preparados a partir de lignina Alcell® y cáscara de cítrico.

La adsorción de SO<sub>2</sub> en los carbones de lignina se ve favorecida por la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O que promueven la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y su posterior hidratación para dar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La adsorción de SO<sub>2</sub> produce una disminución del volumen de microporos medidos con N<sub>2</sub>, sin embargo el volumen de microporos asociado a la adsorción de CO<sub>2</sub> permanece prácticamente constante, lo que sugiere que la adsorción de SO<sub>2</sub> se produce en los microporos mayores de 7Å.

La presencia del CO<sub>2</sub> disminuye la adsorción de SO<sub>2</sub>, mientras que la presencia de NO no afecta significativamente a la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> del carbón.

Las curvas de ruptura han sido analizadas usando diferentes modelos. Mediante un modelo sencillo de Bohart y Adams se consigue obtener buenas correlaciones entre los tiempos de ruptura experimentales y simulados. Mientras que con un modelo que englobe la dispersión axial, y un mecanismo de reacción apropiado, se consiguen unas simulaciones aceptables de las curvas de ruptura completas.

Los carbones de cáscara de cítrico, preparados mediante activación física con CO<sub>2</sub>, adsorben una mayor cantidad de SO<sub>2</sub> que los carbones de lignina y de cáscara de cítrico obtenidos por activación química con ácido fosfórico. El potasio es el principal responsable del aumento de la capacidad de adsorción y la alta estabilidad del SO<sub>2</sub> adsorbido, como muestra la considerable disminución de las cantidades adsorbidas, cuando se realiza un lavado ácido, que elimina prácticamente toda la materia inorgánica.

A diferencia de los carbones de lignina, estos carbones pueden ser reutilizados mediante una regeneración térmica a una temperatura intermedia de unos 500 °C, debido a que el potasio favorece la transferencia de oxígeno al carbón, regenerando el centro activo.

La presencia de NO favorece la adsorción de SO<sub>2</sub> en las condiciones estudiadas, quizás debido a la formación de especies intermediarias más estables. La oxidación de SO<sub>2</sub> y posterior adsorción de SO<sub>3</sub> ocurre en microporos relativamente anchos (mayor de 7 Å), mientras que en presencia de H<sub>2</sub>O, tanto ésta como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado, se adsorben tanto en los microporos anchos como en los más estrechos.

Las curvas de ruptura han sido analizadas mediante un modelo riguroso que engloba la dispersión axial, y un mecanismo de reacción apropiado. La simulación de las curvas de ruptura completas en presencia y ausencia de oxígeno son aceptables.

## Bibliografía

- 
- <sup>1</sup> A. Gupta, V. Gaur, P. Lozanov. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites. *Chemical Engineering and Processing* 2004, 43, 9-22.
- <sup>2</sup> M. Waqif, O. Saur, J.C. Lavalley, S. Perathoner, G. Centi. Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/alumina sorbent-catalysts for SO<sub>2</sub> removal. *Journal of Physical Chemistry* 1991, 95, 4051-4058.
- <sup>3</sup> C.-S. Ho, S.-M. Shih. Ca(OH)<sub>2</sub>/fly ash sorbents for SO<sub>2</sub> removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1992, 31, 1130-1135.
- <sup>4</sup> S. Kisamori, K. Kuroda, S. Kawano, I. Mochida, Y. Matsumura, M. Yoshikawa. Oxidative removal of SO<sub>2</sub> and recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> over poly(acrylonitrile)-based active carbon fiber. *Energy & Fuels* 1994, 8, 1337-1340.
- <sup>5</sup> E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by activated carbon and activated carbon fibres. *Carbon* 2001, 39, 231-242.
- <sup>6</sup> A.A. Lizzio, J.A. DeBarr. Mechanism of SO<sub>2</sub> Removal by Carbon. *Energy & Fuels* 1997, 11, 284-291.
- <sup>7</sup> S.G. Masters, A. Chrissanthopoulos, K.M. Eriksen, S. Boghosian, R. Fehrmann. Catalytic Activity and Deactivation of SO<sub>2</sub> oxidation Catalysts in Simulated Power Plant Flue Gas. *Journal of Catalysis* 1997, 166, 16-24.
- <sup>8</sup> B. Rubio, M.T. Izquierdo, A.M. Mastral. Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases. 2. Activated chars. *Carbon* 1998, 36, 263-268.
- <sup>9</sup> J. Guo, A.C. Lua. Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-oalm shells with and without pre-impregnation. *Separation and Purification Technology* 2003, 30, 265-273.
- <sup>10</sup> C. Martin, A. Perrard, J.P. Joly, F. Gaillard, V. Delecroix. Dynamic adsorption on activated carbons of SO<sub>2</sub> traces in air I. Adsorption capacities. *Carbon* 2002, 40, 2235-2246.
- <sup>11</sup> P. Davini. Adsorption and Desorption of SO<sub>2</sub> on Active Carbon: The Effect of Surface Basic Groups. *Carbon* 1990, 28, 565-571.

- <sup>12</sup> E, Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano. Factors controlling the SO<sub>2</sub> removal by porous carbons: relevance of the SO<sub>2</sub> oxidation step. *Carbon* 2000, 38, 335-344.
- <sup>13</sup> M.A. Alvarez-Merino, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla. Adsorption of SO<sub>2</sub> from flowing air by alkaline-oxide-containing activated carbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 1997, 13, 229-240.
- <sup>14</sup> C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla. Activated Carbons as Adsorbents of SO<sub>2</sub> in Flowing Air. Effect of their Pore Textura and Surface Basicity. *Langmuir* 1993, 9, 1378-1383.
- <sup>15</sup> M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A. DeBarr, S. Riha, A.A. Lizzio, G.L. Donnals, J. Economy. Adsorption of SO<sub>2</sub> onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFS). *Carbon* 1997, 3, 411-417.
- <sup>16</sup> X. S. Zhao, G. Y. Cai, Z. Z. Wang, Q. X. Wang, Y. H. Yang, J. S. Luo. Influences of surface functional groups on catalytic activity over activated carbon catalysts for sulfur dioxide removal from flue gases. *Applied Catalysis B: Environmental* 1994, 3, 229-238.
- <sup>17</sup> K. Li, L. Ling, C. Lu, Z. Liu, L. Liu, I. Mochida. Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> removal. *Fuel Processing Technology* 2001, 70, 151-158.
- <sup>18</sup> A.M. Rubel, J.M. Stencel. The effect of low-concentration SO<sub>2</sub> on the adsorption of NO from gas over activated carbon. *Fuel* 1997, 6, 521-526.
- <sup>19</sup> J. Guo, A.C. Lua. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials* 1999, 32, 111-117.
- <sup>20</sup> H. Fortier, C. Zelenietz, T.R. Dahn, P. Westreich, D.A. Stevens, J.R. Dahn. SO<sub>2</sub> adsorption capacity of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-impregnated activated carbon as a function of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> content loaded by soaking and incipient wetness. *Applied Surface Science* 2007, 253, 3201-3207.
- <sup>21</sup> M.C. Macías-Pérez, A. Bueno-López, M.A. Lillo-Ródenas, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano. SO<sub>2</sub> retention on CaO/activated carbon sorbents. Part I: Importance of calcium loading and dispersión. *Fuel* 2007, 86, 677-683.
- <sup>22</sup> S.A.C. Carabineiro, A.M. Ramos, J. Vital, J.M. Loureiro, J.J.M. Órfão, I.M. Fonseca. Adsorption of SO<sub>2</sub> using vanadium and vanadium-copper supported on activated carbon. *Catalysis Today* 2003, 78, 203-210.

- <sup>23</sup> Y. Wang, Z. Liu, L. Zhan, Z. Huang, Q. Liu, J. Ma. Performance of an activated carbon honeycomb supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in simultaneous SO<sub>2</sub> and NO removal. *Chemical Engineering Science* 2004, 59, 5283-5290.
- <sup>24</sup> V. Gaur, A. Sharma, N. Verma. Removal of SO<sub>2</sub> by activated carbon fibre impregnated with transition metals. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 2007, 85, 188-198.
- <sup>25</sup> P. Davini. SO<sub>2</sub> adsorption by activated carbons with various burnoffs obtained from a bituminous coal. *Carbon* 2001, 39, 1387-1393.
- <sup>26</sup> J. Bedia, J.M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Preparation and characterization of carbon based acid catalysts for the dehydration of 2-propanol. *Carbon* 2009, 47, 286-294.
- <sup>27</sup> I. Mochida, K. Kuroda, S. Miyamoto, C. Sotowa, Y. Korai, S. Kawano, K. Sakanishi, A. Yasutake, M. Yoshikawa. Remarkable Catalytic Activity of Calcined Pitch Based Activated Carbon Fiber for Oxidative Removal of SO<sub>2</sub> as Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Energy & Fuels* 1997, 11, 272-276.
- <sup>28</sup> L. Ling, K. Li, L. Liu, S. Miyamoto, Y. Korai, S. Kawano, I. Mochida. Removal of SO<sub>2</sub> over ethylene tar pitch and cellulose based activated carbon fibers. *Carbon* 1999, 37, 499-504.
- <sup>29</sup> A. Bagreev, S. Bashkova, T.J. Bandosz. Adsorption of SO<sub>2</sub> on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes. *Langmuir* 2002, 18, 1257-1264.
- <sup>30</sup> I. Mochida, S. Miyamoto, K. Kuroda, S. Kawano, S. Yatsunami, Y. Korai. Adsorption and adsorbed species of SO<sub>2</sub> during its oxidative removal over pitch-based activated carbon fibres. *Energy & Fuels* 1999, 13, 369-373.
- <sup>31</sup> A. Lisovskii, R. Semiat, C. Aharoni. Adsorption of sulphur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO<sub>2</sub> and extractability of the acid formed. *Carbon* 1997, 35, 1639-1643.
- <sup>32</sup> M.D. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York, 1984, 430.
- <sup>33</sup> R.T. Yang. *Gas separation by Adsorption Processes (Series on Chemical Engineering: vol. 1)*, Imperial College Press, London, 1987, 350.
- <sup>34</sup> A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz. Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulphide. *Catalysis Today* 2005, 99, 329-337.
- <sup>35</sup> G.S. Bohart, E.Q. Adams. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of American Chemical Society* 1920, 42, 523-544.



- <sup>36</sup> N. Wakao, T. Funazkri. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of sherwood numbers. *Chemical Engineering Science* 1978, 33, 1375.
- <sup>37</sup> E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry* 1966, 58, 18–27.
- <sup>38</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Edited by: J. Chastain, R.C. King, Jr. Published by: Physical Electronics, Inc.
- <sup>39</sup> E.J. Romano, K.H. Schulz. A XPS investigation of SO<sub>2</sub> adsorption on ceria-zirconia mixed-metal oxides. *Applied Surface Science* 2005, 246, 262-270.
- <sup>40</sup> A. Shchukarev, V. Gälman, J. Rydberg, S Sjöberg, I. Renberg. Speciation of iron and sulphur in seasonal layers of varved lake sediment: an XPS study. *Surface and Interface Analysis* 2008, 40, 354-357.
- <sup>41</sup> J.P. Boudou. Surface chemistry of a viscose-based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam. *Carbon* 2003, 41, 1955-1963.
- <sup>42</sup> Y.-W. Lee, H.-J. Kim, J.-W. Park, B.-U. Choi, D.-K. Choi, J.-W. Park. Adsorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO–NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbon impregnated with KOH. *Carbon* 2003, 41, 1881-1888.
- <sup>43</sup> S. Li, E.T. Kang, K.G. Neoh, Z.H. Ma, K.L. Tan, W. Huang. In situ XPS studies of thermally deposited potassium on poly(p-phenylene vinylene) and its ring-substituted derivatives. *Applied Surface Science* 2001, 181, 201-210.
- <sup>44</sup> A. Caballero, J.P. Espinós, A. Fernández, L. Soriano, A.R. González-Elípe. Adsorption and oxidation of K deposited on graphite. *Surface Science* 1996, 364, 253-265.
- <sup>45</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea. NO reduction by activated carbons. 7. Some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reaction. *Energy & Fuels* 1996, 10, 158-168.
- <sup>46</sup> J.L. Zhu, Y.H. Wang, J.C. Zhang, R.Y. Ma. Experimental investigation of adsorption of NO and SO<sub>2</sub> on modified activated carbon sorbent from flue gases. *Energy Conversion and Management* 2005, 46, 2173-2184.

---

<sup>47</sup> P. Davini. Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash. Carbon 2002, 40, 1973-1979.

<sup>48</sup> D. López, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, F. Mondragón. Surface Complexes Formed during Simultaneous Catalytic Adsorption of NO and SO<sub>2</sub> on Activated Carbons at Low Temperatures. Journal of Physical Chemistry C 2007, 111, 1417-1423.

## **6 Adsorción de NO sobre diferentes Carbones Activos obtenidos a partir de Residuos Lignocelulósicos.**

### **6.1 Introducción.**

Los NOx son considerados los gases más tóxicos emitidos a la atmósfera durante la combustión de combustibles fósiles en los sectores industriales y de transporte, debido a que son responsables de la lluvia ácida y el smog fotoquímico. Como consecuencia de ello y como se decía en el primer capítulo, las normativas que regulan las emisiones de estos contaminantes se han vuelto mucho más estrictas, lo que ha impulsado la investigación y desarrollo de soluciones inmediatas. Estas soluciones implican variaciones sustanciales de los actuales procesos de combustión, el rediseño de equipos y la aplicación de nuevas tecnologías que disminuyan estas emisiones.<sup>1,2</sup>

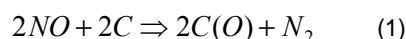
Las técnicas comerciales más usadas son la reducción catalítica selectiva (RCS) con amoníaco y la reducción catalítica no selectiva (RCNS). Ambas presentan ventajas e inconvenientes, aunque las mayores desventajas son que mediante la RCS el catalizador suele sufrir una desactivación importante como consecuencia del envenenamiento por SO<sub>2</sub> y además es una técnica que requiere unos altos costes de mantenimiento, en cambio la RCNS supone unos altos costes de operación debido a las altas temperaturas necesarias.<sup>3</sup>

La eliminación de NOx mediante adsorción puede ser una alternativa adecuada para el control de las emisiones a bajas concentraciones, ya que requiere un pequeño consumo eléctrico y su diseño es simple.<sup>4</sup> Existen numerosos adsorbentes que se pueden aplicar en este proceso, pero entre ellos destacan los carbones activos. Los catalizadores basados en carbones activos y éstos por sí mismos tienen un gran interés, en los últimos tiempos, debido a las propiedades únicas que poseen para la adsorción de contaminantes atmosféricos, su capacidad de regeneración y la flexibilidad que muestran ante la presencia de otros contaminantes en los efluentes, como SO<sub>2</sub>, partículas, mercurio, dioxinas, furanos, COV y metales pesados que pueden ser simultáneamente

eliminados.<sup>3</sup> Los carbones activos pueden ser usados, además, tanto como soporte catalítico como sólido reactivo para la reducción de NOx,<sup>5</sup> debido a que se consumen durante el proceso, por lo que hay que reducir su comportamiento reactivo, sobre todo en presencia de oxígeno.

### Antecedentes

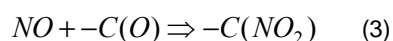
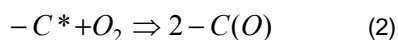
Las reacciones que se producen entre el NO y la superficie del carbón a temperaturas por debajo de 200 °C son principalmente la quimisorción del NO con la formación de complejos superficiales carbono-oxígeno y N<sub>2</sub>.<sup>6</sup>



Teng y Suuberg<sup>7,8</sup> estudiaron la superficie de un carbón obtenido a partir de una resina de fenol-formaldehído sometido a una corriente de NO entre 50-200 °C. Ellos identificaron unos complejos superficiales C(NO) reversibles y unos complejos -C(O), -C(O<sub>2</sub>) y N<sub>2</sub> quimisorbidos de forma irreversible. En su trabajo se proponía un mecanismo que involucra dos centros activos diferentes, en uno de ellos se produce la adsorción reversible del NO, mientras que en el otro tiene lugar la descomposición del NO, sugiriendo finalmente que la formación de los complejos -C(O) y -C(O<sub>2</sub>) se debe a la tendencia que presenta el NO a formar un dímero en el interior de los microporos del carbón.

El NO es un gas supercrítico a temperatura ambiente, por lo que su adsorción a bajas temperaturas es baja, sin embargo en presencia de oxígeno la capacidad de adsorción se incrementa drásticamente, ya que el NO es oxidado catalíticamente a NO<sub>2</sub> en la superficie del carbón y éste condensa posteriormente en el interior de los microporos.<sup>9</sup> A bajas temperaturas (T<500 °C) la formación de NO<sub>2</sub> se favorece a partir de mezclas NO-O<sub>2</sub>, aunque a temperaturas menores de 100 °C, éste NO<sub>2</sub> condensa como N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>10</sup>

Kong y Cha<sup>11</sup> estudiaron la adsorción de NO a temperatura ambiente en presencia de oxígeno y vapor de agua, y propusieron que el oxígeno forma una serie de complejos superficiales que pueden ser atacados por el NO:



y que un aumento en la concentración de oxígeno mejora la oxidación catalítica del NO.

García et al.<sup>12</sup> llevaron a cabo la reacción de NO con un carbonizado de carbón mineral a 100 °C, sugiriendo, también, que se produce a través de la dimerización del NO, y que este dímero se descompone en N<sub>2</sub> y complejos oxigenados superficiales, algunos como C-NO<sub>2</sub>. Estos complejos -NO<sub>2</sub> se favorecen en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Otros autores como Long y Yang<sup>13</sup> han confirmado mediante FTIR la presencia de este dímero de alta estabilidad en el carbón activo, mientras que Chambrion<sup>14</sup> sugiere que el dímero (NO)<sub>2</sub> se disocia durante la DTP para dar NO en la fase gas.

Mochida et al.<sup>15</sup> y Zhu et al.<sup>16</sup> sugirieron que la oxidación catalítica del NO se favorece a bajas temperaturas (<100 °C). Así, Mochida et al.<sup>15</sup> realizaron estudios de adsorción de NO y O<sub>2</sub> a 30 °C sobre unas fibras de carbón activo, encontrando que la especie que se adsorbía mayoritariamente era NO<sub>2</sub>. Ellos afirmaron que el NO<sub>2</sub> formado se adsorbía hasta la saturación del carbón, punto a partir del cual se detectaba, a la salida, la presencia de NO<sub>2</sub>. Por otro lado, Zhu et al.<sup>16</sup> sugirieron la presencia de al menos dos sitios diferentes para la adsorción de NO a 30 °C. En uno de ellos el NO es físicamente adsorbido de forma débil a T<100 °C y en el segundo el NO descompone a T>100 °C siendo químicamente adsorbido en forma de nitritos y/o nitratos. A estas temperaturas el NO se adsorbe y oxida en unos determinados centros activos, y consecuentemente se produce la migración del NO<sub>2</sub> formado a otro tipo de centros activos.

Yang et al.<sup>17</sup> sugirieron que la modificación de la superficie de un carbón con oxígeno producía una superficie cubierta con complejos carbono-oxígeno que inhiben la reacción del NO con el

carbón a bajas temperaturas, y que la descomposición de estos grupos oxigenados superficiales generan una serie de centros activos que mejoran la reacción del NO a 35 °C. La reacción del NO con el carbón produce grupos superficiales C(O) y C(N). Los complejos C(O) descomponen a temperaturas superiores a 500 °C principalmente como CO y trazas de CO<sub>2</sub>; mientras que los complejos C(N) son más estables y descomponen a temperaturas mayores de 700 °C. En el mismo sentido, Zhu et al.<sup>16</sup> encontraron que la adición de O<sub>2</sub> producía una gran cantidad de complejos superficiales muy reactivos y que la descomposición de estos complejos producía más centros activos. Sin embargo Suzuki et al.<sup>18</sup> observaron un aumento en la adsorción de NO cuando el carbón era sometido a un tratamiento previo con O<sub>2</sub>.

Una técnica de análisis ampliamente utilizada en este tipo de reacciones es la desorción térmica programada (DTP), que nos da una idea, a modo de ejemplo, de la fortaleza y número de centros activos implicados.

Zhu et al.<sup>16</sup> obtuvieron cuatro picos diferentes en la DTP, correspondientes a desorciones de NO en múltiples sitios activos, las temperaturas estaban centradas alrededor de 70, 110, 160 y 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Klose y Rincón<sup>19</sup> estudiaron la adsorción de NO sobre carbones activos en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O entre 100-150 °C. Ellos obtuvieron adsorción, reducción, oxidación catalítica y adsorción del NO<sub>2</sub> formado, simultáneamente. A partir de los resultados de DTP propusieron, al igual que Zhu et al.<sup>16</sup>, la presencia de cuatro tipos diferentes de especies de NO adsorbidas sobre la superficie del carbón: (1) NO adsorbido débilmente, que desorbe a temperaturas entre 100-150 °C. (2) NO adsorbido fuertemente y que desorbe a temperaturas cercanas a 250 °C. (3) NO<sub>2</sub> como resultado de la oxidación de NO que presenta un pico en torno a 200 °C y (4) correspondiente a la evolución del dímero (NO)<sub>2</sub>, que sale a temperaturas entre 250-300 °C.

Mochida et al.<sup>15</sup> en un estudio similar realizado con sus fibras de carbón activo obtuvieron picos de NO y NO<sub>2</sub> por debajo de 150 °C, la velocidad de calentamiento utilizada fue de 1 °C/min.

La capacidad de adsorción de NO de diferentes carbones activos para diversos autores<sup>20,21</sup> no está directamente relacionada con su estructura porosa, ni con el A<sub>BET</sub> ni el volumen de poro. Sin embargo otros estudios aseguran que la difusión del dímero en la microporosidad es la etapa controlante y que el tamaño óptimo desde un punto de vista cinético es 0.7 nm<sup>22</sup> o que la capacidad de adsorción depende indirectamente del A<sub>BET</sub>.<sup>23</sup>

La adición de diferentes metales puede mejorar notablemente la actividad y reducir la gasificación del carbón.<sup>22</sup> En la bibliografía existe una gran cantidad de estudios sobre la adición de diferentes metales, como K, Ca, Na, Cu, Fe, Cr, etc.,<sup>3,4,24-27</sup> sobre carbones activos observándose en la mayoría de los casos, una mejora notable en la capacidad de adsorción, generalmente debido a que la adsorción se produce a través de un mecanismo redox, donde los metales actúan catalizando la reacción mediante la transferencia de oxígeno a la matriz carbonosa.<sup>3</sup>

A lo largo de este capítulo se analizará la adsorción de NO sobre carbones activos preparados a partir de lignina Alcell® y cáscara de cítrico, tanto por activación física como por activación química. En primer lugar se analizan los carbones activos de lignina Alcell®, que no contienen ningún tipo de materia inorgánica, para continuar con el estudio de la adsorción de NO sobre los carbones activos de cáscara de cítrico, comparando éstos, que poseen potasio y calcio, con otros impregnados con óxido de cromo.

Una vez obtenido el mejor catalizador se ha realizado a una serie de experimentos en diferentes condiciones de operación analizando: la influencia del tratamiento térmico (el cual elimina los grupos oxigenados superficiales), el oxígeno presente, tanto en la corriente de entrada como si se ha realizado un tratamiento previo con el mismo, el lavado de la materia inorgánica, la

concentración de NO en la entrada y la posible regeneración del catalizador (carbón) a lo largo de sucesivos ciclos.

Todo el estudio se ha llevado a cabo analizando los datos obtenidos de las curvas de ruptura, las curvas cinéticas de adsorción-desorción y desorción térmica programada en Helio, esta última posterior a la adsorción de NO – desorción en Helio. Por último se han analizado mediante XPS algunos de los carbones activos sometidos al proceso de adsorción de NO.

## **6.2 Metodología experimental.**

Los experimentos de adsorción de NO se realizaron en una instalación como la esquematizada en la Figura 2.2 a presión atmosférica, en un reactor de lecho fijo de un diámetro interno de 4 mm, usando entre 100-300 mg de carbón activo. El flujo total utilizado fue de 200 cm<sup>3</sup> (STP)/min, para concentraciones de NO entre 200 y 1500 ppm, y un 5% O<sub>2</sub>. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> se midieron con un analizador de quimioluminiscencia EcoPhysics, modelo CLD 700 AL. Las de N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> con un espectrómetro de masas Balzers, modelo MsCube y las de CO y CO<sub>2</sub> con analizadores de Infrarrojo no-dispersivo Siemens, modelo Ultramat 22.

Los experimentos llevados a cabo constan de tres partes bien diferenciadas. La primera etapa consiste en la adsorción de NO en las condiciones de operación estudiadas, seguida de una desorción en gas inerte, Helio, a la misma temperatura de adsorción. La última etapa es una desorción térmica programada de NO en Helio hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



### 6.3 Resultados y discusión.

#### 6.3.1 Adsorción de NO sobre carbones activos preparados a partir de Lignina Alcell.

En la Figura 6.1 se representan las curvas cinéticas de adsorción-desorción de NO para 200 ppm de NO, a 20 °C sobre los diferentes carbones activos, con y sin tratamiento térmico.

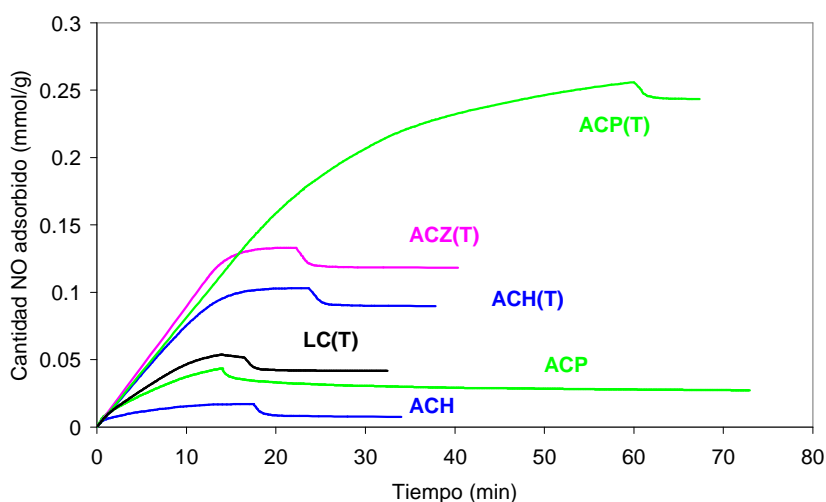


Figura 6.1. Curvas cinéticas de adsorción-desorción de NO (200 ppm NO) a 20 °C para los diferentes carbones activos con y sin tratamiento térmico a 900 °C.

Estas curvas representan la cantidad de NO adsorbida acumulada (durante la adsorción) y la que queda retenida en el carbón durante la etapa de desorción en un flujo de Helio a la temperatura de adsorción frente al tiempo. A modo de comparación se muestran los experimentos realizados sobre los carbones activos sin tratamiento térmico (ACH y ACZ), como puede observarse el tratamiento térmico aumenta considerablemente la capacidad de adsorción de los carbones, al igual que para el resto de carbones (no mostrados), a pesar de que el tratamiento térmico provoca una reducción de la estructura porosa, pero por el contrario genera una gran cantidad de

centros activos, como consecuencia de la descomposición de los grupos oxigenados superficiales, que favorecen la adsorción de NO.<sup>5</sup> Así, el carbón con una mayor capacidad de adsorción de NO coincide con el que posee una mayor cantidad de centros activos liberados tras la descomposición de los grupos oxigenados superficiales, que es el ACP-T cuyo precursor es el ACP (Tabla 5.2).

La presencia de oxígeno en la corriente de alimentación mejora significativamente las capacidades de adsorción de NO de los diferentes carbones, como muestra la Figura 6.2, tal y como ha sido descrito por diversos autores<sup>15,18</sup>. Se observa que en presencia de oxígeno el orden de las curvas se ha modificado, obteniendo una capacidad de adsorción mayor para aquellos carbones cuyo volumen de microporos es mayor. Otro aspecto a destacar, es que los carbones con una distribución de poro más ancha desorben, a la temperatura de adsorción, una mayor cantidad de NO, que aquellos, como ACH(T), con una porosidad más estrecha. En cualquier caso, en ninguno de los experimentos se ha desorbido totalmente el NO retenido, siendo necesaria un incremento de la temperatura para su desorción, esto se realiza mediante una etapa adicional de DTP.

La Figura 6.3 muestra la evolución de NO con la temperatura durante algunas de las DTP realizadas. La desorción de NO se puede descomponer en dos picos diferenciados, uno por debajo de 100 °C correspondiente a un NO más débilmente retenido y otro entre 100-200 °C debido a un NO fuertemente retenido o quimisorbido. Las cantidades de NO desorbidos durante la DTP aumentan sustancialmente cuando el carbón ha sido sometido a tratamiento térmico, aunque estas cantidades son considerablemente inferiores a las obtenidas en presencia de oxígeno. Aún así, se ha observado un ligero descuadre entre las cantidades de NO adsorbidas y desorbidas, lo que indica que parte del nitrógeno puede quedar retenido sobre la superficie del carbón, o bien formar N<sub>2</sub> que sale en la fase gaseosa.

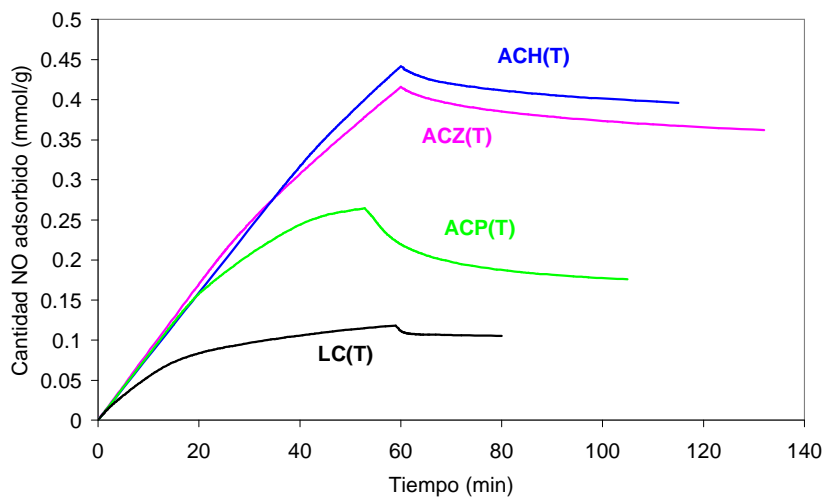


Figura 6.2. Curvas cinéticas de adsorción de NO (200 ppm NO + 5% O<sub>2</sub> + He) y desorción (He) a 20 °C para los diferentes carbones activos con tratamiento térmico a 900 °C.

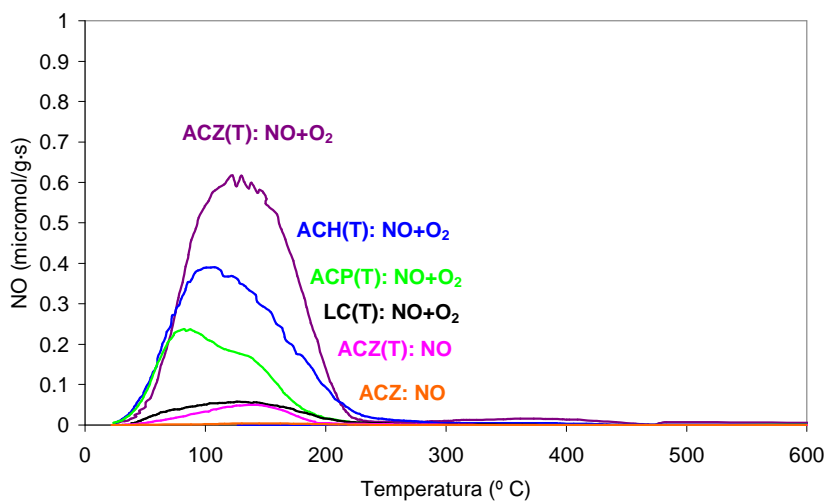


Figura 6.3. Evolución NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción a 20 °C, con 200 ppm NO, 5% O<sub>2</sub> o solo con NO (200 ppm).

Para evaluar el efecto de la concentración de NO se realizaron experimentos de adsorción y se analizaron las curvas de ruptura en presencia de oxígeno con una concentración de 1500 ppm de NO. Al igual que con 200 ppm, el orden de las curvas viene dado por el volumen de microporos, pero a diferencia de los experimentos realizados con 200 ppm de NO, se observó la formación de NO<sub>2</sub> a la salida del reactor. La Figura 6.4 muestra la curva de ruptura para el carbón activo ACH(T) con 1500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub> y a una temperatura de 20 °C.

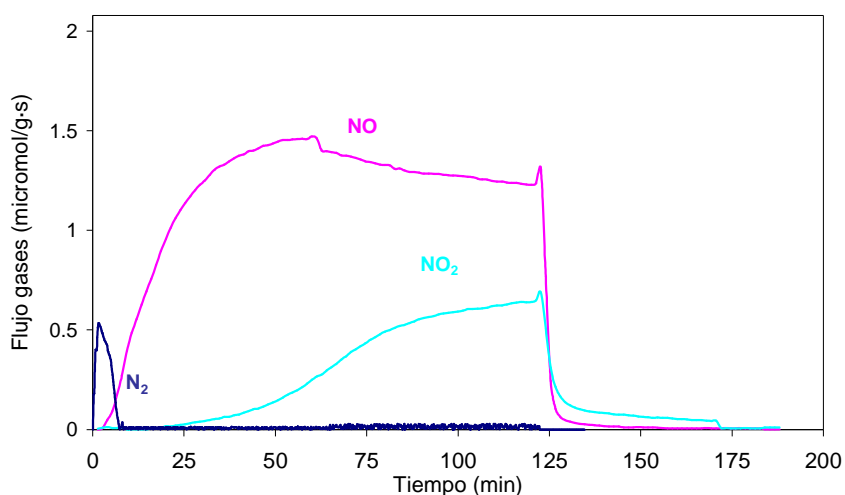


Figura 6.4. Curvas de ruptura para el carbón activo ACH(T) a 20 °C, 1500 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>.

Se observa que la concentración de NO alcanza un máximo para ir disminuyendo lentamente con el tiempo, sin alcanzarse el valor de la concentración de entrada de NO. La disminución del NO va asociada al aumento de la concentración de NO<sub>2</sub> a la salida del reactor, obteniendo un pequeño pico inicial de N<sub>2</sub> insuficiente para justificar el descuadre de NO. Si se compara el tiempo necesario para detectar NO<sub>2</sub> en los gases de salida con el obtenido para el experimento realizado con 200 ppm de NO, el tiempo para 200 ppm era de 5 horas, mucho mayor que el obtenido para 1500 ppm NO. Mochida et al.<sup>15</sup> sugieren que la aparición de NO<sub>2</sub> se produce en un

momento próximo a la saturación del carbón, por lo que al aumentar la concentración de NO este tiempo se acorta.

### 6.3.1.1 Análisis de la estructura porosa

Para analizar dónde se produce la adsorción de NO se realizaron isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> antes y después de la adsorción de NO (1500 ppm) en presencia y ausencia de O<sub>2</sub> (5%) y desorción en Helio, sin DTP, para el carbón activo ACZ(T), Figura 6.5. Los carbones fueron desgasificados durante 8 horas a temperatura ambiente, para evitar la desorción del NO más fuertemente retenido o quimisorbido. En la Tabla 6.1 se resumen los parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C para el carbón activo ACZ(T) previa y posterior a diferentes ensayos de adsorción-desorción de NO.

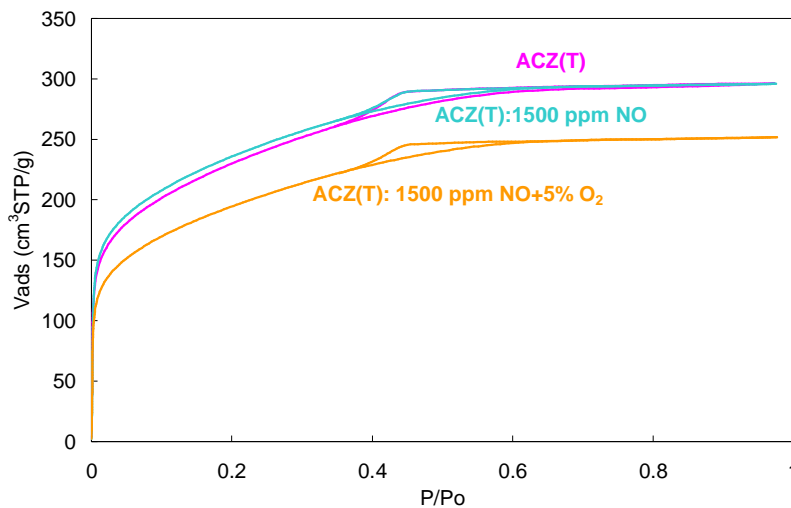


Figura 6.5. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para el carbón activo ACZ(T) antes y después de diferentes procesos de adsorción-desorción de NO.

Tabla 6.1. Parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C para el carbón activo ACZ(T) sometido a diferentes ensayos de adsorción-desorción de NO.

	<b>A<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>t</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>A<sub>t</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>mes</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>A<sub>DR</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>DR</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>ACZ(T)</b>	691	0.327	45	0.038	604	0.230
<b>ACZ(T): NO</b>	705	0.332	45	0.036	608	0.231
<b>ACZ(T): NO+O<sub>2</sub></b>	572	0.258	40	0.036	499	0.190

Los resultados muestran que la adsorción de NO, en ausencia de oxígeno, prácticamente no modifica la isoterma de adsorción del carbón activo de partida, sin embargo, en presencia de O<sub>2</sub> se observa una importante reducción del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido en el rango de presiones relativas bajas, asociados a los microporos. La Tabla 6.1 muestra una reducción del volumen de microporos obtenidos mediante la isoterma de N<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> cuando se ha adsorbido NO en presencia de O<sub>2</sub>, mientras que el volumen de mesoporos se mantiene prácticamente constante. Como se ha comentado previamente, la adsorción de NO en presencia de O<sub>2</sub> aumenta debido a que se favorece la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>. Los datos obtenidos sugieren que la oxidación de NO se produce en el interior de microporos estrechos, del orden de 7Å de tamaño, de acuerdo con Alcañiz-Monge et al.<sup>22</sup> y Zhang et al.<sup>28</sup> Concretamente estos últimos autores realizaron un estudio con diferentes carbones activos y tamices moleculares carbonosos que poseían diferente distribución de poros, encontrando que un tamaño de poro cercano a los 7Å presentaba la mayor capacidad de adsorción.

### 6.3.1.2 Análisis de la química superficial

La Tabla 6.2 muestra los resultados del análisis elemental de los carbones activos ACH(T) y ACP(T) después de 8 horas de adsorción de NO, 1500 ppm NO y 5% O<sub>2</sub> a 20 °C (A); después de la adsorción y desorción a 20 °C (A-D); y tras la adsorción, desorción y DTP (A-D-DTP).

Tabla 6.2. Análisis elemental de ACH(T) y ACP(T) después de adsorción de NO, 1500 ppm NO y 5% O<sub>2</sub> a 20 °C (A); adsorción y desorción a 20 °C (A-D); y la adsorción, desorción y DTP (A-D-DTP).

	<b>C(%)</b>	<b>H(%)</b>	<b>N(%)</b>	<b>O(%)</b>
<b>ACH(T)</b>	89.4	-	0.1	10.5
<b>ACH(T): A</b>	73.9	3.1	2.6	20.4
<b>ACH(T): A-D</b>	79.5	2.0	2.3	16.2
<b>ACH(T): A-D-TPD</b>	98.2	0.6	0.7	0.5
<b>ACP(T)</b>	75.6	0.3	0.1	24.0
<b>ACP(T): A</b>	70.4	1.8	1.5	26.3
<b>ACP(T): A-D</b>	72.9	1.6	1.1	24.4
<b>ACP(T): A-D-TPD</b>	80.4	1.4	0.5	17.7

Los análisis muestran un considerable aumento de las cantidades de nitrógeno y oxígeno tras la adsorción de NO, que disminuyen apreciablemente durante la etapa de desorción a 20 °C. Tras la etapa de DTP la reducción de ambos elementos es considerable, aunque queda retenida una cantidad importante de nitrógeno enlazada a la matriz carbonosa, comparada con el contenido inicial en nitrógeno de las muestras. Esto confirma la presencia de algún tipo de complejos nitrogenados de alta estabilidad sobre la superficie del carbón, como observaron Suzuki et al.<sup>18</sup> entre otros. Para estudiar estos compuestos superficiales formados durante la adsorción de NO se analizaron estas muestras mediante XPS. La Figura 6.6 muestra la zona N 1s del espectro XPS del carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O<sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5%

O<sub>2</sub>). La Figura 6.7, tras la adsorción-desorción a 20 °C, y la Figura 6.8, tras la adsorción-desorción-DTP. Análogos resultados han sido obtenidos para el carbón ACH(T). La deconvolución del espectro se ha realizado teniendo en cuenta los picos asociados en la bibliografía.<sup>18,29-31,37</sup> El pico a mayores energía de ligadura ha sido asignado a complejos del tipo nitratos, el pico que se encuentra a 405.6 eV a complejos del tipo nitro (-NO<sub>2</sub>). La banda encontrada en torno a 400.6 eV puede estar asociada a complejos del tipo pirrólicos o nitrosos (-NO), mientras que el último pico está centrado a 398.8 eV, probablemente correspondiente a complejos piridínicos (C-N).

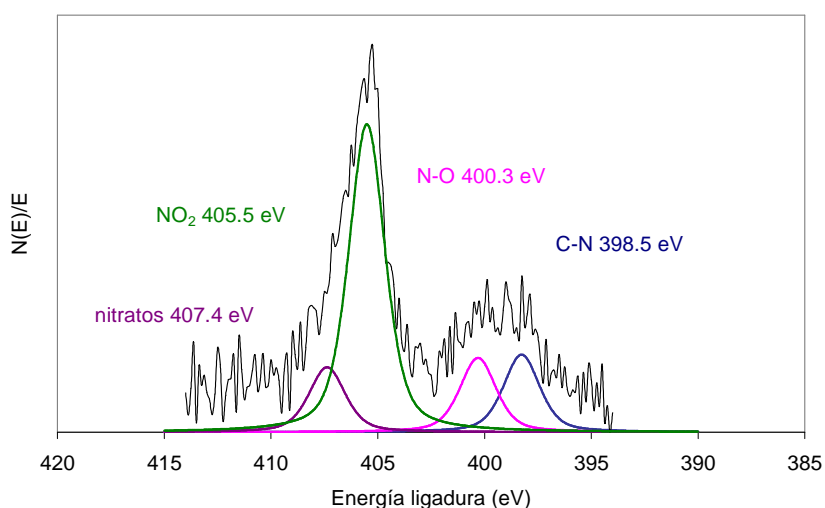


Figura 6.6. Espectro XPS de N 1s para el carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O<sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>).



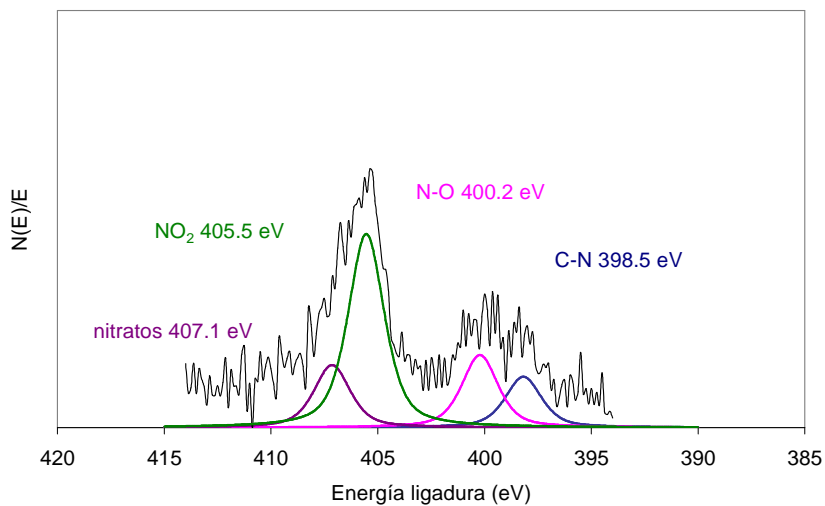


Figura 6.7. Espectro XPS N 1s para el carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O<sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>) y desorción a 20 °C.

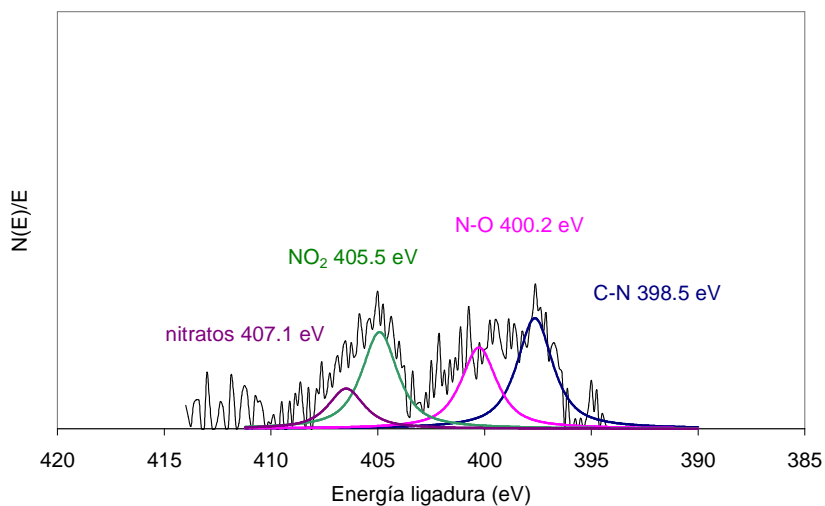


Figura 6.8. Espectro XPS de N 1s para el carbón activo ACP(T) tras la adsorción de NO en presencia de O<sub>2</sub> (1500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>), desorción a 20 °C y DTP.

Como muestran las diferentes figuras, el NO se adsorbe principalmente como una especie oxidada, más concretamente formando complejos nitro y nitratos, que se descomponen durante la DTP como NO y NO<sub>2</sub>, dejando sobre la superficie del carbón diferentes complejos oxigenados. Tras la desorción a 20 °C, el pico asociado a los complejos (-NO<sub>2</sub>) disminuye considerablemente. Finalmente tras la DTP, este pico experimenta una considerable disminución, aunque permanecen en iguales proporciones a los complejos piridínicos y pirrólicos. Estos complejos poseen una alta estabilidad térmica, siendo incorporados a la matriz carbonosa del carbón.

#### **6.3.1.3 Influencia de la presencia de SO<sub>2</sub>**

La influencia de la presencia de SO<sub>2</sub> sobre la adsorción de NO ha sido estudiada, para 2500 ppm de SO<sub>2</sub>, 200 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub> sobre el carbón activo ACZ(T). En la Tabla 6.3 se muestra las cantidades de NO adsorbidas y desorbidas durante las diferentes etapas. La presencia de SO<sub>2</sub> reduce considerablemente las cantidades de NO adsorbidas y sobre todo del NO más establemente unido al carbón, que se obtiene en la DTP. En concordancia con estos resultados, Rubel et al.<sup>9</sup> han sugerido que el SO<sub>2</sub> disminuye la adsorción de NO porque la adsorción de SO<sub>2</sub> se produce en los mismos centros activos donde tiene lugar la oxidación del NO a NO<sub>2</sub>. Lo que podría ser una explicación adecuada a la importante disminución del NO que sale en la DTP.

Por otro lado, Zhu et al.<sup>16</sup> y Qiang et al.<sup>32</sup> han propuesto que la capacidad de adsorción de NO se reduce porque el NO más débilmente adsorbido es reemplazado por el SO<sub>2</sub>, que posee un mayor punto de ebullición, y por tanto, su adsorción se ve favorecida. En cambio observaron que la contribución del NO más fuertemente retenido aumentaba. Ambas conclusiones difieren bastante de los resultados obtenidos con estos carbones, cuyos resultados están más en concordancia con los de Rubel et al.<sup>9</sup>

Otro aspecto a destacar es el considerable aumento de los grupos oxigenados que descomponen tanto a CO como a CO<sub>2</sub> con la presencia del SO<sub>2</sub>, lo que verifica la fuerte interacción del SO<sub>2</sub> con el carbón, incluso en presencia del NO.

Tabla 6.3. Cantidades adsorbidas y desorbidas en las diferentes etapas para el carbón activo ACZ(T) con presencia y ausencia de 2500 ppm SO<sub>2</sub> para 200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>.

ACZ(T)	NO ads 20 °C (mmol/g)	NO des 20 °C (mmol/g)	NO DTP (mmol/g)	CO DTP (mmol/g)	CO <sub>2</sub> DTP (mmol/g)
NO+O <sub>2</sub>	0.416	0.050	0.27	0.63	0.009
NO+O <sub>2</sub> +SO <sub>2</sub>	0.339	0.041	0.025	1.595	0.358

### 6.3.2 Adsorción de NO sobre carbones activos preparados a partir de cáscara de cítrico.

Inicialmente se ha analizado cuál de los carbonizados y carbones activos de cáscara de cítrico presenta el mejor comportamiento para la adsorción de NO, en las mejores condiciones obtenidas en el estudio previo realizado con los carbones de lignina. La Figura 6.9 muestra las curvas de ruptura de NO para los carbones activos SC-G, CAC, CAC-Cr y el carbonizado SC, todos ellos después de un tratamiento térmico para eliminar los grupos oxigenados superficiales, y con una concentración de NO de 200 ppm, un 5% de O<sub>2</sub> y 20 °C de temperatura.

De los cuatro carbones analizados, el que presenta un mejor comportamiento es el carbón activo SC-G-T. Este carbón presenta un mayor tiempo de ruptura que los demás y la zona donde se produce la transferencia de materia (MTZ, mass transfer zone) es mucho menor. La MTZ da idea del espesor o altura de lecho en el que existe un gradiente de concentraciones del adsorbato y nos indica la eficiencia del lecho. Las curvas de ruptura ideales, en procesos típicos de adsorción, poseen una gran pendiente, existiendo un corto periodo de tiempo desde el tiempo de ruptura hasta el de saturación, sin embargo, la adsorción de NO sobre carbones activos en presencia de

oxígeno y/o vapor de agua, no es puramente un proceso de adsorción, ya que como se ha comentado en la introducción de este capítulo, existen procesos simultáneos de oxidación, e hidratación del NO, junto con la reducción del mismo. Esto implica que en la mayoría de los experimentos no se alcance la concentración inicial de NO, ya que la adsorción de este contaminante va acompañada de distintas reacciones.

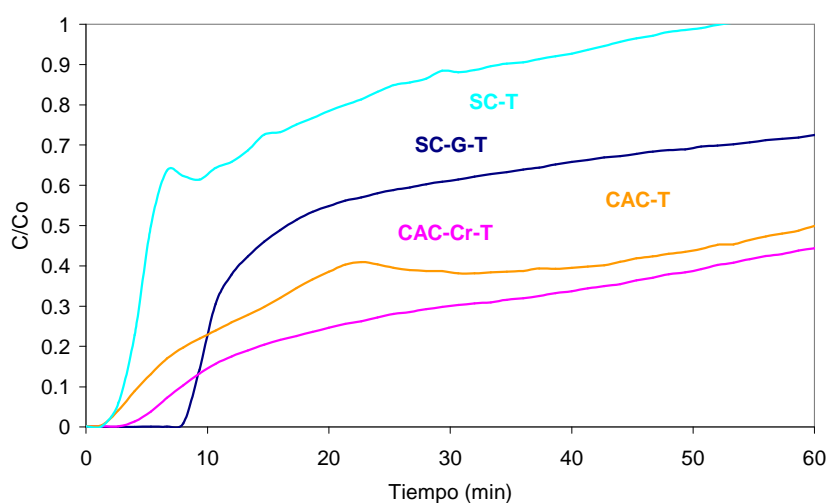


Figura 6.9. Curvas de ruptura del NO (200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>) a 20 °C para los diferentes carbones activos de cáscara de cítrico.

El carbón activo que adsorbe una mayor cantidad de NO es el CAC-Cr-TT. Este carbón activo posee un valor mayor del área total aparente y del área externa (medido con N<sub>2</sub>), y una mayor cantidad de centros activos libres formados durante la descomposición de los grupos oxigenados superficiales en el tratamiento térmico al CAC-Cr.

Tanto la superficie específica como la cantidad de centros activos mejoran considerablemente la adsorción de NO, como ha sido ampliamente estudiado.<sup>16,18,23</sup> Sin embargo, en este trabajo, no

se ha podido establecer una correlación clara entre la cinética o la capacidad de adsorción y alguno de estos parámetros; ya que el CAC-TT es el carbón activo con mayor desarrollo poroso, y el CAC-Cr-TT es el que posee una mayor cantidad de centros activos liberados tras el tratamiento térmico. En cuanto al microporo estrecho, hay que destacar que todos los carbones poseen un volumen de microporos (medido con CO<sub>2</sub>) muy parecido. En este sentido, Alcañiz-Monge et al.<sup>22</sup> apuntaban a que un tamaño de poro óptimo de 0.7 nm favorecía una cinética de adsorción más rápida. De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, parece que la microporosidad estrecha no debe ser el único factor determinante en el proceso de adsorción de NO.

Tal y como puede observarse el carbón que presenta una mayor eficiencia del lecho es el carbón activo SC-G-T. Este hecho podría estar relacionado con la presencia de elementos como potasio y calcio que mejoran las capacidades de adsorción.<sup>4</sup>

La desorción del NO para estos carbones no se produce totalmente a la temperatura de adsorción, por lo que se hace necesario un tratamiento de regeneración o de DTP.

Si se comparan estas curvas con las obtenidas para el SO<sub>2</sub> (mostradas en el capítulo anterior), los tiempos de ruptura son bastante menores para la adsorción de NO, con la salvedad de que las condiciones experimentales son ligeramente diferentes. Las capacidades de adsorción de NO para los carbones activos analizados son notablemente menores que las de SO<sub>2</sub>. Un resultado similar era obtenido por Qiang et al.<sup>33</sup> que justificaban mediante la teoría tradicional de la adsorción. El SO<sub>2</sub> se adsorbe más fácilmente que el NO porque su punto de ebullición es mucho más alto.

### 6.3.2.1 Influencia de la presencia de materia inorgánica.

En la Figura 6.10 se analiza la influencia de la materia inorgánica, en la adsorción de NO (200 ppm) a 20 °C, y en presencia de oxígeno (5%) para los carbones activos con tratamiento térmico SC-G-T, SC-G-T-W y SC-G-T-W-T.

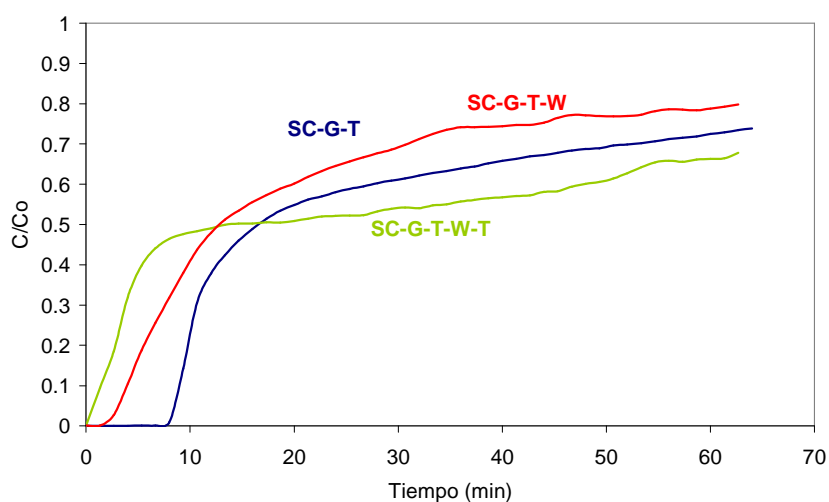


Figura 6.10. Curvas de ruptura del NO (200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>) a 20 °C para diferentes carbones activos de cáscara de cítrico.

Los resultados muestran una clara disminución de los tiempos de ruptura cuando realizamos un lavado ácido a la muestra SC-G-T. El lavado supone un mayor desarrollo de la estructura porosa, pero elimina casi totalmente la materia inorgánica que posee la muestra, lo que sugiere la importancia del potasio en la adsorción de NO. Un tratamiento térmico adicional, a altas temperaturas (que elimina grupos oxigenados que permanecen o se forman durante el lavado), produce un mayor adelanto de la curva debido probablemente a que la mejora que pueda

provocar el tratamiento térmico al eliminar los grupos oxigenados superficiales, se reduce bastante por la contracción de su estructura porosa.

### **6.3.2.2 Influencia del tratamiento térmico y la presencia de oxígeno.**

En la Figura 6.11 se representan las curvas de ruptura de NO para el carbón activo SC-G a 20 °C, analizando la influencia del tratamiento térmico y de la presencia de oxígeno. Para ello se ha introducido el O<sub>2</sub> simultáneamente al NO para estudiar la adsorción de la mezcla NO-O<sub>2</sub> y por otro lado se ha llevado a cabo una pre-adsorción de O<sub>2</sub> durante 1 hora, previa a la alimentación de la mezcla NO-O<sub>2</sub>. Las concentraciones utilizadas fueron 200 ppm de NO y 5% O<sub>2</sub> en todos los casos.

Las curvas obtenidas muestran un claro aumento de los tiempos de ruptura cuando se eliminan los grupos oxigenados superficiales, y esta tendencia se acentúa en ausencia de oxígeno en la corriente de entrada. Como ya se ha comentado la adsorción de NO a bajas temperaturas es muy pequeña y la presencia de grupos oxigenados la impide en gran medida. De manera que el tratamiento térmico hasta 900 °C elimina una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales, dejando centros activos para la adsorción de NO<sup>16,17</sup> y por tanto, aumentando las cantidades de NO adsorbidas.

La presencia de oxígeno aumenta los tiempos de ruptura, cuando la adsorción se produce sobre el carbón al que se han eliminado los grupos oxigenados superficiales, debido a que se favorece la oxidación catalítica del NO a NO<sub>2</sub>,<sup>15,16</sup> que posteriormente condensa en el interior de los microporos. Sin embargo, cuando el carbón SC-G no se trata térmicamente, se observa que el tiempo de ruptura no aumenta sustancialmente con la presencia de O<sub>2</sub> y que, por tanto, la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se ve impedida por la presencia de los grupos oxigenados superficiales. Esto parece indicar que la oxidación del NO requiere la adsorción previa del NO, y por tanto, tras

la eliminación de los complejos oxigenados superficiales se liberan centros activos para la adsorción de NO, que en presencia de oxígeno favorecen la oxidación.

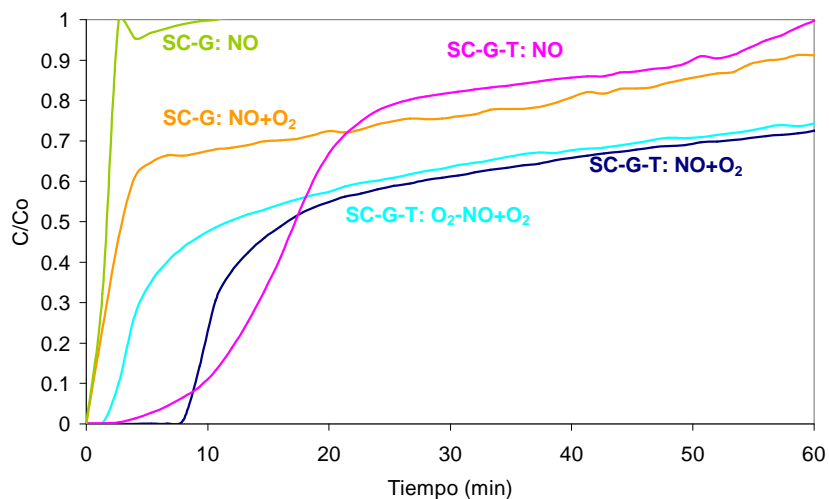


Figura 6.11. Curvas de ruptura de NO (200 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>) para el carbón activo SC-G a 20 °C.

Una etapa previa de adsorción de oxígeno disminuye de forma significativa las cantidades de NO adsorbidas. Esto indica que el oxígeno a estas temperaturas se une de forma irreversible a los centros activos (probablemente formados durante el anterior tratamiento térmico), oxidando el carbón y disminuyendo la adsorción de NO sobre los mismos, como se mostrará en las curvas de desorción térmica programada. Todo ello parece confirmar que el mecanismo a través del cual transcurre la adsorción de NO en presencia de oxígeno puede ser mediante la adsorción de NO sobre los centros activos y posterior oxidación mediante un oxígeno en fase gas.



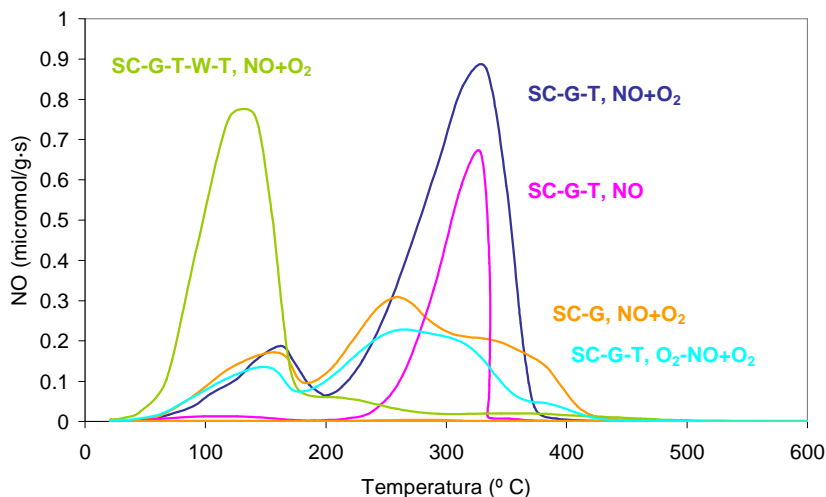


Figura 6.12. Evolución NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de NO a 20 °C: 200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>.

El NO desorbido en función de la temperatura durante la DTP posterior a las etapas de adsorción-desorción a 20 °C se representa en la Figura 6.12. La evolución del NO para el carbón activo SC-G-T (200 ppm NO) muestra un pico cuyo máximo se encuentra a unos 325 °C. Al igual que en los carbones de lignina aparece un pico a temperaturas por debajo de 200 °C, en este caso minoritario, correspondiente a un NO más débilmente retenido, y un pico mayoritario entre 200-400 °C. Este pico a altas temperaturas puede relacionarse principalmente con la presencia de potasio y calcio en estos carbones, ya que al realizar el lavado se observa cómo la desorción de NO en torno a 300 °C es prácticamente despreciable; y era prácticamente inexistente para los carbones de lignina. Es importante destacar que tanto la presencia de grupos oxigenados superficiales sobre el carbón, como una pre-adsorción de oxígeno previa a la introducción de NO y O<sub>2</sub>, producen una disminución significativa de la desorción de NO a altas temperaturas. Esto hace pensar que los grupos oxigenados que están enlazados al potasio impiden una adsorción más estable del NO, es decir, el oxígeno unido al potasio bloquea o impide la unión entre el NO y

el potasio. De ahí que se proponga que el NO, es él que se adsorbe en los centros activos de potasio para reaccionar con un oxígeno en fase gas.

Aunque las cantidades desorbidas son altas, éstas no equivalen a las cantidades de NO teóricamente adsorbidos, de hecho en ausencia de oxígeno, el descuadre encontrado entre las cantidades de NO adsorbidas y desorbidas ronda el 80%, mientras que con oxígeno varían entre el 0-15%. Estas diferencias se pueden justificar por la formación de N<sub>2</sub>, como ha sido descrito por varios autores,<sup>6,8</sup> que han sugerido que la adsorción de NO en ausencia de oxígeno, a bajas temperaturas, transcurre a través de la quimisorción y posterior disociación del NO para formar N<sub>2</sub>. Teng y Suuberg<sup>8</sup> sugirieron que el mecanismo de formación de N<sub>2</sub> requería la formación de un dímero con el NO.

La Figura 6.13 representa la evolución de los gases durante la DTP, posterior a las etapas de adsorción-desorción a 20 °C (200 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub>), para el SC-G-T, comparada con la DTP del carbón SC-G-T sometido a una pre-adsorción de oxígeno (5% O<sub>2</sub>) seguida de la adsorción de NO (200 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub>).

En la DTP realizada al carbón SC-G-T, la emisión de CO<sub>2</sub> es prácticamente despreciable y de CO bastante pequeña. Luego, en presencia de oxígeno, incluso a 20 °C, se observa la generación de nuevos grupos oxigenados superficiales, que indican que este carbón es capaz de quimisorber disociativamente el O<sub>2</sub>.

Los resultados para la adsorción de NO y O<sub>2</sub> muestran una emisión de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas asociada a la desorción de NO y un hombro en torno a 800 °C para el CO que no aparece cuando sólo hay oxígeno. Concretamente, los carbones que contienen potasio, sometidos a un proceso de adsorción de NO, muestran un hombro en torno a los 800 °C. De acuerdo al diagrama de Ellingham, y como ha sido publicado por Illán-Gómez et al.<sup>34</sup>, el óxido de potasio se reduce en torno a 820 °C, por lo que este pico puede deberse a la descomposición de un determinado

compuesto de potasio, formado tras la adsorción de NO. En el caso de la pre-adsorción de oxígeno, la desorción del CO<sub>2</sub> a baja temperatura disminuye considerablemente, al igual que ocurre con la de NO (Figura 6.12), desapareciendo el hombro de CO antes mencionado, lo que indica, también, que la pre-adsorción de oxígeno impide la interacción del NO con los centros activos de potasio.

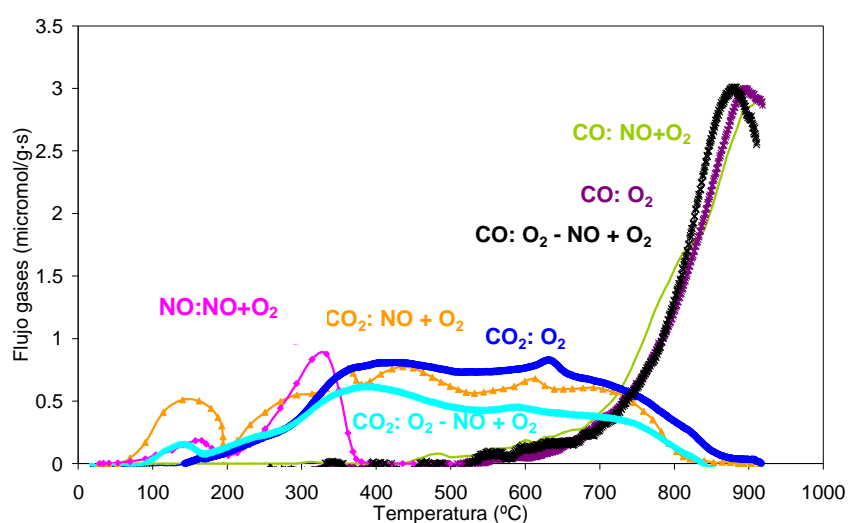


Figura 6.13. Evolución de los gases en la DTP del carbón SC-G-T, posterior a la adsorción a 20 °C de: 200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub> (NO+O<sub>2</sub>); 5% O<sub>2</sub>-200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>-NO+O<sub>2</sub>) y solamente 5% O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>).

Aunque no se ha encontrado una relación directa entre los grupos oxigenados formados y las cantidades de NO obtenidas, el aumento de las cantidades de CO<sub>2</sub> desorbido a bajas temperaturas parece estar relacionada con la adsorción de NO como una especie más oxidada sobre un determinado centro activo, p.e como nitratos. Durante la DTP esta especie se descompone dando lugar al NO y a una molécula de CO<sub>2</sub>.<sup>3,15,17,18</sup>

Los experimentos anteriores han sido realizados para una hora de adsorción, la Figura 6.14 muestra la curva de ruptura para el carbón SC-G-T en las condiciones de 20 °C y 200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub> hasta que se alcanza un pseudo estado estacionario.

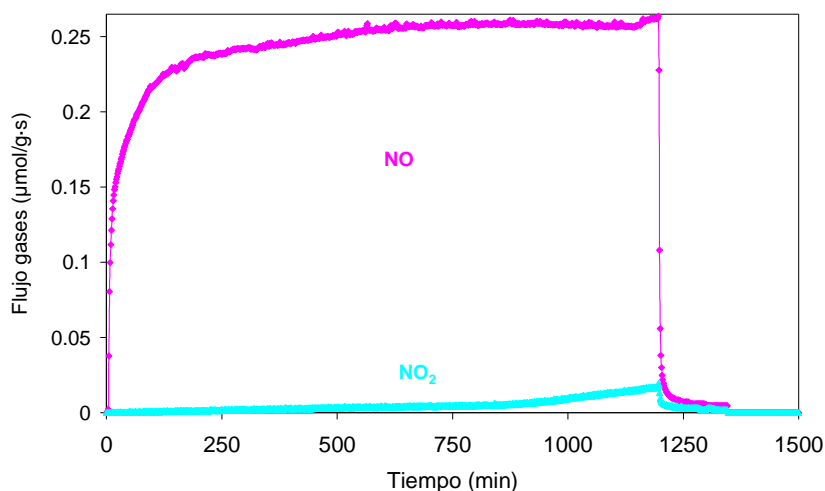


Figura 6.14. Curva de ruptura para el carbón activo SC-G-T a 20 °C: 200 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>.

En este caso, la curva no se ha normalizado para hacer notar la aparición de NO<sub>2</sub>, siendo el valor de entrada de NO igual a 0.3  $\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$ . Si se hace un cálculo del volumen de NO adsorbido, y se transforma en volumen de NO<sub>2</sub> adsorbido (de acuerdo con la bibliografía el NO en presencia de oxígeno se adsorbe como NO<sub>2</sub>) y este valor a volumen de NO<sub>2</sub> líquido (ya que se supone que este NO<sub>2</sub> condensa en el interior de los microporos), obtenemos un valor de 0.166  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el valor del volumen de microporos es de 0.181  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Mochida et al.<sup>15</sup> han publicado que la desorción del NO<sub>2</sub> se produce en un punto cercano a la saturación del carbón activo, que coincide aproximadamente, en este caso, con el llenado de la microporosidad del carbón.

La Figura 6.15 muestra la curva de ruptura obtenida para el carbón SC-G-T a 20 °C de temperatura, 1500 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub>. En este experimento aparece una pequeña cantidad inicial de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de la reducción del NO, esto también se ha observado en otros experimentos pero en cantidades menores. Al igual que se ha mencionado anteriormente, la desorción de NO<sub>2</sub> ocurre a un valor próximo al llenado del volumen de los microporos.

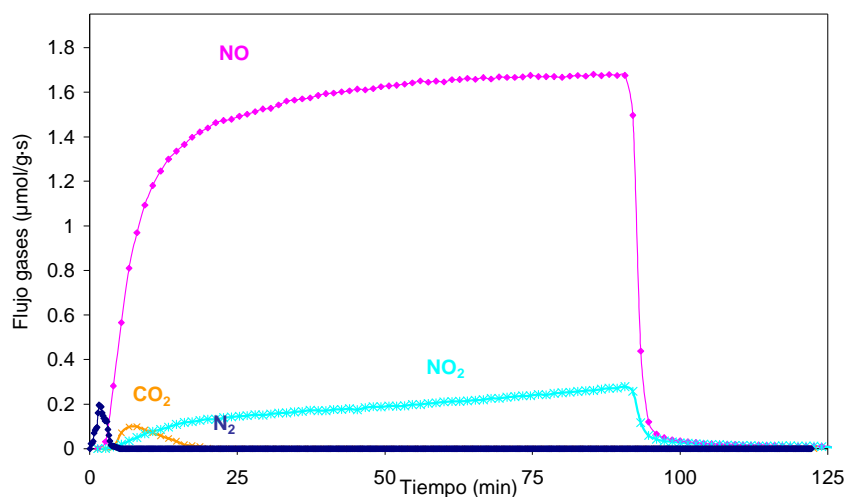


Figura 6.15. Curva de ruptura para el carbón activo SC-G-T a 20 °C: 1500 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>.

La DTP realizada posteriormente a este experimento de adsorción-desorción se muestra en la Figura 6.16. En este proceso aparecen 3 picos de desorción de NO, asociados a tres tipos diferentes de centros activos o a tres modos diferentes de adsorción. La cuantificación del último de ellos supone un valor de 0.35 mmol/g, que es muy similar al contenido en potasio de este carbón, determinado por XPS. La desorción de CO<sub>2</sub> por debajo de 500 °C está claramente relacionada con la de NO y NO<sub>2</sub>.

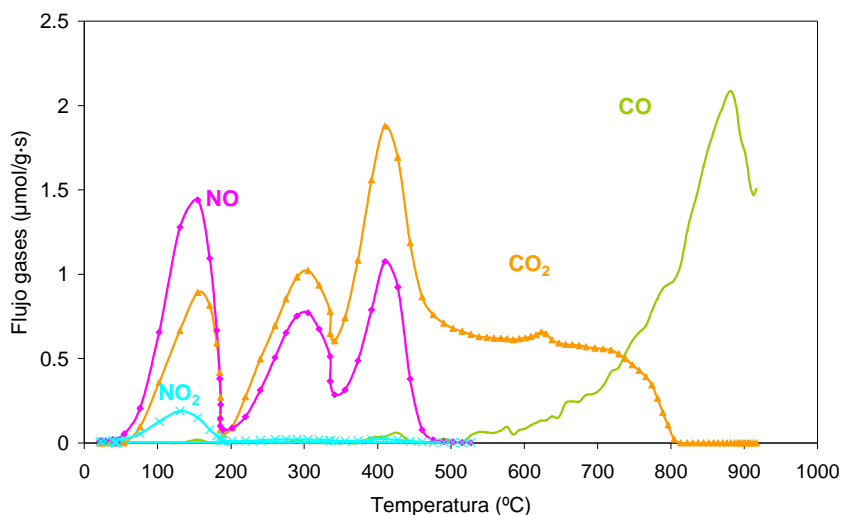


Figura 6.16. Evolución de los gases en la DTP posterior a la adsorción-desorción a 20 °C para el carbón SC-G-T a 1500 ppm NO y 5% O<sub>2</sub>.

### 6.3.2.3 Influencia de la presencia de H<sub>2</sub>O.

La Figura 6.17 muestra las curvas de ruptura de NO para el carbón activo SC-G-T con 200 ppm de NO en presencia y ausencia de 5% de O<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O a 120 °C. El oxígeno aumenta los tiempos de ruptura de NO, mejorando la capacidad de eliminación del mismo, debido a que la presencia de O<sub>2</sub> favorece la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> sobre carbones activos, que se adsorbe en la superficie del carbón.<sup>11,15,19,20</sup> Existen pocos trabajos en los que se estudie la adsorción de NO en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.<sup>10,19,31</sup> Los resultados obtenidos muestran que la presencia de agua favorece enormemente la eliminación de NO, probablemente debido a la formación de HNO<sub>3</sub>.<sup>10,31</sup> Concretamente el agua que condensa, a la salida del reactor, en estos experimentos, presentaba un pH < 2, menor incluso que el obtenido en ensayos similares con SO<sub>2</sub>, como consecuencia de la acidificación del agua. Indicando, por tanto, que el NO se oxida a NO<sub>2</sub>, que en presencia de agua reacciona para obtener HNO<sub>3</sub>.

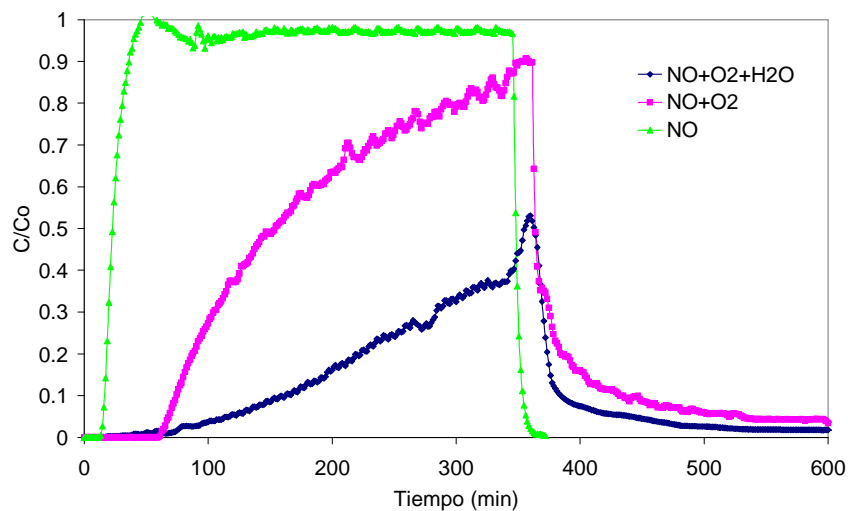


Figura 6.17. Curvas de ruptura de NO para el carbón activo SC-G-T con 200 ppm de NO en presencia y ausencia de 5% de O<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O, T= 120 °C.

La DTP llevada a cabo a continuación de las etapas de adsorción de NO y desorción en Helio (Figura 6.18) muestra tres picos bien diferenciados. La cantidad de NO obtenido en la DTP aumenta cuando la adsorción se ha llevado a cabo en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Por analogía al trabajo de Klose y Rincón<sup>19</sup> realizado a la misma temperatura de adsorción y en presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, puede proponerse que el pico a más baja temperatura se debe al NO<sub>2</sub> formado durante la oxidación de NO y consecutivamente adsorbido, que desorbe en torno a los 200 °C. El pico que aparece en torno a 250 °C se puede asociar a un NO fuertemente enlazado que desorbe a temperaturas medias. La última banda de desorción de NO, obtenida a temperaturas superiores a los 300 °C, es asignada al dímero (NO)<sub>2</sub>. En nuestro caso y en base a los resultados obtenidos, parece más apropiado asignarlo a la descomposición de nitratos unidos a la materia inorgánica presente, inexistente en el caso de Klose y Rincón.

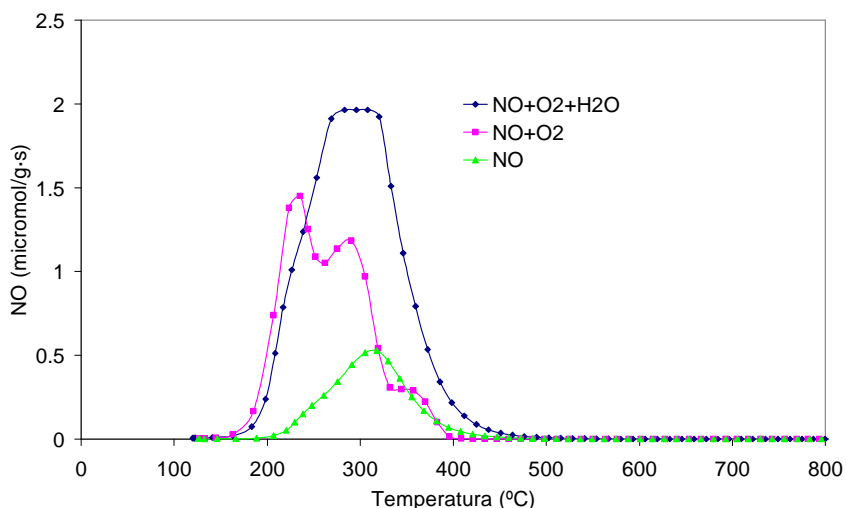


Figura 6.18. Evolución de NO con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de NO (200 ppm) a 120 °C en presencia y ausencia de 5% de O<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O.

La Figura 6.19 muestra la evolución del CO y CO<sub>2</sub> con la temperatura para la DTP correspondiente al experimento de las Figuras 6.17 y 6.18, las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> desorbidas muestran la existencia de una ligera gasificación del soporte. Aunque la presencia de oxígeno y vapor de agua, por si mismos, produce una pequeña formación de grupos oxigenados superficiales que descomponen como CO y CO<sub>2</sub>, como puede observarse en los blancos realizados. La presencia de NO aumenta significativamente la generación de diferentes complejos oxigenados superficiales, debido a que el NO<sub>2</sub> formado reacciona con la superficie del carbón dando lugar al NO y a una superficie oxidada,<sup>31,36</sup> que durante la DTP desorbe como CO y CO<sub>2</sub>. A diferencia del trabajo de García et al.,<sup>31</sup> la presencia de NO, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O conlleva una cantidad menor de grupos oxigenados superficiales que en ausencia de H<sub>2</sub>O. Además, contrariamente a estos resultados, y como se ha visto en el capítulo anterior, la adsorción de SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O produce una gasificación mayor del carbón que la mezcla SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.



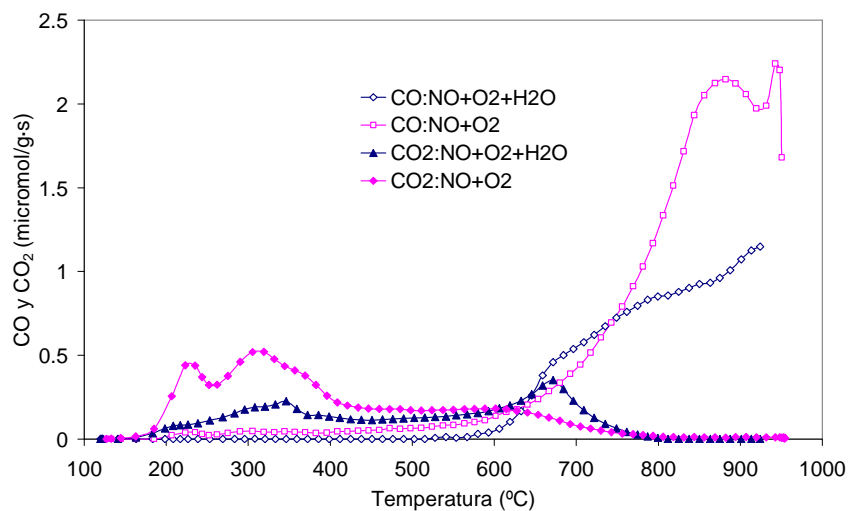
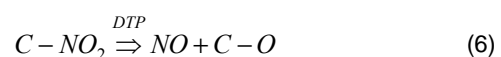
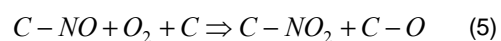


Figura 6.19. Evolución de CO y CO<sub>2</sub> con la temperatura durante la DTP posterior a la adsorción-desorción de NO (200 ppm) a 120 °C en presencia de 5% de O<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O.

Las cantidades desorbidas de CO y CO<sub>2</sub> se han tratado de relacionar con el NO desorbido durante la DTP en la oxidación del NO, con objeto de elucidar en lo posible el mecanismo de adsorción y oxidación. La Tabla 6.4 resume las cantidades desorbidas en experimentos de adsorción en presencia de oxígeno para diferentes concentraciones de NO, junto con un blanco solo con oxígeno.

Los resultados obtenidos sugieren que cada molécula de NO quimisorbido genera dos grupos oxigenados superficiales, probablemente debido a que la adsorción-desorción transcurre mediante el siguiente mecanismo:



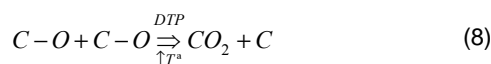


Tabla 6.4. Cantidades de NO, CO y CO<sub>2</sub> desorbidos durante la DTP después de diferentes procesos de adsorción-desorción, 5% de O<sub>2</sub>, 0.3g CA, 120 °C.

	NO (μmol/g)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)
<b>Blanco O<sub>2</sub></b>	-	1210	800
<b>200 ppm NO+O<sub>2</sub></b>	743	2428	878
<b>800 ppm NO+O<sub>2</sub></b>	959	2857	909
<b>1500 ppm NO+O<sub>2</sub></b>	1325	3314	941

#### 6.3.2.4 Regeneración.

Para estudiar la regeneración térmica de estos carbones se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Inicialmente se trata el carbón hasta 900 °C, seguido de adsorción de NO (200 ppm) y O<sub>2</sub> (5%), desorción y DTP hasta 500 °C. Tras el segundo ciclo de adsorción-desorción, se realizó nuevamente una DTP hasta 900 °C, realizando una etapa final de adsorción-desorción-DTP (900 °C). La Figura 6.20 muestra las curvas de ruptura del NO tras los diferentes tratamientos térmicos. Tras el primer ciclo de adsorción-desorción-DTP (hasta 500 °C) el tiempo de ruptura disminuye ligeramente, manteniéndose constante durante los sucesivos ciclos, indicando que el proceso de adsorción pura es prácticamente independiente de la temperatura del tratamiento de regeneración entre los 500 y 900 °C. En cambio, la forma de la curva varía ligeramente. La curva de ruptura del NO sube más abruptamente, tras el tratamiento

a 500 °C, yendo a un estado intermedio tras hacerle la DTP hasta 900 °C. Esta tendencia queda más clara con la Figura 6.21.

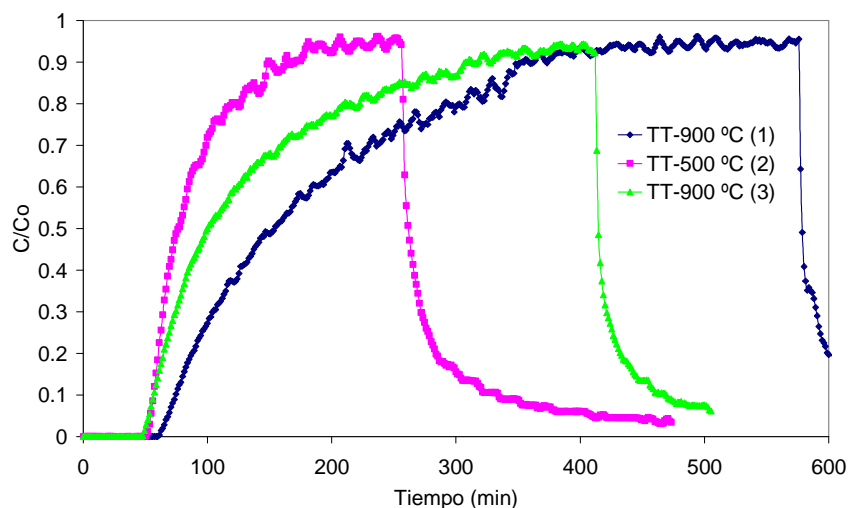


Figura 6.20. Curvas de ruptura del NO para sucesivos ciclos de adsorción-desorción de NO a 120 °C con 200 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub>.

La Figura 6.21 muestra la evolución del NO en las DTP posteriores a los procesos de adsorción-desorción representados en la Figura 6.20. Tras la adsorción-desorción inicial se realiza una DTP hasta 500 °C (línea verde), en donde se desorbe totalmente el NO adsorbido, pero quedan retenidos una pequeña parte de los grupos superficiales que descomponen como CO<sub>2</sub> y la totalidad de los que lo hacen a CO. La DTP realizada tras el segundo ciclo de adsorción-desorción muestra una considerable disminución del NO adsorbido, sobre todo por debajo de los 300 °C (línea rosa). En el segundo ciclo, durante el tratamiento térmico hasta 900 °C, tanto el NO adsorbido, como el CO y CO<sub>2</sub> formado son liberados. Tras este tratamiento, se realizó un tercer ciclo de adsorción-desorción y DTP. En este último caso se obtiene una cantidad intermedia de NO adsorbido. Lo que sugiere que la regeneración del carbón no es total, siendo del 45% con un tratamiento térmico a 500 °C y del 80% a 900 °C. Otro aspecto relevante que debe tenerse en

cuenta es que la presencia de los grupos oxigenados superficiales, que descomponen sobre todo como CO a altas temperaturas, está directamente relacionada con el NO fuertemente adsorbido y/o retenido como NO<sub>2</sub>, que se observa en la DTP a temperaturas intermedias entre 200 y 300 °C.

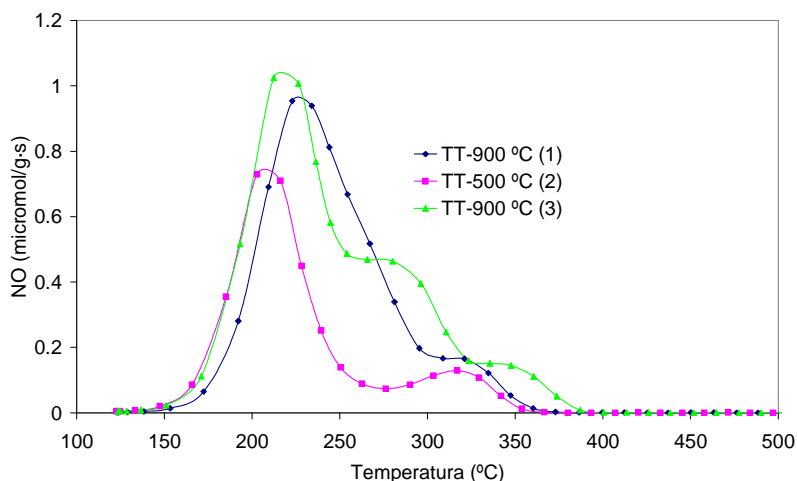


Figura 6.21. Evolución de NO con la temperatura durante la DTP posterior a sucesivos ciclos de adsorción-desorción de NO a 120 °C a 200 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub>.

### 6.3.2.5 Análisis de la estructura porosa y de la química superficial.

Al igual que para los carbones de lignina se han realizado las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> antes y después de la adsorción de NO (200 ppm) a 120 °C, en presencia y ausencia de O<sub>2</sub> (5%) y H<sub>2</sub>O (10%), para el carbón activo SC-G-T, Figura 6.22. Los carbones fueron desgasificados durante 8 horas a temperatura ambiente, para evitar la desorción del NO más fuertemente retenido o quimisorbido. En la Tabla 6.5 se resumen los parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

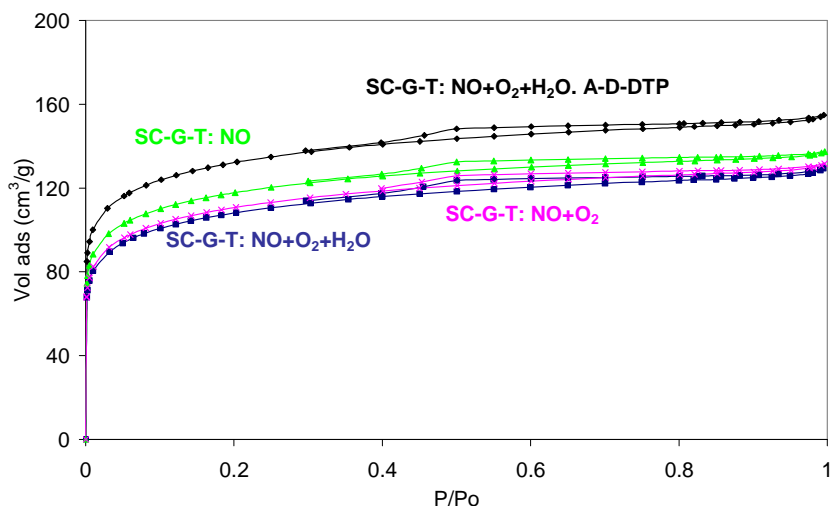


Figura 6.22. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para el carbón activo SC-G-T antes y después de diferentes procesos de adsorción-desorción de NO (200 ppm de NO, 5% de O<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O).

Tabla 6.5. Parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C y de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C para el carbón activo SC-G-T antes y después de diferentes procesos de adsorción-desorción de NO.

SC-G-T	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>t</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mes</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	A <sub>DR</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>DR</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
NO	405	0.176	70	0.053	543	0.218
NO+O <sub>2</sub>	381	0.163	72	0.057	513	0.202
NO+O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	371	0.159	72	0.057	505	0.200
NO+O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O*	452	0.180	75	0.069	546	0.220

\* Tras la DTP

A diferencia de los carbones de lignina los resultados muestran que la adsorción de NO en ausencia y presencia de oxígeno, y de vapor de agua, reduce ligeramente la adsorción de N<sub>2</sub> a

presiones relativas bajas, asociados a la adsorción en los microporos. La Tabla 6.5 muestra una reducción del volumen de microporos obtenidos a partir de la isoterma de N<sub>2</sub>, mientras que el volumen de microporos obtenidos a partir de la isoterma de CO<sub>2</sub> se mantiene prácticamente constante. Lo que sugiere que para los carbones de cáscara de cítrico la adsorción y oxidación/hidratación de NO se produce en un microporo de tamaño mayor a los 7Å, a diferencia de lo que han publicado Alcañiz-Monge et al.<sup>22</sup> y Zhang et al.,<sup>35</sup> probablemente debido a que el contenido mineral de los carbones usados por estos autores fue considerablemente menor a éstos y su comportamiento puede ser diferente. Al realizar la DTP el carbón recupera su porosidad inicial.

Para ver de qué manera se adsorbe el NO y como afecta al catalizador se analizó mediante XPS diferentes muestras antes y después de ser sometidas a procesos de adsorción-desorción en diferentes condiciones experimentales. La Figura 6.23 muestra el espectro del K 2p antes y después de ser sometido a una etapa de adsorción-desorción a 20 °C con 200 ó 1500 ppm de NO y en presencia o ausencia de 5% de O<sub>2</sub>, para el carbón activo SC-G-T.

La figura refleja un descenso significativo del potasio en superficie tras el proceso de adsorción-desorción a cualquiera de las condiciones realizadas. Estos resultados parecen indicar que el NO se adsorbe básicamente sobre los centros activos de potasio, disminuyendo su concentración másica relativa.

La Figura 6.24 muestra el espectro del N 1s para este mismo carbón antes y después de ser sometido a una etapa de adsorción-desorción a 20 °C con 200 ó 1500 ppm de NO y en presencia o ausencia de 5% de O<sub>2</sub>, durante una hora y con 200 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub> para el carbón activo SC-G-T-W-T.

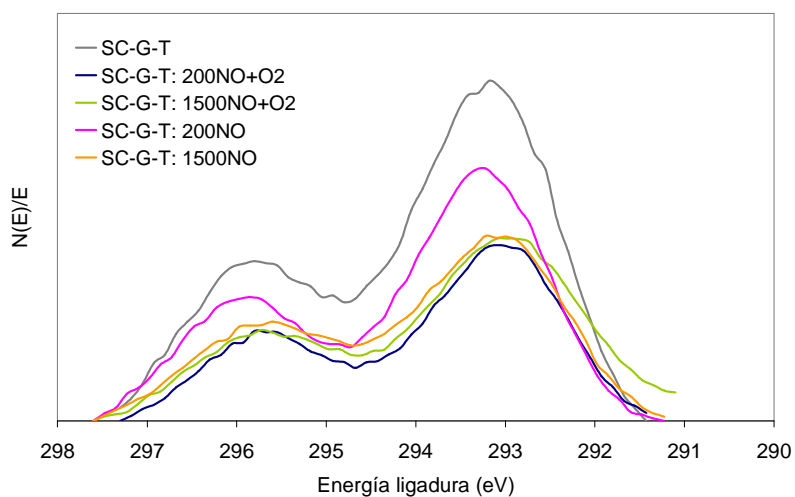


Figura 6.23. Espectro XPS de K 2p para el carbón activo SC-G-T después de adsorciones-desorciones a 20 °C con distintas mezclas de reacción.

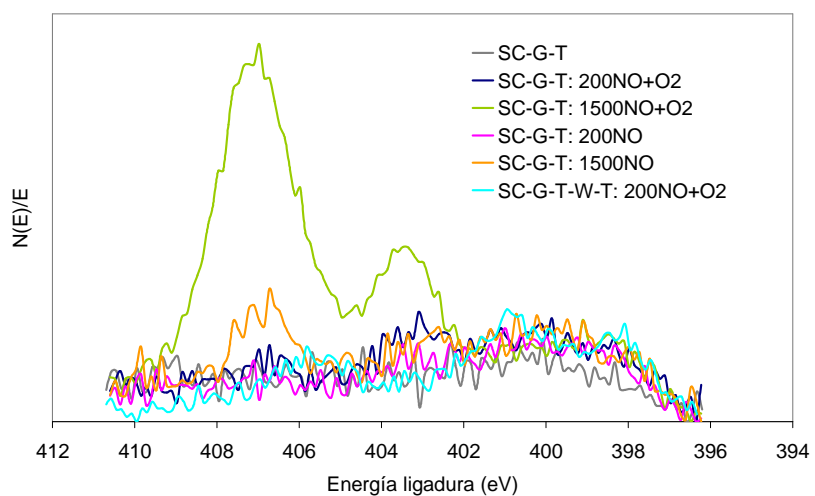


Figura 6.24. Comparación del espectro XPS N 1s después de adsorciones-desorciones a 20 °C en distintas condiciones.

Como puede observarse, aparece un ligero aumento de los picos a las energías de ligaduras menores, después de la etapa de adsorción-desorción en todas las condiciones experimentales analizadas, correspondiente a enlaces del tipo C-N en grupos piridínicos (398.7 eV) y pirrólicos (400.1 eV).<sup>18,36</sup> Sin embargo para el estudio con 1500 ppm de NO y 5% de O<sub>2</sub> aparecen dos picos a altas energías de ligadura correspondientes a especies del tipo C-N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> (formación de un óxido con el nitrógeno piridínico, 403.2 eV) y C-NO<sub>2</sub> asociado a enlaces tipo nitro (406.5 eV).<sup>36</sup> No hay que olvidar que esta es una técnica superficial y que la adsorción de NO en el interior de los microporos puede no ser detectada mediante XPS. Sin embargo, en este último experimento (1500NO + O<sub>2</sub>) es dónde se está más cerca de la saturación del carbón, y donde se observan especies NO<sub>2</sub> adsorbidas sobre la superficie del carbón. Tras la etapa de DTP estas especies superficiales disminuyen considerablemente. Cuando se realiza estos mismos análisis pero a 120 °C (Figura 6.25) se observa que aparece mayoritariamente un aumento de la banda a menores energías de ligadura correspondiente a los grupos piridínicos y pirrólicos, con una significativa inserción de nitrógeno en la estructura carbonosa tras la DTP.

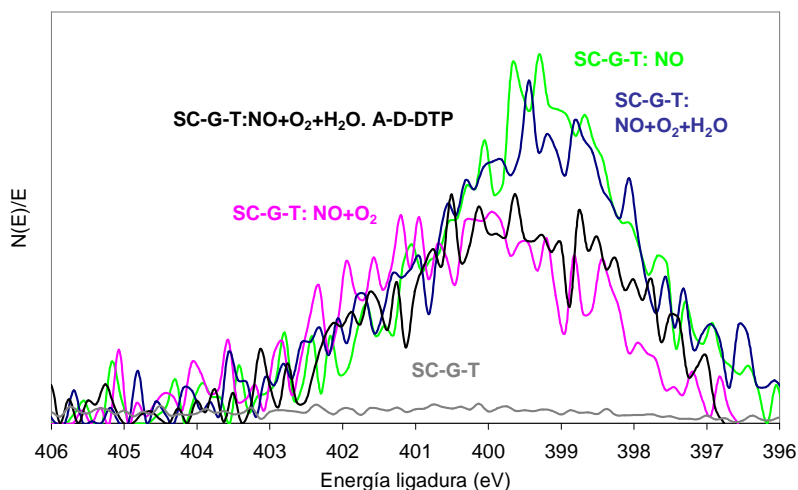


Figura 6.25. Comparación del espectro XPS N 1s después de adsorciones-desorciones a 20 °C para 200 ppm de NO, 5% de O<sub>2</sub> y 10% de H<sub>2</sub>O.



#### 6.4 Conclusiones

La adsorción de NO sobre diferentes carbones activos preparados a partir de lignina Alcell® y cáscara de cítrico ha sido analizada.

En carbones donde el contenido mineral es despreciable la adsorción mejora con la eliminación de los grupos oxigenados superficiales y la oxidación está fuertemente influenciada por el volumen de los microporos. De hecho, de acuerdo con los análisis de la estructura porosa, la adsorción de NO se produce en una microporosidad cercana a los 7Å.

La presencia del SO<sub>2</sub> impide en gran medida la adsorción de NO, probablemente porque la adsorción de SO<sub>2</sub> se produce en los mismos centros activos en los que se produce la oxidación del NO a NO<sub>2</sub>.

Los carbones de cáscara de cítrico preparados mediante activación física con CO<sub>2</sub> poseen un comportamiento mejor para la adsorción de NO, que los carbones de lignina y que los de cáscara de cítrico, obtenidos por activación química con ácido fosfórico. El alto contenido en potasio está fuertemente relacionado con la mejora en la capacidad de adsorción y la alta estabilidad de la adsorción del NO. Este carbón es capaz de quimisorber disociativamente el oxígeno, de manera que una preadsorción de oxígeno disminuye considerablemente la adsorción de NO.

La presencia de H<sub>2</sub>O favorece la adsorción de NO debido a la formación de HNO<sub>3</sub> que libera los centros activos. La capacidad de regeneración de estos carbones es limitada, requiriendo tratamientos a altas temperaturas, debido a la formación de complejos superficiales de alta estabilidad que bloquean, en parte, los centros activos.

La adsorción y oxidación/hidratación de NO en los carbones de cáscara de cítrico se produce principalmente en microporos de tamaño mayor a los 7Å.

## Bibliografía

---

- <sup>1</sup> Energy Policies of IEA Countries. Paris, 1995.
- <sup>2</sup> U.S. Department of Energy. Energy Information Administration. 2005.
- <sup>3</sup> D. López, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, F. Mondragón. Low-Temperature Catalytic Adsorption of NO on Activated Carbon Materials. *Langmuir* 2007, 23, 12131-12137.
- <sup>4</sup> Y.W. Lee, D.K. Choi, J.W. Park. Characteristics of NO<sub>x</sub> adsorption and surface chemistry on impregnated activated carbon. *Separation Science and Technology* 2002, 37, 937-956.
- <sup>5</sup> I. Aarna, E.M. Suuberg. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction. *Fuel* 1997, 76, 475-491.
- <sup>6</sup> R.N. Smith, J. Swinehart, D. Lesnini. The oxidation of carbon by nitric oxide. *Journal of Physical Chemistry* 1959, 63, 544-547.
- <sup>7</sup> H. Teng, E.M. Suuberg. Chemisorption of Nitric Oxide on Char. 1. Reversible Nitric Oxide Sorption. *Journal of Physical Chemistry* 1993, 97, 478-483.
- <sup>8</sup> H. Teng, E.M. Suuberg. Chemisorption of Nitric Oxide on Char. 1. Irreversible Carbon Oxide Formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1993, 32, 416-423.
- <sup>9</sup> A. M. Rubel, J.M. Stencel. The effect of low-concentration SO<sub>2</sub> on the adsorption of NO from gas over activated carbon. *Fuel* 1997, 6, 521-526.
- <sup>10</sup> B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.F. Brilhac. Oxidation of carbon by NO<sub>x</sub>, with particular reference to NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Fuel* 2008, 87, 131-146.
- <sup>11</sup> Y. Kong, C.Y. Cha. NO<sub>x</sub> abatement with carbons adsorbents and microwave energy. *Energy & Fuels* 1995, 9, 971-975.
- <sup>12</sup> P. García, F. Coloma, C.S.M. de Lecea, F. Mondragón. Nitrogen complexes formation during NO-C reaction at low temperatura in presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Fuel Processing Technology* 2002, 77-78, 255-259.
- <sup>13</sup> R.Q. Long, R.T. Yang. Carbon Nanotubes as a Superior Sorbent for Nitrogen Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001, 40, 4288-4291.
- <sup>14</sup> P. Chambrion, T. Suzuki, Z.-G. Zhang, T. Kyotani, A. Tomita. XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups Formed during the C-NO Reaction. *Energy & Fuels* 1997, 11, 681-685.

- <sup>65</sup> I. Mochida, N. Shirahama, S. Kawano, Y. Korai, A. Yasutake, M. Tanoura, S. Fujii, M. Yoshikawa. NO oxidation over activated carbon fiber (ACF). Part 1. Extended kinetics over a pitch based ACF of very large surface area. *Fuel* 2000, 79, 1713-1723.
- <sup>66</sup> Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, H. Niu. Adsorption and reduction of NO over activated Coke at low temperature. *Fuel* 2000, 79, 651-658.
- <sup>67</sup> J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find. Reaction of NO with carbonaceous materials 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black. *Carbon* 2000, 38, 729-740.
- <sup>68</sup> T. Suzuki, T. Kyotani, A. Tomita. Study of the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry and Research* 1994, 33, 2840-2845.
- <sup>69</sup> W. Klose, S. Rincón. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour. *Fuel* 2007, 86, 203-209.
- <sup>70</sup> J.K. Neathery, A.M. Rubel, J.M. Stencel. Uptake of NO<sub>x</sub> by activated carbons: bench-scale and pilot-plant testing. *Carbon* 1997, 35, 1321-1327.
- <sup>71</sup> J. Yang, E. Sanchez-Coterzon, N. Pfänder, U. Wild, G. Mestl, J. Find, R. Schlögl. Reaction of NO with carbonaceous materials III. Influence of the structure of the materials. *Carbon* 2000, 38, 2029-2039.
- <sup>72</sup> J. Alcañiz-Monge, A. Bueno-López, M.A. Lillo-Ródenas, M.J. Illán-Gómez. NO adsorption on activated carbon fibers from iron-containing pitch. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 108, 294-302.
- <sup>73</sup> A. Claudino, J.L. Soares, R.F.P.M. Moreira, H.J. José. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures. *Carbon* 2004, 42, 1483-1490.
- <sup>74</sup> P. Davini. SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivatives. *Carbon* 2001, 39, 2173-2179.
- <sup>75</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez De Lecea. NO reduction by activated carbons. 7. Some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reaction. *Energy & Fuels* 1996, 10, 158-168.
- <sup>76</sup> K. Kaneko. Anomalous micropore filling of NO on  $\alpha$ -FeOOH-dispersed activated carbon fibers. *Langmuir* 1987, 3, 357-363.

<sup>27</sup> K. Kaneko, N. Shindo. Effect of  $\alpha$ -FeOOH dispersion on adsorption characteristics of pitch-based activated carbon fibers against NO, SO<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub>. Carbon 1989, 27, 815-820.

<sup>28</sup> W.J. Zhang, S. Rabiei, A. Bagreev, M.S. Zhuang, F. Rasouli. Study of NO adsorption on activated carbons. Applied Catalysis B: Environmental 2008, 83, 63-71.

<sup>29</sup> J. Lahaye, G. Nanse, A. Bagreev, V. Strelko. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. Carbon 1999, 37, 585-590.

<sup>30</sup> X. Chu, L.D. Schmidt. Intrinsic rates of NOx-carbon reactions. Industrial & Engineering Chemistry Research 1993, 32, 1359-1366.

<sup>31</sup> P. García, J.F. Espinal, C. Salimas Martínez de Lecea, F. Mondragón. Experimental characterization and molecular simulation of nitrogen complexes formed upon NO-char reaction at 270 °C in the presence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>. Carbon 2004, 42, 1507-1515.

<sup>32</sup> T. Qiang, A. Ahigang, Z. Wenpei, C. Zidong. SO<sub>2</sub> and NO selective adsorption properties of coal-based activated carbons. Fuel 2005, 84, 461-465.

<sup>33</sup> T. Qiang, A. Ahigang, Z. Wenpei, C. Zidong. SO<sub>2</sub> and NO selective adsorption properties of coal-based activated carbons. Fuel 2005, 84, 461-465.

<sup>34</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez De Lecea. NO reduction by activated carbons. 2. Catalytic effect of potassium. Energy & Fuels 1995, 9, 97-103.

<sup>35</sup> W.J. Zhang, S. Rabiei, A. Bagreev, M.S. Zhuang, F. Rasouli. Study of NO adsorption on activated carbons. Applied Catalysis B: Environmental 2008, 83, 63-71.

<sup>36</sup> J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, J.M. Thomas. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. Carbon 1995, 33, 1641-1653.

## **7 Estudio de la Reducción de NO sobre Catalizadores Carbonosos obtenidos a partir de Cáscara de Cítrico.**

### **7.1 Introducción**

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son considerados entre los gases más tóxicos emitidos a la atmósfera durante el proceso de combustión de combustibles fósiles. La modificación de los sistemas de combustión es económicamente más favorable que el tratamiento posterior de los gases. Aunque este tratamiento es inevitable, en muchos casos, para cumplir con las regulaciones ambientales sobre niveles de emisión.

La utilización de materiales carbonosos para la reducción de los NOx está siendo objeto de estudio debido a que el carbón puede ser usado o actuar con una triple función, como reactivo, como catalizador y como soporte de catalizador.

La reducción directa de NO mediante carbones transcurre a través de la gasificación del carbón. Aarna y Suuberg<sup>1</sup> y Li et al.<sup>2</sup> han realizado una extensa recopilación tanto de los datos cinéticos como de los mecanismos propuestos en la bibliografía sobre las diferentes reacciones del NO con el carbón.

Uno de los estudios, recientes, más relevantes fue llevado a cabo por Yang et al.<sup>3</sup> Ellos analizaron la reacción de NO con un negro de humo libre de cenizas, observando que la reacción ocurría a temperaturas superiores a los 500 °C mediante la formación de N<sub>2</sub> y CO. El NO reacciona con el carbón para dar complejos C(O) y C(N). Los primeros descomponen, como CO y trazas de CO<sub>2</sub>, a temperaturas superiores a 500 °C, mientras que los C(N) descomponen como N<sub>2</sub> a temperaturas superiores a los 700 °C.

Las actividades de los carbones no son comparables con las de otros catalizadores inorgánicos, como los de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. Por ello, los principales estudios realizados sobre carbones están

basados en la incorporación de una fase activa que reduzca las temperaturas de operación y minimice las pérdidas de carbón por gasificación.

El uso de diferentes metales, como fase activa, ha sido ampliamente estudiado, llevándose a cabo la impregnación con metales alcalinos, nobles y de transición.<sup>4-6</sup> Entre ellos destaca los trabajos de Illán-Gómez et al.<sup>7,8</sup> sobre reducción directa de NO, en los que se analiza la adición de diferentes catalizadores metálicos, a un carbón activo obtenido a partir de carbón mineral. En estos trabajos observaron que el potasio era el mejor catalizador de los que habían analizado, obteniendo conversiones del 100% a temperaturas próximas a los 500 °C.<sup>9</sup> Lázaro et al.<sup>10</sup> y Carabinero et al.<sup>11</sup> han estudiado la reacción sobre catalizadores de vanadio soportado sobre un carbón activo obtenido a partir de un carbón mineral, obteniéndose altas conversiones de NO.

El cobre como catalizador ha sido también estudiado por diversos autores, entre los que destacan Yamashita y Tomita,<sup>12</sup> que analizaron la influencia de los grupos oxigenados superficiales, en un carbonizado obtenido a partir de carbón mineral, y Zhu et al.<sup>13</sup> con un carbón activo comercial, presentándose en ambos trabajos, conversiones altas para la reducción de NO.

De forma generalizada, el mecanismo de reducción de NO en un carbón impregnado con un metal se puede resumir en dos procesos: (1) la formación de complejos oxigenados en la superficie, a través del proceso redox que ocurre en los centros activos del metal y mediante la quimisorción no-catalítica en los centros activos del carbón y (2) la desorción de estos complejos oxigenados. En presencia de un catalizador metálico el proceso redox es el mecanismo dominante.

Concretamente para el potasio, Bueno-López et al.,<sup>4</sup> basándose en estudios previos del grupo del profesor Linares, sugieren que el potasio favorece la quimisorción disociativa del NO. La especie oxidada de potasio, que se forma, es rápidamente reducida mediante el sustrato carbonoso, formando un complejo superficial oxigenado que posteriormente se descompone a altas

temperaturas como CO<sub>2</sub>. Ellos afirman que la dispersión del potasio juega un papel fundamental en la actividad del catalizador.

Los catalizadores metálicos soportados sobre materiales carbonosos, para la eliminación de NO, que se encuentran en bibliografía, han sido obtenidos principalmente a partir de la impregnación de un metal sobre carbones provenientes de carbones minerales y/o comerciales. Esto es importante destacarlo, ya que a lo largo de este capítulo se va a analizar tanto la reducción directa de NO, como con diferentes agentes reductores, sobre carbones activos obtenidos a partir de la cáscara de cítrico mediante activación física. Estos carbones tienen un alto contenido en potasio y en menor medida de calcio,<sup>14</sup> que según estudios previos de diferentes autores, son unos buenos catalizadores para la reducción de NO. Por otra parte, posiblemente, debido al método de obtención empleado, estos metales deberían encontrarse bien dispersos. Estos carbones presentan una doble ventaja, por un lado la gestión y revalorización de un residuo biomásico como es la cáscara de cítrico y por otro lado, una posible aplicación medioambiental, como es la reducción de las emisiones de NO, para las que parece, al menos a priori, que estos carbones activos podrían ser adecuados.

## **7.2 Metodología experimental**

Los experimentos de reducción de NO se realizaron a presión atmosférica y a diferentes temperaturas, en un reactor de lecho fijo de un diámetro interno de 4 mm, usando 300 mg de muestra (80 mg de catalizador + 220 mg de CSi). El caudal total utilizado fue de 200 cm<sup>3</sup> (STP)/min, para concentraciones de NO entre 200-800 ppm, de CO entre 0.5-2 %v, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 2000 ppm SO<sub>2</sub> y 3% O<sub>2</sub>. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> se cuantificaron con un analizador de quimioluminiscencia EcoPhysics, modelo CLD 700 AL; las de N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> con un espectrómetro de masas Balzers, modelo MsCube y las de CO y CO<sub>2</sub> con un analizador Infrarrojo no-dispersivo Siemens, modelo Ultramat 22.

### 7.3 Resultados y discusión

La conversión de NO en función de la temperatura para algunos de los catalizadores preparados a partir de cáscara de cítrico por activación física se muestra en la Figura 7.1. Los experimentos se han realizado con 200 ppm NO y un tiempo espacial,  $W/F_{NO}=2.94$  g-s/ $\mu$ mol. El carbón activo SC-G es el que presenta valores de conversión de NO, más altos, comparados con los carbones SC-G-W y SC-G-T. El tratamiento térmico a altas temperaturas elimina la mayor parte de los grupos oxigenados superficiales, que están involucrados en el mecanismo de reducción de NO<sup>1,2</sup> y disminuye el área superficial disponible para la reducción del NO, tal y como se muestra en el capítulo de caracterización de estos carbones. El experimento realizado con el carbón activo SC-G-W presenta una disminución de la conversión de NO, a pesar de tener un mayor desarrollo de la porosidad, ya que el lavado retira la materia inorgánica (potasio y calcio) presente, así como los grupos oxigenados asociados a ésta, eliminando el efecto catalítico de estos metales, y el beneficio añadido de una mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales. Los valores de conversión obtenidos con el carbón activo SC-G son muy similares a los publicados por Illán-Gómez et al.<sup>9</sup> para sus carbones activos impregnados con potasio. Aunque con los carbones preparados en esta Tesis la etapa adicional de impregnación del soporte carbonoso, con el catalizador, no sería necesario ya que las sales las tiene el propio residuo, de manera natural.

La evolución de los gases durante la reacción de reducción del NO varía para los diferentes carbones activos. La Figura 7.2 muestra los productos de reacción, para una concentración de 200 ppm de NO, un  $W/F_{NO}$  de 2.94 g-s/ $\mu$ mol y una temperatura de 500 °C, usando el carbón activo SC-G como catalizador. Inicialmente la conversión es mayor debido a que todos los centros activos están disponibles para la reacción, hasta llegar a un estado estacionario donde la conversión es, prácticamente constante, de 88%. Los productos de reacción son N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> únicamente, obtenidos en cantidades prácticamente equimolares, correspondiéndose con la mitad del NO reaccionado. Algunos autores sugieren que la presencia de potasio favorece la distribución de productos hacia CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub><sup>4</sup>, como se observa en la figura.



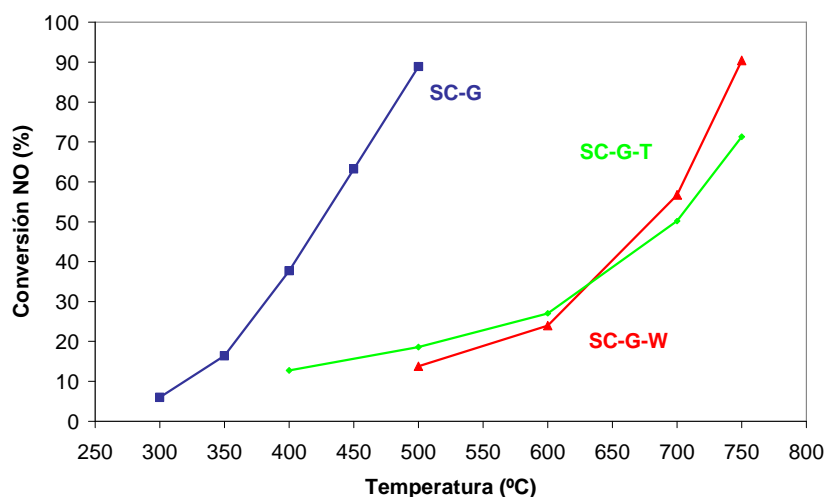


Figura 7.1. Conversión de NO frente a la T<sup>a</sup>, para 200 ppm NO, W/F<sub>NO</sub> = 2.94 g-s/ $\mu$ mol y diferentes carbones activos de cáscara de cítrico.

Cuando el experimento se lleva a cabo a temperaturas más bajas y como consecuencia de esto, se obtienen menores conversiones de NO (Figura 7.1). Se observa que el balance al oxígeno y al nitrógeno no cierra, como en el caso del experimento de la Figura 7.2, lo que indica que una cantidad apreciable de N y O queda retenido en la superficie del carbón a estos niveles bajos de conversión, como más adelante se verá en los análisis de XPS.

Con posterioridad a la reacción con NO se realizó una DTP al catalizador SC-G, observándose una mayor desorción de CO y CO<sub>2</sub> que cuando se realizó el ensayo de DTP con el catalizador fresco, sin haber reaccionado con NO. Este hecho que justifica el balance de N y O obtenido indica, a su vez, que durante la reacción con NO, sobre todo a bajas temperaturas se forman grupos oxigenados superficiales estables, que salen a temperaturas superiores, durante la DTP.

Para el carbón activo SC-G-T se obtienen unos resultados bastante similares, los productos de reacción son  $N_2$  y  $CO_2$ , aunque empiezan a aparecer a temperaturas más altas. La desorción de estos productos no comienza hasta conversiones relativamente altas (superiores al 30%), por lo que el balance total de nitrógeno y oxígeno también es deficitario.

El carbón activo SC-G-W muestra unas curvas ligeramente diferentes. La desorción de los grupos nitrogenados y oxigenados está bastante limitada, solamente apreciable por una pequeña desorción de CO a la mayor temperatura analizada, lo que sugiere que la presencia de la materia inorgánica (potasio principalmente) favorece la desorción de los grupos superficiales generados durante la reacción y su selectividad hacia  $CO_2$ , como ocurre con los otros catalizadores.

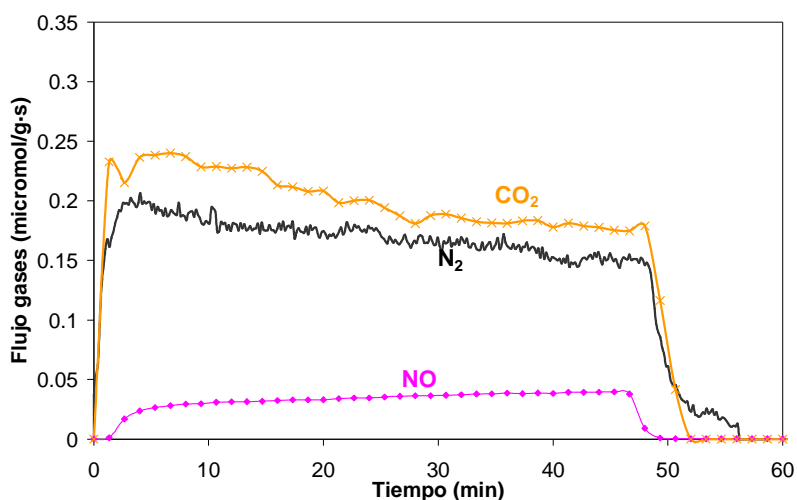


Figura 7.2. Evolución de los gases a la salida del reactor con 200 ppm NO,  $W/F_{NO} = 2.94 \text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , para el SC-G.

### 7.3.1 Influencia del gas reductor

Como ya se ha dicho en esta memoria de Tesis Doctoral, los materiales carbonosos pueden usarse, por sí mismos, como agentes reductores de NO, bajo unas condiciones adecuadas de operación. Sin embargo, ciertos gases, como  $\text{NH}_3$ , CO,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , e  $\text{H}_2$  pueden actuar como agentes reductores de NO en sistemas heterogéneos, en los cuales el carbón actúa como catalizador. En esta Tesis se ha analizado la influencia del CO y del  $\text{C}_3\text{H}_6$  como agente reductor.

El efecto de la presencia de CO sobre la reducción de NO sobre materiales carbonosos ha sido estudiada por diferentes autores. Entre ellos, destacan los estudios de Furusawa et al.<sup>15</sup> y Aarna et al.<sup>16</sup> que asocian el aumento de la reducción de NO, a una reacción directa del NO con el CO catalizada por la superficie del carbón; los trabajos de Chan et al.<sup>17</sup> que relacionan el aumento de la actividad, con la reacción indirecta del CO con un oxígeno quimisorbido, producido por el NO en la superficie del carbón y el de López y Calo<sup>18</sup>, que está basado en el trabajo de Teng et al.<sup>19</sup>, que sugieren que el CO cataliza la reducción de NO debido a la creación de complejos superficiales lábiles y a la mejora en la desorción de grupos oxigenados formados durante la reacción. Proponen que la mejora, en presencia de CO, se produce cuando controla la desorción de los grupos oxigenados superficiales.

La Figura 7.3 muestra las conversiones de NO frente a la temperatura, obtenidas para el carbón activo SC-G, usando 200 ppm NO en ausencia de CO y con un 0.5 y un 2 %v de CO, respectivamente. Los resultados muestran un aumento de las conversiones en la reducción del NO en presencia de CO, llegándose a conversiones superiores al 70% a 400 °C. Se ha realizado un análisis cinético inicial de estos datos, considerándose que la velocidad de reacción sigue una ecuación potencial, en función de las presiones parciales de NO y CO. Obteniéndose que el orden aparente de reacción, para la reducción de NO en presencia de CO, tiene un valor de 0.25 con respecto al CO. Johnsson et al.<sup>20</sup> obtuvieron órdenes de reacción entre 0.38 y 0.53 para concentraciones de CO del orden del usado en este trabajo. La energía de activación aparente

presenta un valor de 67 kJ/mol, que se encuentra dentro de los valores obtenidos por diferentes autores 56-132 kJ/mol,<sup>21</sup> entre los más recientes, en el trabajo de López y Calo aportan un valor de 78 kJ/mol para la reacción del NO con CO, para carbones impregnados con potasio.<sup>18</sup>

Para analizar más a fondo el efecto del CO se realizó una adición secuencial de los gases de reacción. La Figura 7.4 muestra la evolución de los gases de reacción usando 200 ppm NO y 2%v CO, con un tiempo espacial de  $W/F_{NO} = 2.94$  g-s/ $\mu$ mol y una temperatura de reacción de 400 °C, para el carbón activo SC-G. Inicialmente se introdujo sólo NO, seguido del CO, en forma de mezcla NO+CO, a continuación se retiró el CO de la corriente y finalmente el NO. La primera parte de la curva muestra la reducción directa del NO con el carbón, obteniéndose como productos de reacción el N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, aunque en cantidades que no son suficientes para cerrar el balance de nitrógeno y oxígeno.

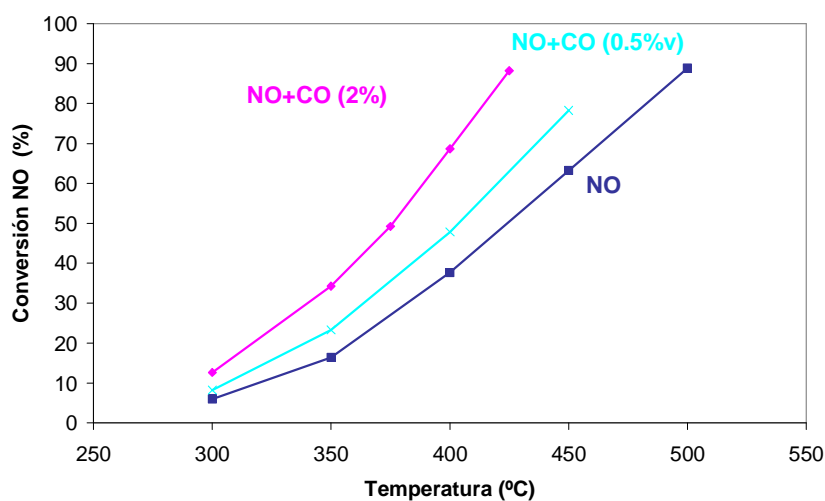


Figura 7.3 Conversión de NO frente a la T<sup>a</sup> con 200 ppm NO,  $W/F_{NO} = 2.94$  g-s/ $\mu$ mol, en ausencia y presencia de un 0.5 y 2 %v de CO, para el carbón activo SC-G.

Al introducir el CO en el sistema reaccionante se produce un aumento de la conversión de NO favoreciendo la desorción de los grupos superficiales nitrogenados y oxigenados, en cantidades incluso ligeramente superiores a la estequiométrica. La producción de CO<sub>2</sub> es superior a la esperada según el balance teórico de oxígeno, para comprobar este aspecto se realizó un blanco con CO con este catalizador. El ensayo mostró una pequeña producción de CO<sub>2</sub> con este catalizador, obteniéndose cantidades mayores de este compuesto al aumentar la temperatura de reacción, lo que justifica el descuadre calculado en el balance.

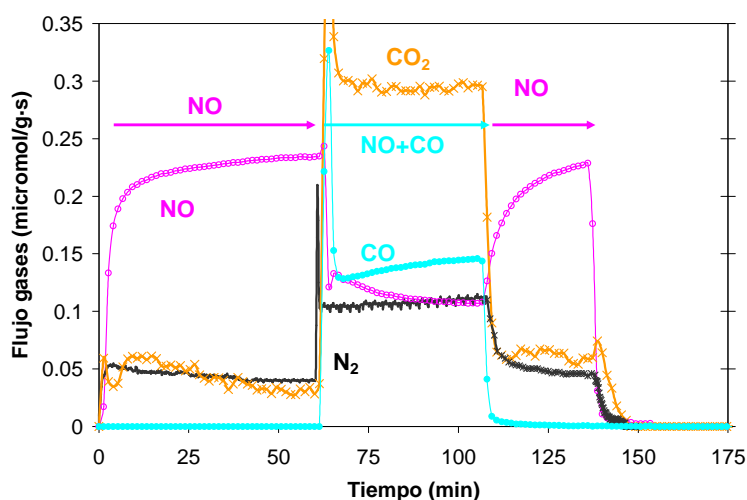
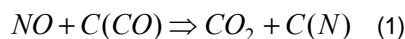


Figura 7.4 Evolución de los gases a la salida del reactor con 200 ppm NO y 2%v CO,  $W/F_{NO} = 2.94$  g·s/ $\mu$ mol y 400 °C, para el carbón activo SC-G.

Cuando se retira el CO, el sistema vuelve, de forma gradual, a la conversión inicial que presenta en ausencia de CO. La lenta evolución hasta alcanzar el estado estacionario, en este tercer periodo, puede estar relacionada con la creación, por el CO, de complejos oxigenados superficiales, por adsorción del CO, relativamente estables, que reaccionen con el NO. El consumo paulatino de estos grupos justificaría el lento decaimiento de la actividad del carbón

hasta alcanzar el valor inicial de conversión. Esto puede resumirse de acuerdo con la reacción propuesta por Teng et al.:<sup>19</sup>



La presencia de propileno se analizó variando la concentración de este gas entre 1000 y 2000 ppm para una concentración fija de NO, a la entrada del reactor, de 200 ppm, y un  $W/F_{NO} = 2.94$  g-s/ $\mu$ mol, en un intervalo de temperaturas entre 300-400 °C, para el carbón activo SC-G. La adición de propileno no mejoró la capacidad de reducción de NO, en las condiciones estudiadas. El comportamiento del catalizador con el CO y el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> es bastante diferente, lo que puede explicarse en base a los resultados de Williams et al.,<sup>22</sup> que estudiaron la reducción del NO con diferentes gases reductores sobre un catalizador de rodio impregnado con sodio. La diferente interacción del catalizador, con el CO y el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, la relacionaron con que el metal alcalino es un metal electropositivo y puede, por tanto, disminuir la fuerza de quimisorción de adsorbatos electro-donadores, como es el propileno. En cambio, fortalece la quimisorción de aceptores de electrones, como son el CO y el NO. Estos autores observaron que el metal alcalino aumentaba el porcentaje de recubrimiento de especies oxigenadas en el estado estacionario y experimentaba una fuerte inhibición de la adsorción de propileno. Lo que implica, en nuestro caso, que tanto el monóxido de carbono, como el propileno deben estar adsorbidos para que actúen como agente reductor y que la adsorción de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se ve desfavorecida en presencia de potasio.

### 7.3.2 Influencia de la presencia de oxígeno

La influencia del oxígeno en la mezcla gaseosa (3%) ha sido analizada para la mezcla NO (200 ppm)-CO (1%) a diferentes temperaturas (entre 300-400 °C) y tiempos espaciales,  $W/F_{NO}$ , entre 2.94-11.53 g-s/ $\mu$ mol, sobre el carbón activo SC-G. El oxígeno mejora la reducción de NO debido a la formación de complejos superficiales oxigenados, que actúan como intermediarios en la

reducción del NO, aunque Suzuki et al.<sup>23</sup> sugieren que también favorece la eliminación de los complejos nitrogenados formados, que son incluso más estables que los oxigenados. A temperaturas por encima de 350 °C se produce una combustión significativa del carbón en detrimento de la reducción del NO, ya que la materia inorgánica (K y Ca) tiene un fuerte efecto catalítico de la gasificación-combustión del carbón, como se adelantó en el capítulo 3. Por ello, se han variado los tiempos de contacto (tiempos espaciales) a 300 °C, para estudiar cómo afecta la presencia del oxígeno. La Figura 7.5 muestra las conversiones de NO en función del tiempo de reacción (TOS, time on stream), con 200 ppm NO, 1 % de CO y 3% O<sub>2</sub>, y diferentes tiempos espaciales. Al aumentar el tiempo de contacto se consigue un aumento de la reducción de NO, alcanzándose el estado estacionario en torno a las 4 h de reacción. Como se observa en la figura, este carbón activo puede alcanzar conversiones de NO mayores al 40%. Los productos de reacción son N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

El burn-off debido a la gasificación del catalizador es inferior al 25% bajo estas condiciones de operación. Aunque hay que destacar que la procedencia biomásica del precursor, como es la cáscara de cítrico, hace que la combustión de este catalizador tenga una contribución neta nula de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Análogamente se realizó un análisis de la reducción del NO en presencia de CO y O<sub>2</sub> usando como posible catalizador las cenizas obtenidas por gasificación total del carbón. Estas cenizas estaban formadas principalmente por potasio y calcio. Las conversiones no son comparables a la del carbón activo SC-G, obteniendo una conversión del 90% en torno a los 600 °C. Lo que claramente indica que la materia carbonosa es necesaria para la regeneración del catalizador metálico, favoreciendo la reducción de NO a temperaturas menores.

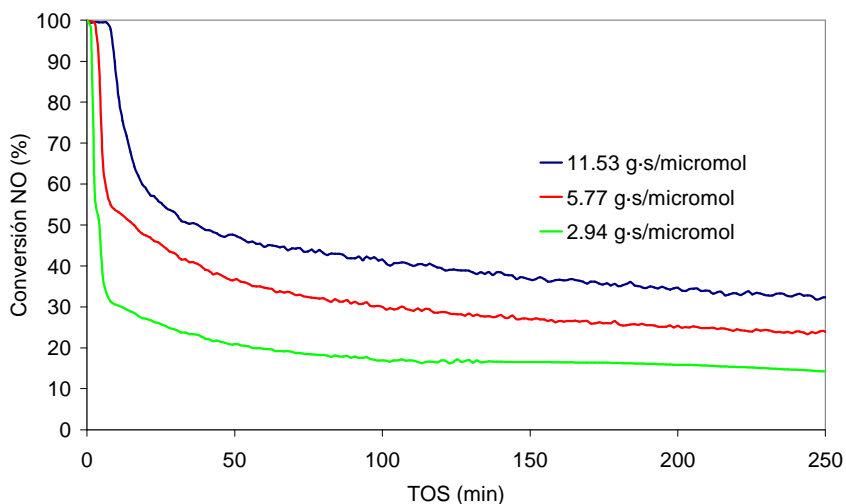


Figura 7.5 Conversión de NO frente al tiempo de reacción a 200 ppm NO, 1 % de CO y 3% O<sub>2</sub>, 300 °C, para el carbón activo SC-G.

### 7.3.3 Influencia de la presencia de SO<sub>2</sub>

Para estudiar la influencia del SO<sub>2</sub>, sobre la reducción de NO, primero se analizó la reducción de SO<sub>2</sub> con el carbón activo en presencia y ausencia de CO. La Figura 7.6 muestra la evolución de los gases de reacción para 1000 ppm SO<sub>2</sub> y 1%v CO, añadidos y retirados secuencialmente, a 375 °C, sobre el carbón activo SC-G como catalizador. Inicialmente, al introducir el SO<sub>2</sub> aparece una cantidad de CO<sub>2</sub> que desaparece con el tiempo, con respecto al SO<sub>2</sub> se observa que al principio desaparece una cantidad significativa hasta alcanzar el estado estacionario, donde se sigue eliminando una pequeña cantidad de este gas. Existen trabajos en los que se estudia la reducción directa del SO<sub>2</sub> con materiales carbonosos, como los de Humeres et al.<sup>24,25</sup>, estos autores sugieren que los productos principales de la reacción C+SO<sub>2</sub> son CO<sub>2</sub> y azufre, observando una importante inserción de azufre en la matriz carbonosa, y obteniendo como productos minoritarios o secundarios CO, COS y CS<sub>2</sub>. Para el estudio que se ha realizado con el



presente carbón, el único producto de reacción ha sido  $\text{CO}_2$ , probablemente como consecuencia de la reducción del  $\text{SO}_2$ .

Al introducir el CO (mezcla  $\text{SO}_2+\text{CO}$ ), aumenta ligeramente la conversión de  $\text{SO}_2$  y las cantidades de  $\text{CO}_2$  producidas, apareciendo una cantidad pequeña de COS. Liu et al.<sup>26</sup> proponen que la formación de COS en presencia de CO es debida a la reacción entre el CO y el azufre superficial reducido. Es posible que el  $\text{SO}_2$  reducido, sobre todo al principio de la reacción, interaccione con el CO dando lugar a COS, y liberando los centros activos para la reducción de  $\text{SO}_2$ . La desorción de  $\text{CO}_2$  en esta reacción está asociada tanto a la reducción de  $\text{SO}_2$ , como a la propia reacción del CO con el carbón. Teniendo en cuenta esto, las cantidades de  $\text{SO}_2$  reducidas coinciden estequiométricamente con el  $\text{CO}_2$  producido.

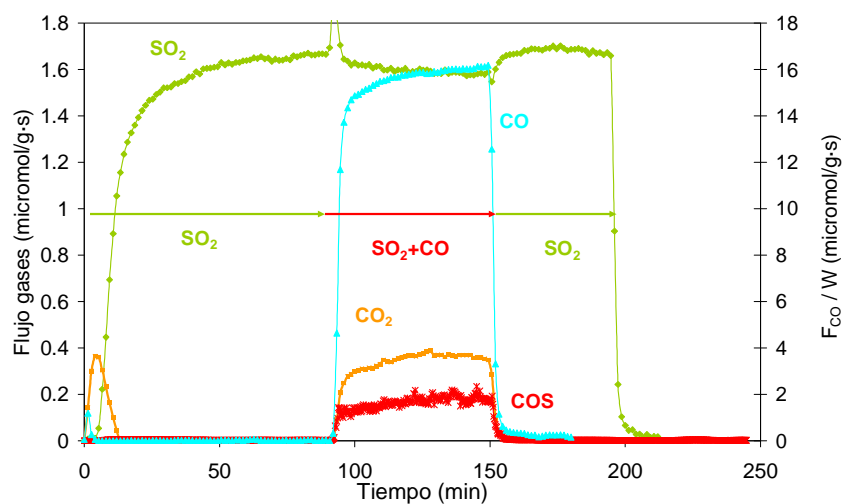


Figura 7.6. Evolución de los gases a la salida del reactor para 1000 ppm  $\text{SO}_2$  y 1%v CO, 375 °C, para el SC-

G.

Cuando se elimina el CO de la corriente gaseosa, el sistema vuelve a su estado inicial (sólo con SO<sub>2</sub>). Se ha realizado un balance total al azufre, encontrando que éste no cierra. Parece, a priori, que el azufre debe quedar químicamente enlazado a la superficie del carbón, como será posteriormente confirmado con los análisis de XPS.

La influencia de SO<sub>2</sub> sobre la reducción de NO ha sido también analizada. La Figura 7.7 muestra la evolución de los gases de reacción, cuando se parte de 200 ppm NO y 1000 ppm SO<sub>2</sub>, un tiempo espacial, W/F<sub>NO</sub>, de 2.94 g-s/μmol, y una temperatura de 375 °C, para el carbón activo SC-G. Cuando los gases se alimentan al reactor secuencialmente, la adición de SO<sub>2</sub> produce la inhibición parcial del catalizador para la reducción del NO, obteniendo un importante pico de CO<sub>2</sub>, como el observado en la Figura 7.7, y que probablemente se debe a la reducción de SO<sub>2</sub>.

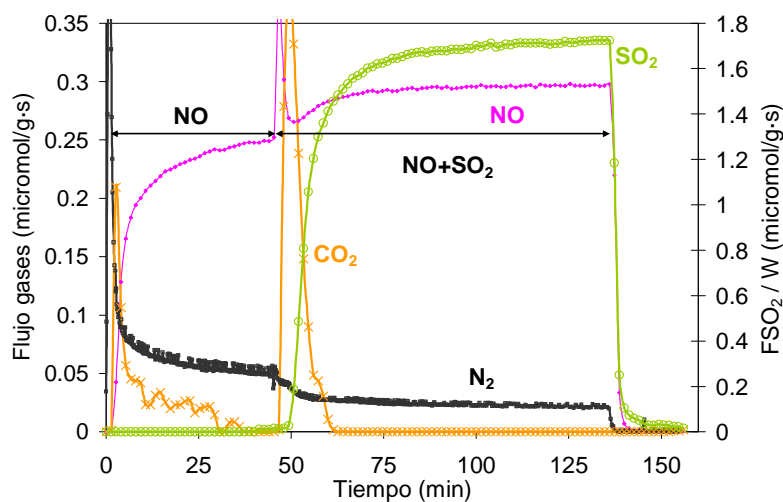


Figura 7.7. Evolución de los gases a la salida del reactor para 200 ppm NO y 1000 ppm SO<sub>2</sub>, W/F<sub>NO</sub> = 2.94 g-s/μmol y 375 °C, para el SC-G.

Tras la reacción se procedió a realizar una DTP en atmósfera de Helio para cuantificar la desorción de NO y/o SO<sub>2</sub>, que en su caso hubiese quedado en la superficie, observándose sólo una cantidad muy pequeña de SO<sub>2</sub> que se desorbe aproximadamente a los 500 °C.

El aumento de la concentración de SO<sub>2</sub> a 2000 ppm, provoca una reducción de la conversión de NO mucho más drástica, desde el 40% hasta menos del 5%, Figura 7.8. Esta desactivación del catalizador, debido al efecto inhibitor del SO<sub>2</sub> es muy estable, ya que a pesar de haber eliminado el SO<sub>2</sub> de la corriente, no se recupera el 40% inicial.

Como en el experimento anterior se observó una pequeña cantidad de SO<sub>2</sub> desorbida durante la DTP. Se intentó una regeneración del catalizador mediante un tratamiento térmico a la misma temperatura de desorción, 500 °C, no observándose posteriormente alguna modificación en la conversión de NO (menor del 5%). Por tanto, la desactivación causada por el SO<sub>2</sub> parece irreversible. En relación con estos resultados, Bueno-López y García-García<sup>27</sup> analizaron la influencia de SO<sub>2</sub> sobre la reducción de NO sobre pellets de carbón activo impregnados con potasio, observando un fuerte efecto inhibitor del SO<sub>2</sub> para la reducción de NO, que asociaron a la captura de SO<sub>2</sub> sobre el catalizador mediante la formación de compuestos S-K de alta estabilidad. Mediante el análisis de FTIR propusieron la formación de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

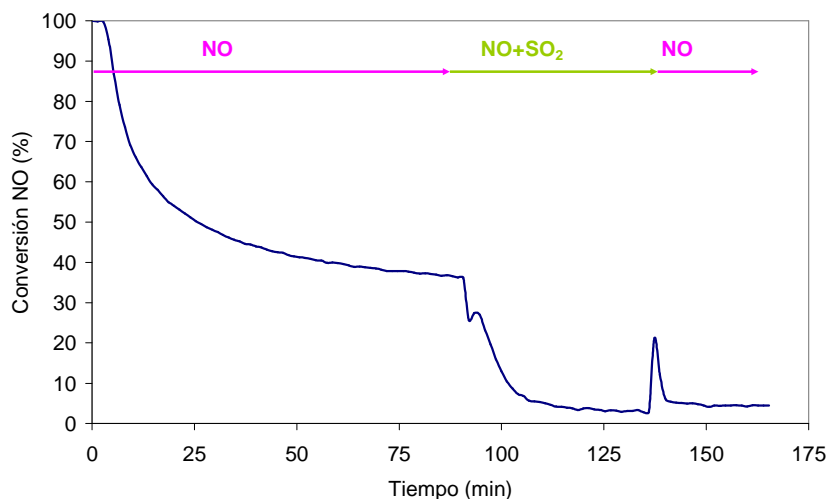


Figura 7.8 Conversión de NO frente al tiempo de reacción con 200 ppm NO, 2000 ppm de SO<sub>2</sub>, 400 °C, para el carbón activo SC-G.

Finalmente se analizó la eliminación simultánea de NO y SO<sub>2</sub> en presencia de CO. La Figura 7.9 muestra la evolución de los gases de reacción durante un experimento en el que se ha alimentado secuencialmente NO (200 ppm)-CO (1%v)-SO<sub>2</sub> (1000 ppm), a 375 °C, para el carbón activo SC-G. Los dos primeros tramos de la curva corresponden, respectivamente, a la reducción directa de NO y a la reducción en presencia de CO, que ya ha sido comentada. Al introducir el SO<sub>2</sub>, se produce una mejora importante de la reducción del NO a N<sub>2</sub>, mientras que el SO<sub>2</sub> es reducido en gran medida, aunque a H<sub>2</sub>S y COS. Una vez alcanzado el estado pseudo-estacionario se consiguen unos valores de conversión de NO del 15%, y del 25% para el SO<sub>2</sub>.

A pesar de que durante un tiempo elevado se consigue la eliminación simultánea de NO y SO<sub>2</sub>, los productos de reacción obtenidos (COS y H<sub>2</sub>S) hacen que estos resultados no sean satisfactorios. Ya que el COS es incluso más tóxico que el SO<sub>2</sub> y hay que minimizar su formación. Otro aspecto a destacar es la formación de H<sub>2</sub>S. En principio, se pensó que el azufre reducido

reaccionaba con el hidrógeno del carbón para dar el sulfuro de hidrógeno. Para comprobar esta hipótesis se hicieron los correspondientes análisis elementales de las muestras antes y después de reaccionar, pero no se obtuvieron diferencias concluyentes. De todos modos, esa reacción tendría que producirse en ausencia de CO, lo que en principio excluye esta hipótesis.

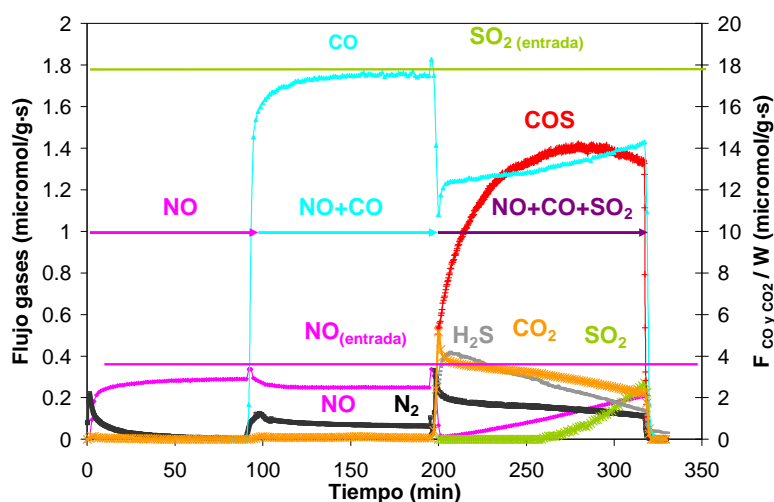
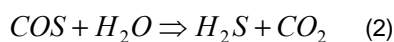


Figura 7.9 Evolución de los gases a la salida del reactor para 200 ppm NO, 1%v CO y 1000 ppm SO<sub>2</sub>,

$W/F_{NO} = 2.94 \text{ g-s}/\mu\text{mol}$  y  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ , para el SC-G.

Otra posible explicación se puede encontrar en la siguiente reacción:<sup>26</sup>



Donde el sulfuro de hidrógeno se forma a partir de COS en presencia de agua. El análisis de la botella de SO<sub>2</sub> (suministrada por Linde) indicó la presencia de H<sub>2</sub>O (300 ppm) que podría justificar estos resultados. Aunque no se descartan otras hipótesis. Ese mismo trabajo recoge que el agua en concentraciones más altas favorecería la formación de H<sub>2</sub>S frente a COS, que es menos

perjudicial y más fácil de eliminar mediante su oxidación a azufre elemental, de cara a una posible aplicación.

#### **7.3.4 Análisis de la química superficial**

Los catalizadores utilizados en distintas reacciones, con diferentes mezclas gaseosas se han analizado por XPS, estos análisis junto con el del catalizador fresco se presentan en la Tabla 7.1.

Los resultados muestran un aumento en las cantidades superficiales de nitrógeno para los catalizadores tras la reducción directa con NO, y en presencia de propileno (que como se ha comentado no mejora la conversión en la reacción). En ambos casos el pico del nitrógeno puede deconvolucionarse principalmente como dos. El primero a 398.3 eV, correspondiente a complejos piridínicos, y el segundo a 400.2 eV asociado a complejos de tipo pirrólicos o ciano.<sup>23,28</sup> Estos compuestos, del tipo C-N, confirman la formación de grupos nitrogenados superficiales durante la reducción de NO, que pueden justificar el descuadre en el balance del nitrógeno.

La presencia de CO favorece la actividad del catalizador y la desorción de estos grupos superficiales nitrogenados, tanto en presencia como en ausencia de SO<sub>2</sub>. Sin embargo, la adición de SO<sub>2</sub> para la mezcla NO-SO<sub>2</sub> directamente inhibe al catalizador para la reducción del NO.

En todos los análisis realizados al catalizador después de reacción en la que el SO<sub>2</sub> estaba presente en los gases de entrada se observa la incorporación de una gran cantidad de azufre a la muestra. La Figura 7.10 muestra el espectro del azufre para los diferentes carbones que han trabajado en atmósferas de SO<sub>2</sub>. La deconvolución de estos picos ha sido realizada teniendo en cuenta los parámetros expuestos en capítulos anteriores.

Tabla 7.1. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS para los carbones activos bajo diferentes condiciones experimentales. Las concentraciones usadas son 200 ppm NO, 1%v CO, 2000 ppm SO<sub>2</sub> y 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

	<b>C<sub>1s</sub></b> (%)	<b>N<sub>1s</sub></b> (%)	<b>O<sub>1s</sub></b> (%)	<b>Mg<sub>2s</sub></b> (%)	<b>Si<sub>2p</sub></b> (%)	<b>P<sub>2p</sub></b> (%)	<b>S<sub>2p</sub></b> (%)	<b>K<sub>2p</sub></b> (%)	<b>Ca<sub>2p</sub></b> (%)
<b>SC-G</b>	60.8	0.7	20	-	-	5.3	-	10.7	2.5
<b>SC-G-T</b>	53.2	0.4	22.4	-	-	4.4	-	16.5	3.1
<b>SC-G:NO(300-600°C)</b>	59.25	1.38	22.00	0.97	-	1.83	-	10.36	4.21
<b>SC-G:NO+CO(300-500°C)</b>	37.17	0.50	28.01	1.57	-	6.61	-	16.45	9.70
<b>SC-G:NO+SO<sub>2</sub>(300-500°C)</b>	37.96	0.53	24.98	0.51	0.66	2.78	10.39	20.30	1.88
<b>SC-G:SO<sub>2</sub>+CO(300-500°C)</b>	44.25	0.55	24.22	1.19	1.03	0.57	9.79	15.29	3.11
<b>SC-G:NO+CO+SO<sub>2</sub>(375°C)</b>	26.86	0.53	31.00	1.08	1.46	1.08	8.12	25.12	4.76
<b>SC-G: NO+ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(300-500°C)</b>	61.07	1.46	22.62	0.57	0.43	1.72	-	8.36	3.77

En el espectro aparecen cuatro especies diferentes de azufre. A bajas energías de ligadura se encuentran las especies reducidas de azufre, minoritarias para estos carbones (a diferencia de los resultados de Humeres et al.<sup>25</sup>), que pueden deconvolucionarse como dos picos a 161 eV y 163.5 eV, asociados a sulfuros C(S) y tioles (-SH).<sup>29</sup> En cambio, la contribución mayoritaria de azufre se encuentra a altas energías de ligadura, que puede asociarse a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, a 169.9 y 168.5 eV,<sup>30</sup> respectivamente. La presencia de estos grupos está en concordancia con los resultados presentados por Bueno-López y García-García<sup>27</sup> obtenidos por FTIR.

Parece, por tanto, que la desactivación del catalizador se produce debido a la formación de sulfatos potásicos de alta estabilidad.

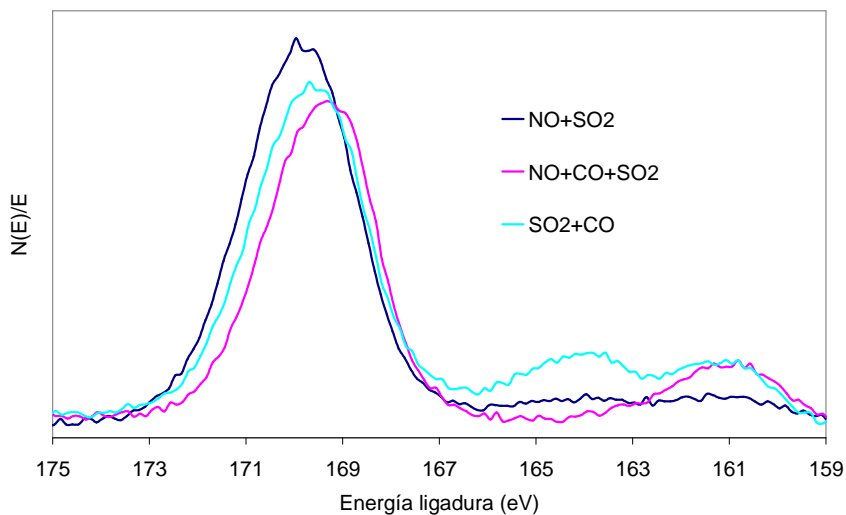


Figura 7.10 Espectro XPS de S 2p para el carbón SC-G sometido a diferentes condiciones experimentales. Las concentraciones usadas son 200 ppm NO, 1%v CO, 2000 ppm SO<sub>2</sub>.

### 7.3.5 Modelo cinético

Después de verificar que los efectos de dispersión axial en el reactor son despreciables, se evaluó de forma teórica la ausencia de limitaciones difusionales, externas e internas, en las partículas de catalizador. La existencia o no de problemas de difusión en la película externa se evaluó empleando el número de Damköler,  $Da$ , y el factor de eficacia externo,  $\eta_{ext}$ . Los valores de  $Da$  y de  $\eta_{ex}$  fueron 0.002 y 0.998, respectivamente.

La ausencia de limitaciones difusionales en los poros del catalizador se evaluó empleando el factor de eficacia interno,  $\eta_{int}$ , que es función del modulo de Thiele,  $\Phi$ . Se obtuvo un valor de 0.25, para el módulo de Thiele y de 0.996 para el factor de eficacia interno. Por tanto, se puede concluir que los problemas de transferencia de materia, tanto internos como externos, son despreciables.



La interpretación de los datos experimentales se realizó considerando el reactor como reactor integral de flujo pistón, cuya ecuación de balance se integró de forma numérica para calcular la conversión de NO.

$$\frac{dX_{NO}}{d\left(\frac{W}{F_{NO}}\right)} = r_{NO} \quad (3)$$

Donde  $r_{NO}$  representa la velocidad de conversión de NO, que deriva del modelo supuesto,  $X_{NO}$  es la conversión de NO y  $W/F_{NO}$  es el tiempo espacial. Además con objeto de simplificar los modelos se asumieron las siguientes suposiciones:

- Distribución homogénea de los sitios activos sobre la superficie del carbón (catalizador).
- El catalizador opera en estado estacionario.
- Las limitaciones difusionales se consideran despreciables, como se ha comprobado.
- Los cambios de temperatura y presión en el reactor se pueden despreciar.

Se han ensayado varios mecanismos posibles, propuestos en la bibliografía, para la reacción de reducción de NO. A partir de estos mecanismos se han obtenido las expresiones cinéticas que se han usado para resolver la ecuación anterior para los datos experimentales.

#### Mecanismo Chambrian:

Este mecanismo está basado en el trabajo realizado por el grupo de Tomita<sup>33,34</sup> sobre la reducción de NO. Tras confirmar la presencia de grupos nitrogenados superficiales formados, como consecuencia de la reacción de reducción de NO, con un catalizador carbonoso. Esto mismo ha sido observado en esta Tesis, como muestran los resultados obtenidos por XPS para los carbones, después de reaccionar con NO. Estos autores sugieren que el mecanismo de reducción transcurre a través de una primera etapa de quimisorción disociativa de NO en dos

centros activos próximos (4), que reaccionan con una segunda molécula de NO en fase gas (5), para obtener N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y la regeneración de los centros activos iniciales:

- *Quimisorción disociativa de NO.*



- *Reacción superficial de formación de N<sub>2</sub>.*



El balance de sitios que participan en la reacción se puede expresar como:

$$C_t = C_f + C_{C(O)} + C_{C(N)} \quad (6)$$

donde C<sub>t</sub> corresponde a la concentración de sitios "C" totales, C<sub>f</sub> a la concentración de sitios libres, C<sub>C(O)</sub> a la concentración de sitios ocupados por un oxígeno quimisorbido y C<sub>C(N)</sub> a la concentración de sitios ocupados por un nitrógeno quimisorbido. Adimensionalizando, dividiendo por el número total de sitios:

$$1 = \theta_{Cf} + \theta_{C(O)} + \theta_{C(N)} \quad (7)$$

donde  $\theta_{Cf}$ ,  $\theta_{C(O)}$  y  $\theta_{C(N)}$  son las fracciones de sitios libres y ocupadas por un oxígeno y un nitrógeno quimisorbido, respectivamente.

De las consideraciones de quasi-equilibrio para la adsorción de NO y considerando que la fracción de sitios ocupados por oxígeno y nitrógeno son iguales  $\theta_{C(O)} = \theta_{C(N)}$ , se obtiene:

$$C_{C(O)} \cdot C_{C(N)} = K_{ads} \cdot C_f^2 \cdot C_{NO} \quad (8)$$

$$C_t \cdot \theta_{C(O)} \cdot C_t \cdot \theta_{C(N)} = K_{ads} \cdot C_t^2 \cdot \theta_{Cf}^2 \cdot C_{NO} \quad (9)$$

$$\theta_{C(O)} = \theta_{C(N)} = \sqrt{K_{ads} \cdot \theta_{Cf}^2 \cdot C_{NO}} \quad (10)$$

con esto, la fracción de sitios libres es igual a:

$$\theta_{Cf} = 1 - 2 \cdot K_{ads}^{1/2} \cdot \theta_{Cf} \cdot C_{NO}^{1/2} \Rightarrow \theta_{Cf} = \frac{1}{1 + 2 \cdot K_{ads}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2}} \quad (11)$$

La velocidad de reacción de NO se puede definir como:

$$-r_{NO} = k_r \cdot C_{C(O)} \cdot C_{C(N)} \cdot C_{NO} = \frac{k_r \cdot C_t^2 \cdot K_{ads} \cdot C_{NO}}{\left(1 + 2 \cdot K_{ads}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2}\right)^2} = \frac{k_r'' \cdot K_{ads} \cdot C_{NO}}{\left(1 + 2 \cdot K_{ads}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2}\right)^2} \quad (12)$$

donde  $k_r'' = k_r \cdot C_t^2$ .

Se ha considerado que la dependencia de las constantes de velocidad y equilibrio con la temperatura se puede describir por las ecuaciones de Arrhenius y Van 't Hoff, respectivamente.

$$k_{ri} = k_{rio} \exp\left(\frac{-E_{ari}}{RT}\right) \quad (13)$$

$$K_{adsi} = K_{adsio} \exp\left(\frac{-\Delta H_{adsi}}{RT}\right) \quad (14)$$

Donde  $K_{adsio}$  y  $k_{rio}$  son los factores preexponenciales,  $\Delta H_{adsi}$  es la entalpía de adsorción de NO y  $E_a$  la energía de activación de la reacción (5).

Los cálculos cinéticos se han llevado a cabo mediante el programa de cálculo Matlab 7.0, usando un Runge-Kutta de 4º orden para la integración numérica, junto con una rutina de optimización Levenberg-Marquart, basada en un algoritmo matemático no-lineal de mínimos cuadrados, minimizando la función objetivo:

$$F.O. = \sum_i \left(X_i^{exp} - X_i^{cal}\right)^2 \quad (15)$$

Donde  $X_i^{exp}$  es el valor de la conversión obtenida de forma experimental y  $X_i^{cal}$  los obtenidos mediante la optimización numérica.

Los parámetros obtenidos con el modelo se representan en la Tabla 7.2, en la columna primera. Con este modelo se ha obtenido un residual bajo, F.O. $\approx$ 0.116. Los datos de energía de activación obtenidos con este modelo, para la reacción (5), son muy similares a los encontrados en bibliografía, y al valor obtenido al ajustar estos resultados suponiendo una reacción de pseudo-primer orden con respecto a la  $P_{NO}$  (70 kJ/mol).

En la Figura 7.11 se representan las conversiones simuladas mediante el modelo propuesto frente a la conversión experimental, como puede observarse el modelo reproduce bastante bien los resultados experimentales.

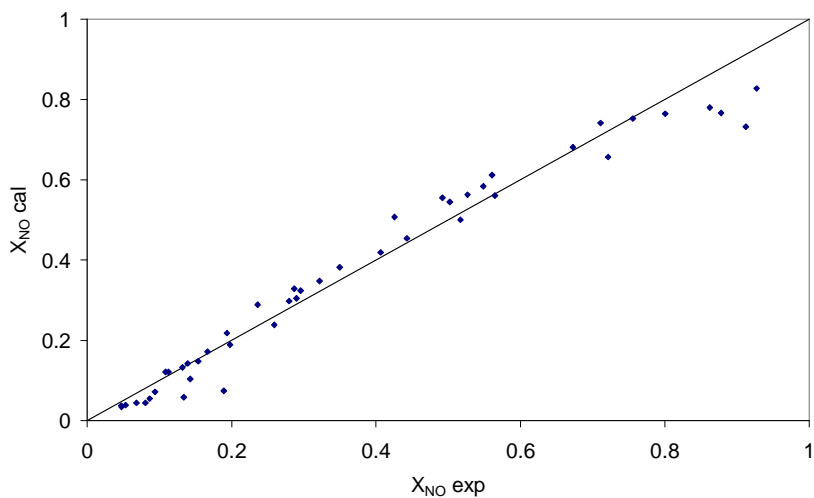
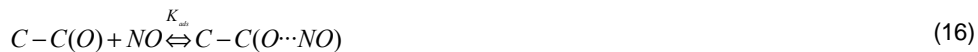


Figura 7.11. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo de Chambrion.

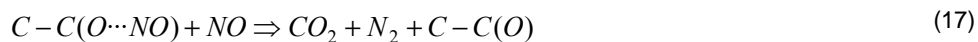
Mecanismo Smith:

Este mecanismo propuesto en 1959<sup>31</sup> sugiere que un NO es adsorbido en un centro activo compuesto por un complejo oxigenado formando una especie adsorbida de tipo nitro (ecuación 16), que reacciona con un NO en fase gas (ec. 17), produciendo un dímero, que descompone dando lugar a N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y la regeneración del centro activo inicial. Aunque no hay evidencias físicas de la presencia del dímero, otros autores como Teng y Suuberg<sup>19</sup> también proponen su formación. Por otro lado, Zhu et al.<sup>32</sup> sugieren, también, que el complejo oxigenado superficial es el centro activo donde se produce un intermediario de reacción de tipo nitro. Por lo que el mecanismo se puede plantear como:

- Adsorción de NO.



-Reacción superficial de formación del dímero y descomposición a N<sub>2</sub>.



En este caso el balance de centros activos que participan en la reacción se expresa como:

$$C_t = C_f + C_{C-C(O\cdots NO)} \quad (18)$$

donde C<sub>t</sub> corresponde a la concentración de sitios "C" totales, C<sub>f</sub> a la concentración de sitios libres, C<sub>C-C(O)</sub>; C<sub>C-C(O-NO)</sub> a la concentración de sitios ocupados por un NO quimisorbido.

Adimensionalizando:

$$1 = \theta_{C_f} + \theta_{C-C(O\cdots NO)} \quad (19)$$

donde  $\theta_{C_f}$  y  $\theta_{C-C(O\cdots NO)}$  son las fracciones de sitios libres y ocupados por un NO quimisorbido, respectivamente.

Considerando la condición de quasi-equilibrio para la adsorción de NO, se obtiene:

$$C_{C-C(O\cdots NO)} = K_{ads} \cdot C_f \cdot C_{NO} \quad (20)$$

$$C_t \cdot \theta_{C-C(O\cdots NO)} = K_{ads} \cdot C_t \cdot \theta_{Cf} \cdot C_{NO} \quad (21)$$

$$\theta_{C-C(O\cdots NO)} = K_{ads} \cdot \theta_{Cf} \cdot C_{NO} \quad (22)$$

con esto, la fracción de sitios libres es igual a:

$$\theta_{Cf} = 1 - K_{ads} \cdot \theta_{Cf} \cdot C_{NO} \Rightarrow \theta_{Cf} = \frac{1}{1 + K_{ads} \cdot C_{NO}} \quad (23)$$

La velocidad de reacción de NO se puede definir como:

$$-r_{NO} = k_r \cdot C_{C-C(O\cdots NO)} \cdot C_{NO} = \frac{k_r \cdot C_t \cdot K_{ads} \cdot C_{NO}^2}{1 + K_{ads} \cdot C_{NO}} = \frac{k_r' \cdot K_{ads} \cdot C_{NO}^2}{1 + K_{ads} \cdot C_{NO}} \quad (24)$$

donde  $k_r' = k_r \cdot C_t$ .

Los parámetros obtenidos con el modelo se representan en la segunda columna de la Tabla 7.2.

Con este modelo se obtiene un valor residual de la función objetivo un poco superior al anterior, F.O. ≈ 0.136. El valor de la energía de activación para la reacción (17) obtenido con este modelo es similar al del calculado con el modelo de Chambrion.

Al igual que con el modelo anterior, con éste se obtiene una buena simulación de los resultados experimentales como muestra la Figura 7.12, en la que se ha representado la conversión calculada frente a la experimental.

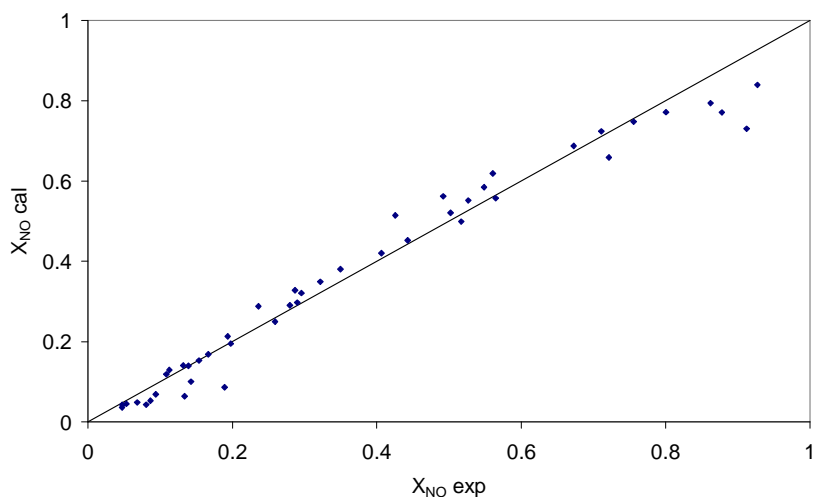


Figura 7.12. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo de Smith.

Mecanismo Zhu:

El mecanismo de Zhu et al.<sup>32</sup> combina el mecanismo de Smith y Chambrión. La adsorción se supone que se produce molecularmente y en quasi-equilibrio entre el NO adsorbido y el que está en fase gas. La reacción (26) engloba la formación del dímero (propuesta por el grupo de Suuberg<sup>19</sup>), debido a la reacción del NO adsorbido con otro NO en fase gas. El equilibrio de reacción (27) engloba la adsorción disociativa del NO sobre dos centros activos, que reaccionan con una molécula de NO en fase gas para obtener el N<sub>2</sub> (28), ambas propuestas por el grupo de Tomita.<sup>33,34</sup>

- Adsorción de NO.



- Reacción superficial del dímero.



- Reacción de disociación de NO.



- Reacción superficial del NO.



A partir de este mecanismo pueden obtenerse dos modelos cinéticos diferentes.

El primer modelo tiene en cuenta la interacción de un mecanismo en otro, de manera que el C(O) formado a través del equilibrio (27), puede reaccionar con una molécula de NO, tal y como representa la reacción (28) y/o unirse al NO mediante el equilibrio de adsorción recogido en (25).

El balance de sitios correspondiente a este modelo se representa con la siguiente ecuación:

$$C_t = C_f + C_{C-C(O\cdots NO)} + C_{C(O)} + C_{C(N)} \quad (29)$$

donde  $C_t$  corresponde a la concentración de sitios "C" totales,  $C_f$  a la concentración de sitios libres,  $C_{C-C(O\cdots NO)}$  a la concentración de sitios ocupados por un NO quimisorbido,  $C_{C(O)}$  y  $C_{C(N)}$ , la concentración de sitios ocupados por un oxígeno o un nitrógeno quimisorbido, respectivamente.

Adimensionalizando:

$$1 = \theta_{Cf} + \theta_{C-C(O\cdots NO)} + \theta_{C(O)} + \theta_{C(N)} \quad (30)$$

donde  $\theta_{Cf}$ ,  $\theta_{C-C(O\cdots NO)}$ ,  $\theta_{C(O)}$  y  $\theta_{C(N)}$  son las fracciones de sitios libres y ocupadas por un NO, un oxígeno y un nitrógeno quimisorbido, respectivamente.

Considerando que los equilibrios de adsorción de NO son rápidos, se obtiene, por un lado:



$$C_{C-C(O\cdots NO)} = K_{adsS} \cdot C_{C(O)} \cdot C_{NO} \quad (31)$$

ó

$$\theta_{C-C(O\cdots NO)} = K_{adsS} \cdot \theta_{C(O)} \cdot C_{NO} \quad (32)$$

Y por otro:

$$C_{C(O)} = \frac{K_{adsC} \cdot C_f^2 \cdot C_{NO}}{C_{C(N)}} \quad (33)$$

ó

$$\theta_{C(O)} = \theta_{C(N)} = \sqrt{K_{adsC} \cdot \theta_{Cf}^2 \cdot C_{NO}} \quad (34)$$

con esto, la fracción de sitios libres es igual a:

$$\theta_{Cf} = \frac{1}{1 + K_{adsC}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2} (2 + K_{adsS})} \quad (35)$$

La ecuación de la velocidad de reacción de NO se expresa como:

$$-r_{NO} = \frac{K_{adsS} \cdot k_{rS} \cdot K_{adsC} \cdot C_{NO}^{3/2}}{\left(1 + K_{adsC}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2} (2 + K_{adsS})\right)^2} + \frac{K_{adsC} \cdot k_{rC} \cdot C_{NO}^2}{\left(1 + K_{adsC}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2} (2 + K_{adsS})\right)^2} \quad (36)$$

Los parámetros obtenidos con el modelo se representan en la tercera columna de la Tabla 7.2. Con este modelo se obtiene un valor residual de la función objetivo menor, que los mecanismos de Smith y Chambrion considerados individualmente, F.O.≈0.086. Los valores de la energía de activación también son ligeramente diferentes si se comparan con los modelos independientes. Aunque la energía de activación de la reacción propuesta por Chambrion sigue resultando menor que la propuesta por Smith.

La Figura 7.13 muestra las conversiones calculadas con este modelo comparadas con las obtenidas experimentalmente, observándose una gran correlación entre ambas.

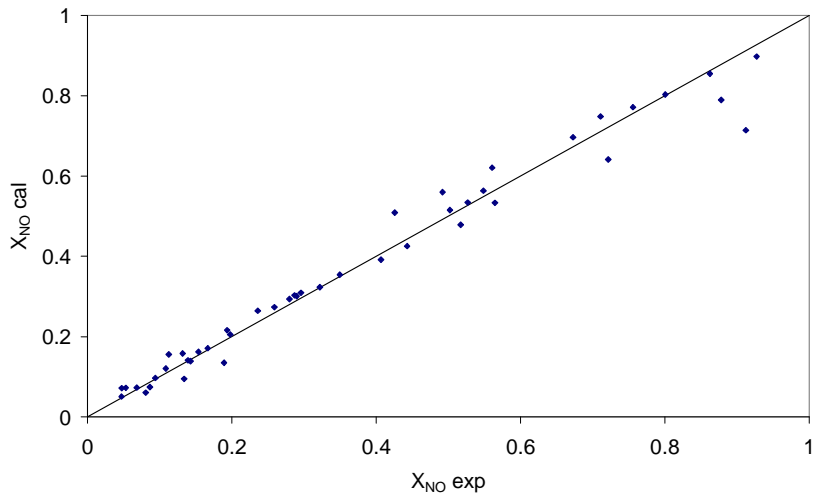


Figura 7.13. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo Zhu (I).

### Mecanismo Zhu II

La segunda opción consiste en considerar que la reacción del NO se produce independientemente en los centros activos C y C(O), de manera que el C(O) obtenido en el equilibrio (27), sólo puede reaccionar mediante (28), para diferenciarlo se le ha denominado C'(O).

Bajo las mismas consideraciones realizadas en ambos mecanismos (Smith y Chambrion), la velocidad global de la reacción de NO puede expresarse como la suma de las velocidades de las reacciones:

$$-r_{NO} = r_{(23)} + r_{(25)} = \frac{k_r'' \cdot K_{ads} \cdot C_{NO}}{\left(1 + 2 \cdot K_{ads}^{1/2} \cdot C_{NO}^{1/2}\right)^2} + \frac{k_r' \cdot K_{ads} \cdot C_{NO}^2}{1 + K_{ads} \cdot C_{NO}} \quad (37)$$

Los parámetros obtenidos con el modelo se representan en la última columna de la Tabla 7.2. Con este modelo se obtiene un residual de F.O.≈0.087, muy parecido al obtenido con el modelo de Zhu (I). En ambos casos, los datos de energía de activación obtenidos para la reacción (28) presentan datos muy similares a los encontrados en bibliografía, y al valor obtenido suponiendo una reacción de pseudo-primer orden (70 kJ/mol), lo que puede indicar, que la reacción transcurre principalmente a través de un mecanismo similar al propuesto por Chambrion.<sup>33</sup>

La calidad del ajuste puede observarse en la Figura 7.14, donde se comparan las conversiones experimentales y calculadas. Las conversiones obtenidas por el modelo se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales.

La Figura 7.15 representa la evolución de la conversión de NO frente al tiempo espacial, para 200 ppm de NO y temperaturas entre los 300 y 450 °C. Las líneas continuas representan las líneas simuladas obtenidas con el modelo Zhu (I) y los puntos los datos experimentales, reproduciéndose éstos bastante bien. Al aumentar el tiempo espacial se observa un significativo aumento en la conversión de NO.

Tabla 7.2. Parámetros estimados con los diferentes modelos propuestos.

	Smith	Chambrion	Zhu (I)		Zhu (II)	
			Smith	Chambrion	Smith	Chambrion
<b>K<sub>ads,o</sub> (atm<sup>-1</sup>)</b>	0.0598	0.42	0.07	0.99	2.57e-6	0.09
<b>ΔH<sub>ads</sub> (KJ/mol)</b>	-37	-28.9	-23.8	-29.9	-162.8	-21.9
<b>k<sub>r'0</sub> (mol/s-g)</b>	16345		31957		2099	
<b>k<sub>r''0</sub> (mol/s-g)</b>		718		2.27		546
<b>E<sub>a,r</sub> (KJ/mol)</b>	115	97	150	76	143	83

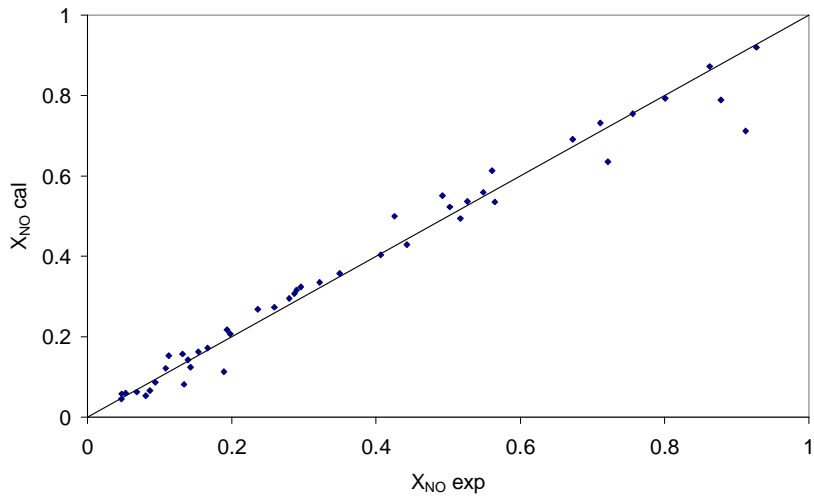


Figura 7.14. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo Zhu (II).

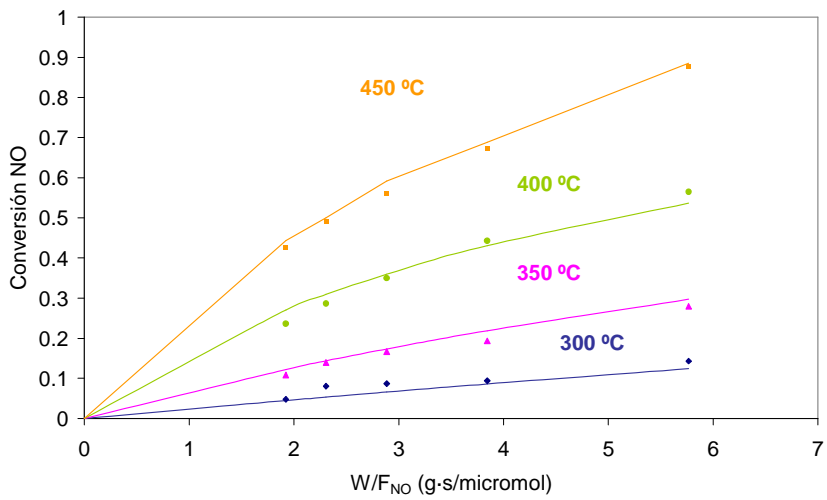


Figura 7.15. Evolución de la conversión de NO frente al tiempo espacial y diferentes temperaturas (200 ppm NO).

La Figura 7.16 muestra la evolución de la conversión de NO frente la presión parcial de NO, para un  $W/F_{NO}$  de 1.92 g-s/ $\mu$ mol y temperaturas entre 300 y 450 °C. Al igual que antes, las líneas continuas representan las conversiones simuladas obtenidas con el modelo Zhu (I) y los puntos los datos experimentales. Con el aumento de la presión parcial de NO, la conversión aumenta, existiendo una gran concordancia entre los datos experimentales y simulados.

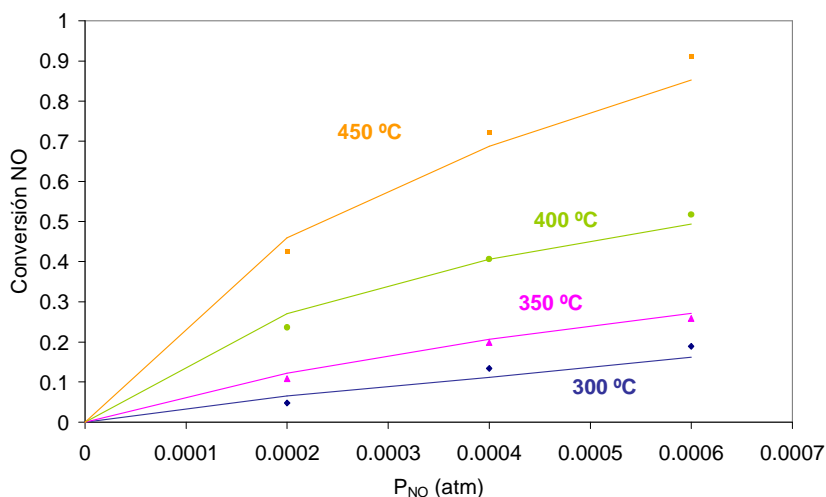


Figura 7.16. Evolución de la conversión de NO a diferentes presiones parciales de NO, para un  $W/F_{NO}$  de 1.92 g-s/ $\mu$ mol y diferentes temperaturas.

#### CO como agente reductor.

Como ya ha sido mencionado a lo largo del capítulo, cuando se introduce algún agente reductor, como CO,  $C_3H_6$ , etc., el carbón actúa como catalizador.

Teniendo en cuenta esto, se han ensayado dos tipos de mecanismos posibles para la reacción de reducción de NO. La elección de estos mecanismos está basada en las reacciones

propuestas en la bibliografía y que ya han sido citadas anteriormente, y sobre todo, en los resultados experimentales expuestos en este capítulo. Tal y como puede deducirse de la Figura 7.4 y de las diferencias encontradas en la utilización de CO o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, el agente reductor debe estar adsorbido sobre la superficie del catalizador para que tenga lugar la reacción de reducción de NO. Cualquier mecanismo que se proponga para explicar esta reacción debe cumplir, por tanto, esta premisa.

El primer mecanismo que se propone es de tipo Eley-Rideal (ER), en el que la etapa controlante es la reacción superficial entre una molécula de NO en fase gas y una molécula de CO adsorbida sobre un centro activo, para producir N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, que salen en la corriente gaseosa.

#### Eley-Rideal



El segundo mecanismo es de tipo Langmuir-Hinshelwood (LH), donde la etapa controlante es la reacción superficial que se produce entre una molécula de NO y otra de CO ambas adsorbidas sobre sitios activos vecinos.

#### Langmuir-Hinshelwood





Las ecuaciones de velocidad, derivadas de estos mecanismos, que se han utilizado para la interpretación de los datos cinéticos de reducción de NO con CO como agente reductor se presentan en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Ecuaciones de velocidad de los mecanismos estudiados para la reducción de NO en presencia de CO.

Denominación	Ecuación cinética
ER	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot P_{NO} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{1 + K_{CO} \cdot P_{CO}}$
LH	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot K_{NO} \cdot P_{NO} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{(1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{NO} \cdot P_{NO})^2}$

$K_{CO}$  y  $K_{NO}$  son las constantes de equilibrio de adsorción de las moléculas de CO y NO, y  $k_r$  y  $k_r$  las constantes de velocidad de la reacción superficial.

Ambos modelos simulan razonablemente los resultados experimentales, aunque el modelo con el que se ha obtenido una mejor representación de los datos experimentales y, por tanto, un valor menor de la función objetivo (F.O.= 0.047), ha sido el mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood. La Figura 7.17 representa los valores de conversión de NO obtenidos mediante la simulación numérica frente a los datos experimentales, observándose una gran similitud entre ambos.

Los parámetros cinéticos obtenidos mediante la expresión cinética LH se presentan en la Tabla 7.4. La energía de activación obtenida es del mismo orden que la que se encuentra en bibliografía para otros catalizadores carbonosos.<sup>18,21</sup>

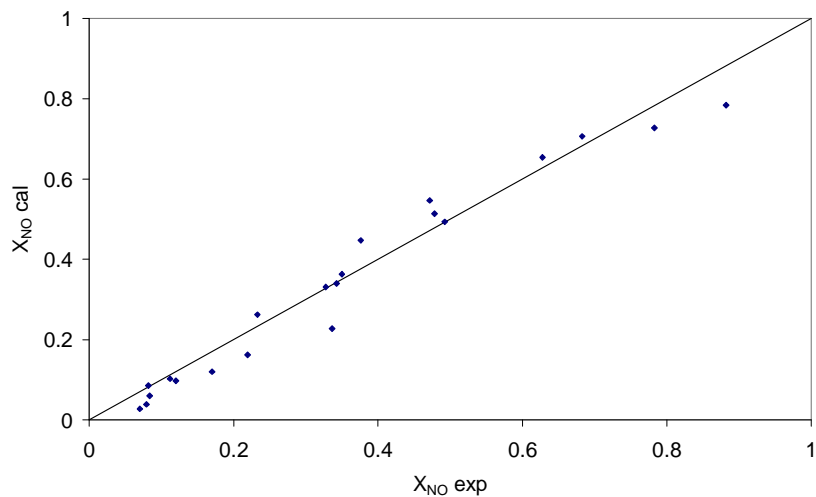


Figura 7.17. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo tipo LH.

Tabla 7.4. Constantes cinéticas para la reducción de NO en presencia de CO.

Mecanismo	$k_{r'_{\text{O}}}$ (mol/g·s)	$E_{\text{aNO}}$ (kJ/mol)	$K_{\text{CO}_2}$ (atm <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{CO}}$ (kJ/mol)	$K_{\text{NO}_2}$ (atm <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{NO}}$ (kJ/mol)	F.O.
ER	1.63	94	0.199	-97.21	-	-	0.053
LH	278	99	0.069	-37.72	0.991	-42.17	0.047

#### 7.4 Conclusiones

El carbón activo SC-G obtenido por activación física de cáscara de cítrico presenta unas conversiones elevadas para la reducción directa de NO. El contenido mineral, formado principalmente por potasio y calcio, parece ser el responsable de los altos niveles de conversión.



La presencia de CO produce un aumento considerable de la conversión de NO, mientras que el propileno no aumenta la actividad del catalizador, en las condiciones de operación estudiadas. Se han alcanzado conversiones mayores del 40%, en presencia de oxígeno, obteniéndose como productos de reacción  $N_2$  y  $CO_2$ , siendo la gasificación del carbón menor del 25%.

La presencia de  $SO_2$  produce una inhibición importante y de forma irreversible del carbón activo para la reducción del NO. La principal causa se asocia a la captura del  $SO_2$  sobre la superficie del catalizador formando algún compuesto muy estable. Mediante el análisis de superficie con XPS este compuesto parece ser  $K_2SO_4$ . La adición de CO claramente retrasa el envenenamiento del catalizador en presencia de  $SO_2$ , permitiendo por un largo periodo de tiempo la eliminación simultánea de NO y  $SO_2$ .

Se ha desarrollado un modelo cinético, basado en los mecanismos encontrados en bibliografía y en nuestras propias observaciones, para la reducción directa de NO con el carbón activo de cáscara de cítrico, que simula adecuadamente los resultados experimentales obtenidos, y los valores de energía de activación proporcionados por el modelo están dentro del rango de valores encontrados en la bibliografía.

Para la simulación de los datos experimentales usando CO como agente reductor, el mecanismo que mejor reproduce los resultados obtenidos es el de tipo Lanmuir-Hinshelwood (LH), en el que tanto el agente reductor como el NO están adsorbidos. De cualquier manera, el mecanismo tipo Eley-Rideal (ER), no es del todo descartable, a la vista de los resultados que se han obtenido en su aplicación.

## **Bibliografía**

---

<sup>1</sup> I. Aarna, E.M. Suuberg. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction. Fuel 1997, 76, 475-491.

- <sup>2</sup> Y.H. Li, G.Q. Lu, V. Rudolph. The kinetics of NO and N<sub>2</sub>O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. *Chemical Engineering Science* 1998, 53, 1-26.
- <sup>3</sup> J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find. Reaction of NO with carbonaceous materials. 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black. *Carbon* 2000, 38, 729-740.
- <sup>4</sup> A. Bueno López, A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. Advances in potassium catalyzed NO<sub>x</sub> reduction by carbon materials: An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, 46, 2891-3903.
- <sup>5</sup> J.M. García –Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea. Comparative study of Pt-based catalyst on different supports in the low temperature de-NO<sub>x</sub>-SCR with propene. *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 30, 399-408.
- <sup>6</sup> T. Grzybek, M. Rogóz, H. Papp. The interaction of NO with active carbons promoted with transition metal oxides/hydroxides. *Catalysis Today* 2004, 90, 61-68.
- <sup>7</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea. NO reduction by activated carbons. 7. Some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reaction. *Energy & Fuels* 1996, 10, 158-168.
- <sup>8</sup> M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez De Lecea. Catalytic NO(x) reduction by carbon supporting metals. *Applied catalysis B: Environmental* 1999, 20, 267-275.
- <sup>9</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea. NO reduction by activated carbons. 2. Catalytic effect of potassium. *Energy & Fuels* 1995a, 9, 97-103.
- <sup>10</sup> M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, S.V. Vassilev, C. Brakman-Danheux. Low cost catalytic sorbents fro NO<sub>x</sub> reduction. 2. Tests with no reduction reactives. *Fuel* 2003, 82, 771-782.
- <sup>11</sup> S.A. Carabinerio, F.B. Fernández, A.M. Ramos, J. Vital, I.F. Silva. *Catalysis Today* 2000, 57, 305-312.
- <sup>12</sup> H. Yamashita, A. Tomita. Influence of char surface chemistry on the reduction of nitric oxide with chars. *Energy & Fuels* 1993, 7, 85-89.
- <sup>13</sup> Z.H. Zhu, L.R. Radovic, G.Q. Lu. Effects of acid treatments of carbono on N<sub>2</sub>O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts. *Carbon* 2000, 38, 451-464.

- <sup>14</sup> F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. CO<sub>2</sub> and steam gasification of a grapefruit skin char. *Fuel* 2002, 81, 423-429.
- <sup>15</sup> T. Furusawa, M. Tsunoda, M. Tsujimura, T. Adschiri. Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide: Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidized bed combustion of coal. *Fuel* 1985, 64, 1306-1309.
- <sup>16</sup> I. Aarna, E.M. Suuberg. The role of carbon monoxide in the NO-carbon reaction. *Energy & Fuels* 1999, 13, 1145-1153.
- <sup>17</sup> L.K. Chan, A.F. Sarofim, J.M. Beer. Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustors conditions. *Combustion and Flame* 1983, 52, 37-45.
- <sup>18</sup> D. López, J. Calo. The NO-carbon reaction: the influence of potassium and CO on reactivity and population of oxygen surface complexes. *Energy & Fuels* 2007, 21, 1872-1877.
- <sup>19</sup> H. Teng, E.M. Suuberg, J.M. Calo. Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: The NO-carbon gasification reaction. *Energy & Fuels* 1992, 6, 398-406.
- <sup>20</sup> J. E. Johnsson, K. Dam-Johansson. In 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, New York, 1991; p 1389.
- 21 R. Zevenhoven, M. Hupa. The reactivity of chars from coal, peat and wood towards NO, with and without CO. *Fuel* 1998, 77, 1169-1176.
- <sup>22</sup> F.J. Williams, M.S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R.M. Lambert. Electrochemical promotion of rhodium-catalyzed NO reduction by CO and by propene in the presence of oxygen. *Journal of Physics Chemistry B* 2001, 105, 2800-2808.
- <sup>23</sup> T. Suzuki, T. Kyotani, A. Tomita. Study of the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 2840-2845.
- <sup>24</sup> E. Humeres, R.F.P.M. Moreira, M.G.B. Peruch. Reduction of SO<sub>2</sub> on different carbons. *Carbon* 2002, 40, 751-760.
- <sup>25</sup> E. Humeres, M.G.B. Peruch, R.F.P.M. Moreira, W. Schreiner. Reactive intermediates of the reduction of SO<sub>2</sub> on activated carbon. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2003, 16, 824-830.
- <sup>26</sup> W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos. Reduction of sulphur dioxide by carbon monoxide to elemental sulphur over composite oxide catalysts. *Applied Catalysis B: environmental* 1994, 4, 167-186.

<sup>27</sup> A. Bueno López, A. García-García. Influence of SO<sub>2</sub> in the reduction of NO<sub>x</sub> by potassium-containing coal pellets. *Energy & Fuels* 2005, 19, 94-100.

<sup>28</sup> J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, J.M. Thomas. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* 1995, 33, 1641-1653.

<sup>29</sup> A. Shchukarev, V. Gälman, J. Rydberg, S Sjöberg, I. Renberg. Speciation of iron and sulphur in seasonal layers of varved lake sediment: an XPS study. *Surface and Interface Analysis* 2008, 40, 354-357.

<sup>30</sup> Y.-W. Lee, H.-J. Kim, J.-W. Park, B.-U. Choi, D.-K. Choi, J.-W. Park. Adsorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO-NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbon impregnated with KOH. *Carbon* 2003, 41, 1881-1888.

<sup>31</sup> R.N. Smith, J. Swinehart, D. Lesnini. The oxidation of carbon by nitric oxide. *Journal of Physical Chemistry* 1959, 63, 544-547.

<sup>32</sup> Z.H. Zhu, J. Finnerty, G.Q. Lu, R.T. Yang. Opposite roles of O<sub>2</sub> in NO- and N<sub>2</sub>O-Carbon reactions: An ab initio study. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 821-830.

<sup>33</sup> P. Chambrion, H. Orikasa, T. Suzuki, T. Kyotani, A. Tomita. A study of the C(N)O reaction by using isotopically labeled C and NO. *Fuel* 1997, 76, 493-498.

<sup>34</sup> P. Chambrion, T. Kyotani, A. Tomita. Role of N-containing surface species on NO reduction by carbon. *Energy & Fuels* 1998, 12, 416-421.

## **8 Estudio de la Reducción de NO con Catalizadores de Cromo soportados sobre Carbones Activos.**

### **8.1 Introducción.**

El uso de catalizadores para la reducción de las emisiones de NOx de fuentes estacionarias y móviles ha sido de gran interés durante las últimas décadas.<sup>1-3</sup> Industrialmente, la eliminación de NOx, de fuentes estacionarias, se realiza mediante la reducción catalítica selectiva (RCS) con amoníaco, empleando catalizadores de vanadio, tungsteno y titanio. En la actualidad se están investigando otro tipo de catalizadores de más bajo coste, como son los catalizadores obtenidos a partir de metales de transición.<sup>4-10</sup>

Como ya se ha comentado a lo largo de la Tesis, los carbones son unos excelentes soportes catalíticos debido a la baja interacción que existe entre el carbón y la fase activa, de manera que no afectan al comportamiento del catalizador.<sup>7</sup> Los carbones activos preparados a partir de cáscara de cítrico por activación química presentan una elevada superficie específica, y una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales, que pueden hacerlos apropiados para diferentes aplicaciones catalíticas, algunas de ellas dentro del campo del medioambiente; tal y como ya se han usado otros residuos lignocelulósicos.<sup>11,12</sup>

Los óxidos de metales de transición soportados sobre carbones activos han sido utilizados con buenos resultados en diferentes reacciones, como por ejemplo en la oxidación catalítica de benceno, a partir de carbones que usan como precursores huesos de aceituna y cáscara de almendras;<sup>13</sup> descomposición de metanol;<sup>14</sup> deshidrogenación de etilbenceno a estireno.<sup>15</sup> Estos catalizadores de metales de transición podrían ser una alternativa más económica para la eliminación de NOx, si se trabaja a baja temperatura, que los catalizadores actualmente utilizados.<sup>16</sup>

Lu y Wey<sup>17</sup> han estudiado la eliminación simultánea de COVs y NO a bajas temperaturas (alrededor de 250 °C), con catalizadores de metales de transición, soportados sobre carbones activos, donde tanto los COVs como el carbón activo podrían actuar como agentes reductores del NO. La reducción de NO transcurre selectivamente hacia N<sub>2</sub> como único producto.

García-Cortés et al.<sup>18</sup> analizaron la reducción catalítica selectiva de NOx con propileno, sobre catalizadores de metales de transición, soportados en carbones o alúmina. Los soportes carbonosos tienen la ventaja de presentar unas conversiones mayores a menores temperaturas, con una gran selectividad a N<sub>2</sub>. Sin embargo, poseen el inconveniente de que se consumen a las temperaturas de reacción.<sup>19</sup>

Existen diversos trabajos en los que se analizan la reducción de NO con catalizadores bimetalicos que contienen metales de transición.

Illán-Gómez et al.<sup>20</sup> estudiaron la reducción de NO con catalizadores bimetalicos de potasio y metales de transición. La adición de los metales de transición mejoraba la actividad del catalizador presentando un efecto sinérgico entre ambos metales.

Braekman-Danheux et al.<sup>21</sup> utilizaron carbonizados preparados a partir de la co-pirólisis de residuos del carbón y el petróleo, que activaron y posteriormente impregnaron con metales de transición y vanadio, evaluando la capacidad de los mismos en la eliminación del NO.

Stegenga et al.<sup>7</sup> usaron catalizadores bimetalicos de cobre y cromo para las reacciones simultáneas de reducción de NO con CO y oxidación del CO a CO<sub>2</sub>. Estos catalizadores presentaban bajas selectividades a N<sub>2</sub> a bajas temperaturas y estaban condicionados al consumo total del oxígeno para que la reducción del NO se llevara a cabo.

Más concretamente, se han encontrado diversos trabajos en la bibliografía para la reducción de NO con catalizadores de cromo soportados sobre carbones activos.

Grzybek et al.<sup>5</sup> analizaron la reducción del NO con catalizadores de metales de transición soportados sobre carbones activos. Estos metales aumentaban la conversión del NO, aunque la selectividad hacia N<sub>2</sub> para el catalizador de cromo y manganeso era menor que para los de cobalto o níquel.

Illán-Gómez et al.<sup>6</sup> analizaron la reducción de NO sobre carbones activos catalizada mediante diferentes metales de transición, entre los que se encontraba el cromo. La presencia de estos metales reducía la energía de activación de la reacción de reducción y daba lugar a conversiones mayores a menores temperaturas.

El objetivo de este capítulo es el estudio de la reducción de NO sobre los catalizadores de cromo, analizando la influencia de otros agentes químicos sobre la conversión de NO.

## **8.2 Metodología experimental**

Los experimentos de reducción de NO se realizaron a presión atmosférica y a diferentes temperaturas, en un reactor de lecho fijo de un diámetro interno de 4 mm, usando 300 mg de sólido en el lecho (80 mg de catalizador + 220 mg de CSi). El caudal total utilizado fue de 200 cm<sup>3</sup> (STP)/min, con concentraciones de NO entre 200-800 ppm, 1%v CO, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 2000 ppm SO<sub>2</sub> y 3% O<sub>2</sub>. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> se cuantificaron con un analizador por quimioluminiscencia EcoPhysics, modelo CLD 700 AL, las de N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> con un espectrómetro de masas Balzers, modelo MsCube y las de CO y CO<sub>2</sub> con analizadores de Infrarrojo no-dispersivo de la casa Siemens, modelo Ultramat 22.

## **8.3 Resultados y Discusión**

La actividad de los diferentes catalizadores de cromo y sus soportes se presentan en la Figura 8.1, donde se muestra la conversión de NO en función de la temperatura, para diferentes experimentos realizados con una concentración de 600 ppm NO y un tiempo espacial, W/F<sub>NO</sub>, de

0.98 g-s/ $\mu$ mol para todos los catalizadores y para el mejor de todos ellos se han realizado experimentos a una concentración de 200 ppm NO y un  $W/F_{NO}$  de 2.88 g-s/ $\mu$ mol. Con los carbones activos CAC y CAC-TT se obtienen unas conversiones con valores muy similares a los encontrados en la bibliografía para carbones activos sin catalizador,<sup>2,22,23</sup> y mucho menores que los obtenidos para los catalizadores de cromo, a pesar de que aquellos presentan un mayor desarrollo de la estructura porosa. La presencia de cromo en la superficie del carbón activo aumenta la reducción de NO,<sup>6</sup> mientras que la eliminación de grupos oxigenados mediante tratamiento térmico del carbón a alta temperatura disminuye la conversión de NO. Realizando un tratamiento térmico al carbón como paso previo a la adición del cromo empeora la dispersión de éste,<sup>24</sup> como ya se ha comentado; mientras que un tratamiento térmico posterior a la deposición de la fase activa elimina los grupos oxigenados superficiales, que juegan un papel importante en la reducción del NO.<sup>4,22,23,25</sup> En los catalizadores de Cr sin tratamiento térmico se obtiene un gran aumento de la conversión del NO, por un lado debido al efecto catalítico del cromo y por otro, debido a la gran cantidad de grupos oxigenados superficiales que se generan durante la impregnación.

Para analizar la influencia de los complejos oxigenados superficiales sobre la conversión de NO se obtuvieron las curvas conversión-temperatura, para el catalizador CAC-Cr, sometido a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas finales. Dichas curvas conversión-temperatura se representan en la Figura 8.2, para todos los experimentos se ha usado una concentración de 200 ppm de NO y un tiempo espacial  $W/F_{NO}$  de 2.88 g-s/ $\mu$ mol. Como puede observarse las curvas de conversión presentan un desplazamiento hacia mayores temperaturas con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico. Aunque con la desaparición de los grupos oxigenados superficiales cae mucho la conversión de NO, no se han obtenido correlaciones satisfactorias entre los grupos oxigenados liberados y las diferencias en la conversión de NO observadas.



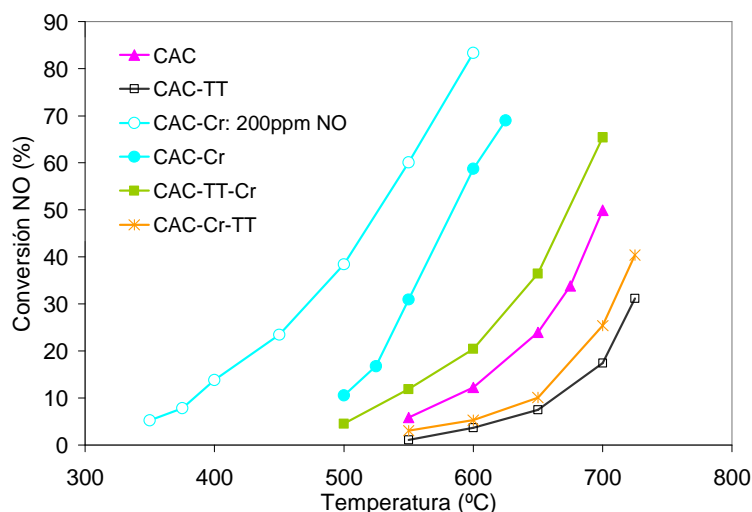


Figura 8.1 Conversión de NO frente a la Tª para los diferentes catalizadores de cromo y sus soportes para 600 ppm NO y CAC-Cr a 200 ppm NO.

A efectos comparativos y para seguir profundizando en el estudio de la influencia de los grupos superficiales se preparó un carbón activo a partir de Lignina Alcell®, siguiendo la misma metodología de preparación que para el CAC. El carbón activo así obtenido, CAL, se impregnó con la misma cantidad de Cr.

El catalizador resultante (CAL-Cr) presenta un mayor desarrollo poroso, ( $A_{BET}=1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), una cantidad de cromo muy parecida al CAC-Cr, aunque una menor cantidad de grupos oxigenados superficiales (principalmente carboxilos, lactonas y anhídridos), que descomponen y desorben en el intervalo de temperaturas de trabajo. La actividad del CAL-Cr disminuye considerablemente en relación al CAC-Cr. Este comportamiento, junto con los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos térmicos, hace pensar que los grupos oxigenados que intervienen en la reducción de NO deben ser relativamente inestables a la temperatura de reacción. La influencia de los grupos oxigenados superficiales, del carbón, sobre la reducción del NO ha sido estudiada por diferentes

investigadores. Entre ellos destacan estudios como los de Yamashita et al.,<sup>26</sup> donde distinguen entre complejos superficiales C-O de alta estabilidad y complejos superficiales C(O) reactivos, que actúan como intermediarios en la reacción, ambos complejos aumentan con la presencia de oxígeno en el sistema reaccionante.

La evolución de estos grupos oxigenados superficiales con la temperatura, en atmósfera inerte está relacionada con la estabilidad de los diferentes grupos, desde los ácidos carboxílicos (menos estables) a la quinonas (muy estables con la temperatura).<sup>27</sup> Zhu et al.<sup>28</sup> estudiaron los efectos de diferentes tratamientos ácidos sobre un carbón activo que se usó como soporte de cobre para la reducción de NO, encontrando que el tratamiento con HNO<sub>3</sub> mejoraba la actividad del catalizador porque producía la formación de grupos carboxilos y lactonas (que descomponen como CO<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas analizadas) y que favorecen la dispersión y actividad del catalizador. Así mismo, Lázaro et al.<sup>29</sup> observaron que cuanto mayor es la relación CO<sub>2</sub>/CO obtenida en la DTP, para carbones activos soportando catalizadores de vanadio, mayor es la conversión del NO. De acuerdo con la bibliografía y con los resultados obtenidos parece que los complejos oxigenados superficiales que son reactivos para la reducción del NO dependen de la temperatura de reacción, ya que parece que los grupos oxigenados superficiales del carbón intervienen cuando la temperatura de reacción está próxima a la temperatura de descomposición del grupo en cuestión. Así, los grupos quinonas que descomponen a altas temperaturas no son susceptibles de ser atacados por NO a temperaturas entre 300-500 °C. Sin embargo, los carboxilos, lactonas o anhídridos se encuentran en el intervalo de temperatura en el que descomponen en atmósfera inerte, y son por tanto mucho más reactivos al ataque del NO a estas temperaturas. A medida que aumenta la temperatura de reacción los grupos oxigenados más inestables descomponen y desorben dejando una superficie mucho menos reactiva para el NO. De ahí que al eliminar, por tratamiento térmico, grupos oxigenados a una determinada temperatura, se reduzca la conversión para temperaturas de reacción cercanas o inferiores a la temperatura del tratamiento.

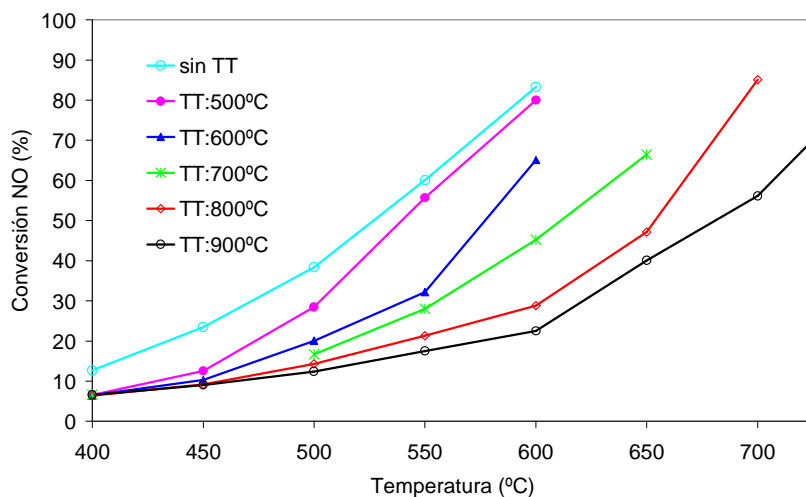


Figura 8.2. Conversión de NO en función de la temperatura de reacción, sobre los catalizadores obtenidos a partir de CAC-Cr por diferentes tratamientos térmicos. Concentración de NO 200 ppm y  $W/F_{NO}$  de 2.88 g·s/ $\mu$ mol.

La evolución de los gases de reacción producidos durante la reducción de NO sobre el catalizador CAC-Cr a una temperatura de 525 °C y una concentración de NO de 200 ppm se recogen en la Figura 8.3. Los productos de reacción obtenidos son  $N_2$  y  $CO_2$ . No se ha observado  $N_2O$  a la salida del reactor. Sin embargo, cuando el experimento se realiza en presencia del soporte, CAC, el producto mayoritario es el CO. Lo que parece indicar que la presencia de cromo favorece la oxidación hacia  $CO_2$ .

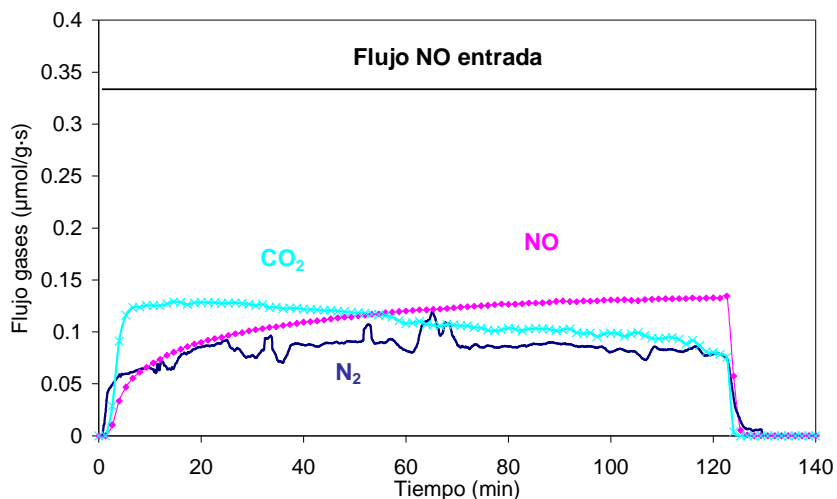


Figura 8.3 Evolución de los gases a la salida del reactor para una concentración de entrada de NO de 200 ppm,  $W/F_{NO} = 2.88 \text{ g-s}/\mu\text{mol}$  y  $T^a = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ , para el catalizador CAC-Cr.

Diversos autores, como Illán-Gómez et al.,<sup>2,6</sup> proponen que la reducción del NO catalizada por cromo transcurre mediante un mecanismo redox, que consiste, básicamente, en: (a) Quimisorción del NO sobre el catalizador. (b) Transferencia del oxígeno de los centros activos del catalizador a los centros activos del carbón. (c) Desorción de los grupos oxigenados superficiales. Concretamente, para estos carbones la desorción de los grupos oxigenados superficiales está bastante limitada y no comienza a producirse hasta alcanzar conversiones de NO relativamente altas, del orden de la representada en la Figura 8.3. En todos los experimentos el balance total de oxígeno siempre ha sido deficitario para todas las temperaturas analizadas. Por ello se realizó, para el CAC-Cr, una DTP posterior a los experimentos de reacción con 200 ppm NO,  $W/F_{NO} = 2.88 \text{ g-s}/\mu\text{mol}$ , a diferentes temperaturas entre 350-525 °C, donde el balance de oxígeno no cerraba. Estos resultados se compararon con la DTP del catalizador sin reacción.

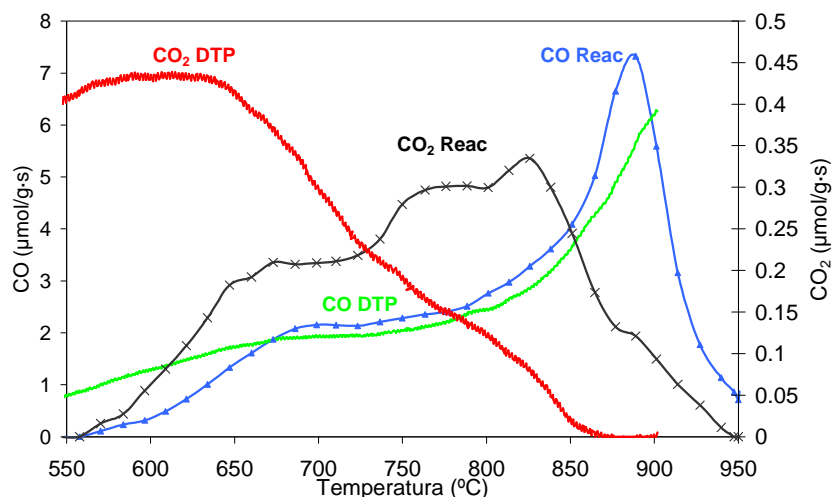


Figura 8.4. Comparación de las curvas de DTP realizadas sobre el catalizador CAC-Cr fresco y después de haberlo usado en reacción a diferentes temperaturas con 200 ppm NO.

Como se observa en la Figura 8.4, el perfil de las curvas de CO es bastante similar para ambos experimentos, sobre todo a partir de unos 600 °C de temperatura. Para el caso del CO<sub>2</sub> se observa que el carbón que se ha usado como catalizador desorbe menos CO<sub>2</sub> a temperaturas más bajas, mientras que se observa un aumento de la producción de CO<sub>2</sub> a temperaturas por encima de los 750 °C. Un estudio detallado de las cantidades desorbidas mostró que se justificaba el descuadre en el balance de oxígeno, por tanto, la reacción de descomposición de NO genera unos grupos oxigenados de gran estabilidad térmica, que son los que controlan el proceso de reducción.<sup>22,30</sup>

### 8.3.1 Influencia de la presencia de gas reductor.

La Figura 8.5 representa la conversión de NO frente a la temperatura para diferentes composiciones de la mezcla de entrada al reactor, para el catalizador CAC-Cr. La adición de un

gas reductor como CO o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, a la corriente de alimentación, aumenta considerablemente la conversión de NO, siendo el propileno el que afecta en mayor medida a dicha conversión. Así, mientras a 350 °C el CO no produce una mejora significativa en la reducción de NO, el propileno la aumenta casi tres veces, obteniéndose valores de conversión de NO del 20% a 350 °C y próximos al 90% a 450 °C en presencia de este gas. Con CO como agente reductor, los productos de reacción obtenidos fueron únicamente N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En el caso del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, los productos obtenidos fueron N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, además de una cantidad prácticamente despreciable de CO<sub>2</sub> al inicio de la reacción.

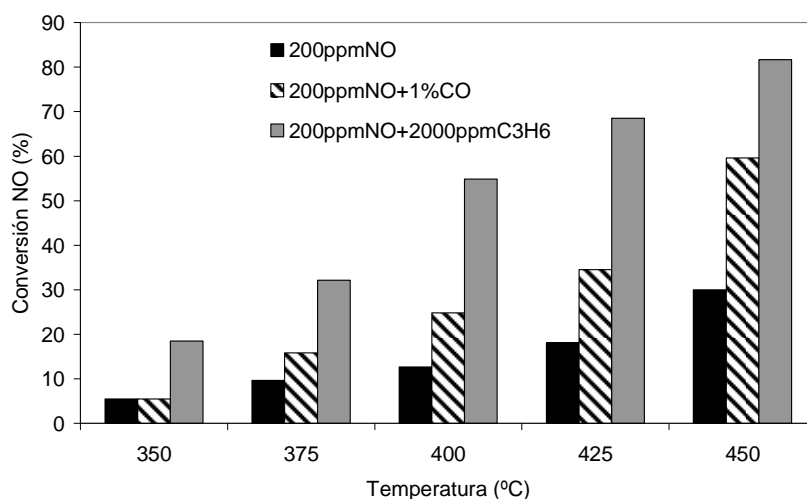


Figura 8.5. Conversión de NO frente a la temperatura para diferentes mezclas de gases a la entrada del reactor sobre el catalizador CAC-Cr.  $W/F_{NO} = 2.88 \text{ g-s}/\mu\text{mol}$ .

Una posible explicación para las diferencias encontradas entre ambos gases reductores puede venir justificada por los estudios de Li et al.<sup>31</sup> Ellos analizaron la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> en presencia de CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, encontrando una competencia por los centros activos entre el NO<sub>2</sub>, NO y CO para la adsorción. A su vez encontraron que el propileno era más efectivo para la

reducción de los NOx a N<sub>2</sub> que el propio CO, porque el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> facilitaba la formación de intermediarios orgánicos, que contienen nitrógeno procedente del NO<sub>2</sub>, los cuales son cruciales para la formación de N<sub>2</sub>.

El NO reacciona en mayor medida cuánto mayor es el número de grupos oxigenados superficiales que contenga el catalizador. Por tanto, puede que el mecanismo de reducción envuelva la reacción del NO con estos complejos oxigenados, C(O), formando una especie del tipo C(O...NO), como sugieren entre otros, Smith et al.<sup>32</sup> y Zhu et al.,<sup>33</sup> que reaccione más fácilmente con el propileno. De hecho, algo similar se propone para algunos catalizadores inorgánicos.<sup>34</sup>

Por otro lado, y bajo la misma hipótesis discutida en el capítulo anterior, puede explicarse la diferente reactividad, de los catalizadores de cromo, y los de potasio, ante el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y el CO, para la reducción de NO. El cromo es un metal más electronegativo que el potasio, por lo que tiene una mayor tendencia a aceptar electrones del propileno (electro donador), disminuyendo la fortaleza de la quimisorción de aceptores de electrones como el CO.

Para analizar la influencia de la concentración de propileno se variaron las concentraciones de éste entre 500 y 2000 ppm (Figura 8.6). Los resultados obtenidos muestran un aumento significativo de la conversión de NO a medida que aumenta la conversión de propileno. Sin embargo, para el caso del CO se requieren concentraciones y temperaturas más elevadas para obtener el mismo grado de conversión de NO que cuando se usa propileno como gas reductor.

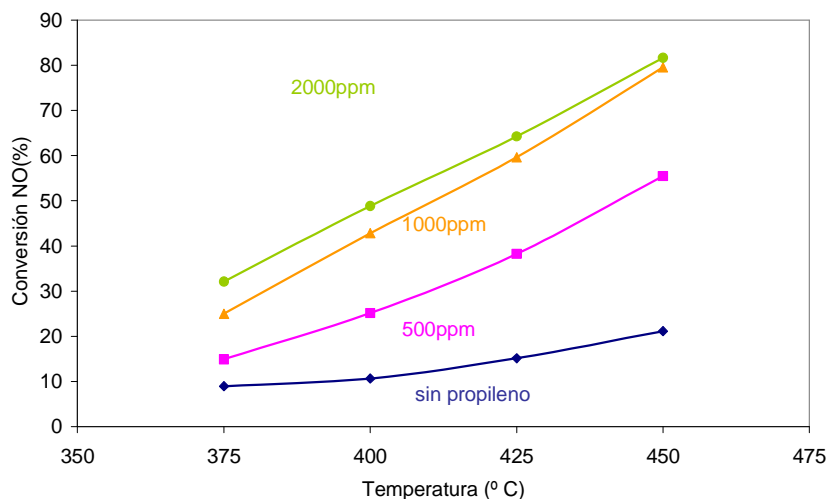
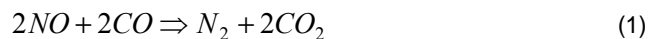


Figura 8.6. Conversión de NO frente a la temperatura para diferentes concentraciones de propileno. Usando 200 ppm de NO a la entrada del reactor,  $W/F_{NO} = 2.88 \text{ g-s}/\mu\text{mol}$ , con el catalizador CAC-Cr.

Existen diversos estudios en los que se analiza la reducción de NO simultáneamente a la oxidación del CO, por ello se analizó más a fondo el comportamiento de este catalizador con el CO. En la Figura 8.7 se representa la evolución de los gases de reacción, usando el catalizador CAC-Cr, para la mezcla NO-CO. Inicialmente sólo hay NO en la corriente gaseosa, observándose una formación de  $N_2$  muy baja y prácticamente nada de  $CO_2$ . Al introducir el CO en la mezcla reaccionante, la conversión de NO aumenta y la cantidad de  $CO_2$  formada corresponden equimolarmente al NO reaccionado.<sup>36</sup> Por lo que probablemente la reacción que se lleve a cabo sea:



Al eliminar, nuevamente, el CO de la corriente, la reacción vuelve al valor de conversión anterior a la introducción de CO, pero esta evolución se produce lentamente, lo que indica, que



probablemente quede una pequeña población de CO adsorbido, que continua reaccionando con el NO hasta su consumo total. Por tanto, y al igual que para los catalizadores de potasio, parece que el CO debe estar adsorbido para reaccionar con el NO. Así a bajas temperaturas puede que la adsorción del CO esté favorecida frente a la de NO, que como ya se ha comentado ocurre sobre los mismos centros activos, provocando una menor actividad para la reducción del NO.

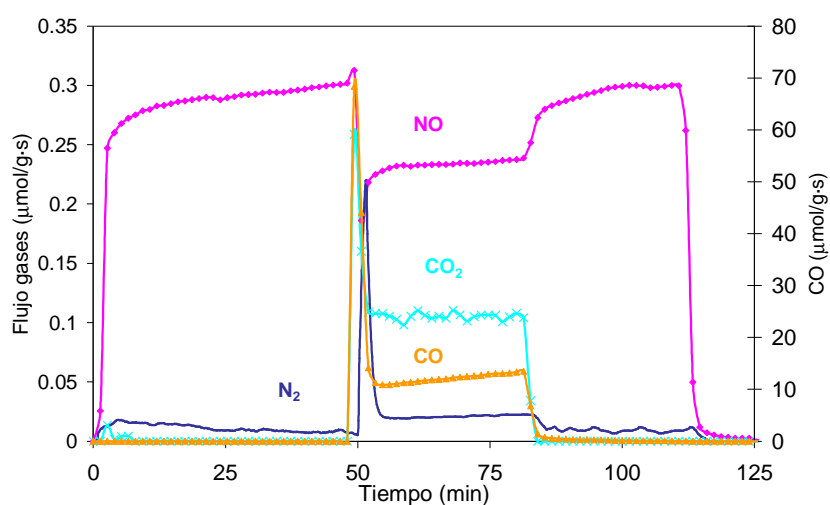


Figura 8.7. Evolución de los gases de reacción para 200 ppm NO + 1%v CO,  $W/F_{\text{NO}} = 2.88 \text{ g-s}/\mu\text{mol}$  y  $425 \text{ }^\circ\text{C}$ , para el catalizador CAC-Cr.

En este sentido las concentraciones de CO, para la reducción del NO, se variaron entre un 0.5-2%. Los resultados muestran un aumento de la reducción de NO con el aumento de la concentración de CO de 0.5 a un 1% v/v, sin embargo no se encuentran variaciones significativas de conversión de NO cuando se sube el CO de 1 a 2%.

### 8.3.2 Influencia de la presencia de SO<sub>2</sub>.

La posible desactivación del catalizador durante la reducción de NO en presencia de SO<sub>2</sub> fue analizada. Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas, con concentraciones de NO de 200 ppm y de SO<sub>2</sub> entre 1000-2000 ppm. Los datos obtenidos para la conversión de NO fueron muy similares a los encontrados en ausencia del SO<sub>2</sub>, indicando que el catalizador CAC-Cr es resistente al envenenamiento por SO<sub>2</sub>, al menos, en las condiciones de operación estudiadas.

### 8.3.3 Influencia de la presencia de oxígeno.

La adición de un 3% de oxígeno a la mezcla NO (200 ppm) - CO (1%) fue analizada a 350 °C para la reacción con el catalizador CAC-Cr. En las Figuras 8.8.a y b se representan las conversiones de NO frente al tiempo de reacción para diferentes mezclas de reacción, conseguida adicionando los gases en distintas secuencias, analizando la influencia de los gases, así como el orden de alimentación, sobre la conversión de NO.

A la temperatura de 350 °C, el CO no produce mejora sobre la reducción de NO, como se observa en la Figura 8.5. Sin embargo, el O<sub>2</sub> produce un incremento de la conversión próximo al 20%, independientemente de que se introduzca en presencia o ausencia de CO. En ambos experimentos no se detectó la presencia de NO<sub>2</sub> a la salida del reactor. No obstante, la presencia de oxígeno supone una ligera gasificación del soporte carbonoso. A temperaturas mayores la gasificación del soporte aumenta de forma significativa y con ella la reducción del NO, aunque esta mejora en la conversión es sólo un estado transitorio y se reduce paulatinamente con el transcurso de la gasificación, según se va consumiendo el soporte carbonoso. Yamashita et al.<sup>26</sup> atribuye la mejora de la reacción en presencia de oxígeno a una mayor concentración de grupos oxigenados superficiales tanto estables como reactivos, y observaron que estos últimos eran mayores cuando impregnaban el carbón con cobre. Por otro lado, Yang et al.<sup>36</sup> asocian este

comportamiento a que los grupos oxigenados creados por el oxígeno aumentan la carga neta de los carbonos cercanos, debilitando el enlace C-C vecino.

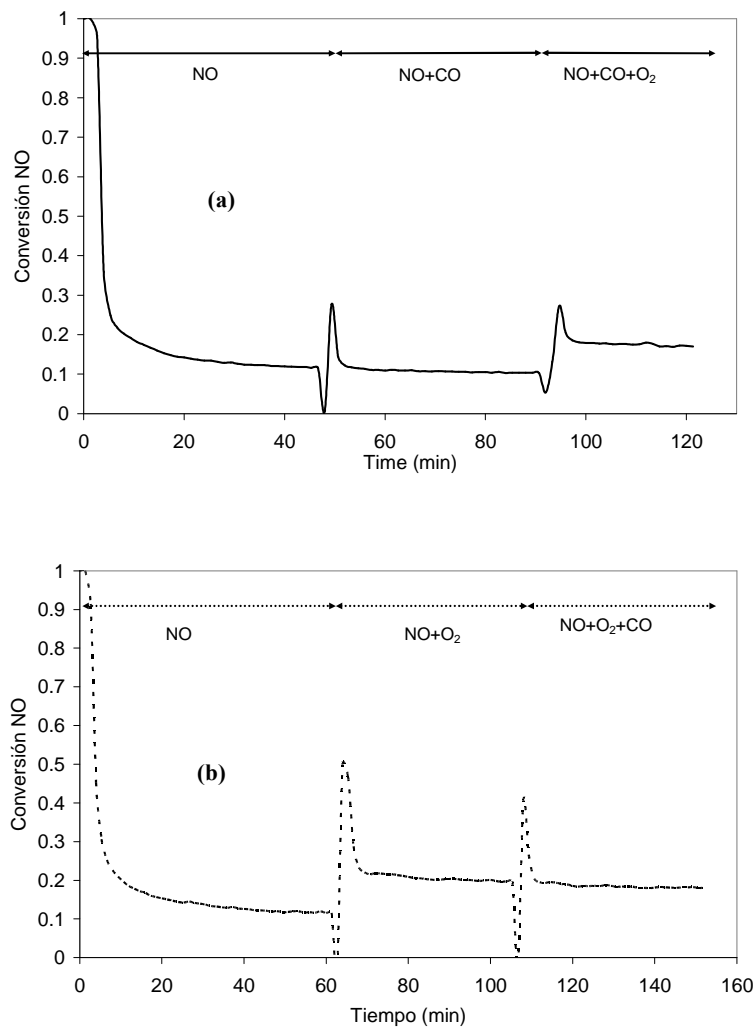


Figura 8.8. Conversión de NO frente al tiempo, sobre el catalizador CAC-Cr, a 350 °C para las diferentes mezclas de 200 ppm NO, 1% CO y 3% O<sub>2</sub>. (a) Orden: NO/NO+O<sub>2</sub>/NO+O<sub>2</sub>+CO. (b) Orden: NO/NO+CO/NO+CO+O<sub>2</sub>.

La Figura 8.9 muestra los resultados de conversión de NO obtenidos con el catalizador CAC-Cr a 350 °C con la mezcla de 200 ppm NO, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y 3% O<sub>2</sub>, añadidos secuencialmente. La adición de propileno aumenta la conversión del NO, pero al introducir el O<sub>2</sub> se logra un aumento adicional de la conversión de NO a un valor en torno al 30% con una leve gasificación del soporte, inferior al 15% de burn-off, al igual que en el caso anterior.

A temperaturas superiores, la gasificación del soporte carbonoso se ve favorecida frente a la reducción del NO, obteniendo a 375 °C conversiones mayores del 40%, que va decayendo con el tiempo como consecuencia de la pérdida del carbón.

Los resultados mostrados han sido ajustados a un modelo cinético de pseudo primer orden para el catalizador CAC-Cr, obteniéndose unos valores de energía de activación aparente para la reducción de NO (200 ppm NO) de 61 kJ/mol, que disminuye hasta 53 kJ/mol cuando se introduce propileno (2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) en los gases de reacción, valores dentro del rango de los encontrados en bibliografía para catalizadores carbonosos.<sup>6,22</sup>

#### **8.3.4 Análisis de la química superficial**

El catalizador CAC-Cr fresco y sometido a reacción a diferentes condiciones experimentales se analizó mediante XPS. La Tabla 8.1 recoge las concentraciones másicas superficiales obtenidas en dichos análisis.

Los datos muestran un aumento en la cantidad de nitrógeno superficial después de reaccionar con NO. Al introducir CO (a temperaturas superiores a 350 °C) el contenido en oxígeno y nitrógeno aumenta, como consecuencia de una mayor conversión. La conversión a 350 °C en presencia de oxígeno no es muy alta, sin embargo la disminución del nitrógeno superficial parece indicar que el oxígeno favorece la desorción de los grupos nitrogenados superficiales formados, como sugieren Suzuki et al.<sup>37</sup>

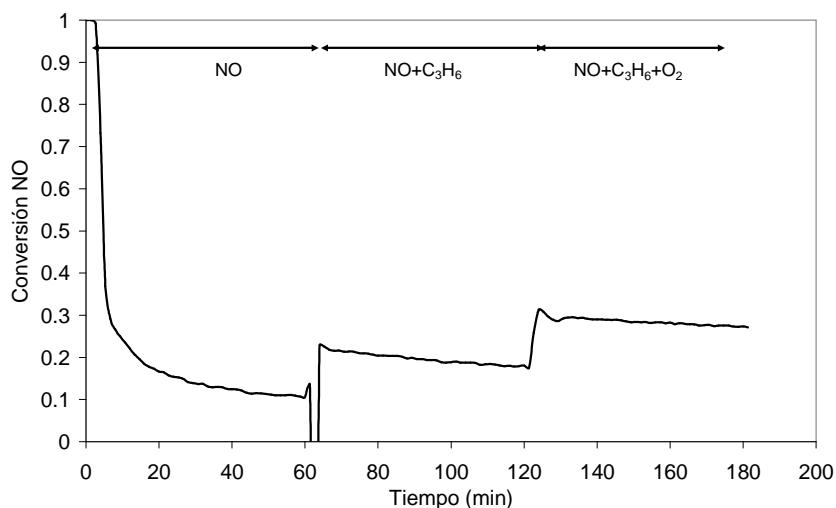


Figura 8.9. Conversión de NO frente al tiempo para el CAC-Cr a 350 °C, 200 ppm NO, 2000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y 3% O<sub>2</sub>.

En cuanto a los análisis de XPS de los catalizadores sobre los que se ha reaccionado con mezclas NO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> puede deducirse que la presencia de propileno favorece la desorción de los grupos oxigenados y nitrogenados formados durante la reducción de NO. Sin embargo, si además hay O<sub>2</sub> en la mezcla, la desorción de los grupos nitrogenados no es tan efectiva, porque aproximadamente el 60% del propileno reacciona preferiblemente con el oxígeno.

Por último, la adición de SO<sub>2</sub> a la mezcla reaccionante, supone la aparición de una gran cantidad de nitrógeno superficial, probablemente debido a que se favorece la formación de grupos nitrogenados superficiales de alta estabilidad, a pesar de que durante la reacción no se observan cambios sustanciales en la conversión.

Tabla 8.1. Concentración másica superficial obtenida mediante XPS para el catalizador CAC-Cr fresco y sometido a reacción en diferentes condiciones. Las concentraciones usadas son 200 ppm NO, 1%v CO, 3% O<sub>2</sub> y 1500 ppm SO<sub>2</sub>.

	<b>C<sub>1s</sub>(%)</b>	<b>O<sub>1s</sub>(%)</b>	<b>Cr<sub>2p</sub>(%)</b>	<b>N<sub>1s</sub>(%)</b>	<b>P<sub>2p</sub>(%)</b>	<b>S<sub>2p</sub>(%)</b>
<b>CAC-Cr</b>	77.13	15.06	3.17	0.93	3.71	-
<b>NO (300-600 °C)</b>	77.06	15.17	3.05	1.60	3.12	-
<b>NO+CO (350 °C)</b>	77.11	15.85	3.07	0.79	3.18	-
<b>NO+CO (300-600 °C)</b>	68.16	23.44	3.05	2.60	2.75	-
<b>NO+CO+O<sub>2</sub> (350 °C)</b>	62.14	27.46	3.84	0.77	5.79	-
<b>NO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (300-500 °C)</b>	78.77	14.23	3.26	0.73	3.02	-
<b>NO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub> (350 °C)</b>	72.07	18.88	3.39	1.39	4.27	-
<b>NO+SO<sub>2</sub> (300-600 °C)</b>	70.06	19.32	3.54	2.79	3.47	0.81

En este análisis aparece una pequeña cantidad de azufre sobre la superficie, cuya deconvolución puede realizarse en dos especies (compuestos) de azufre uno a 163.6 eV y otro a 166.5 eV, correspondiente a complejos C(S) y SO<sub>2</sub>,<sup>38</sup> respectivamente. Lo que es indicativo de que el SO<sub>2</sub> es parcialmente reducido sobre la superficie del catalizador.

La Figura 8.10 muestra una comparativa de los espectros XPS de la región N 1s obtenidas para las muestras anteriores.

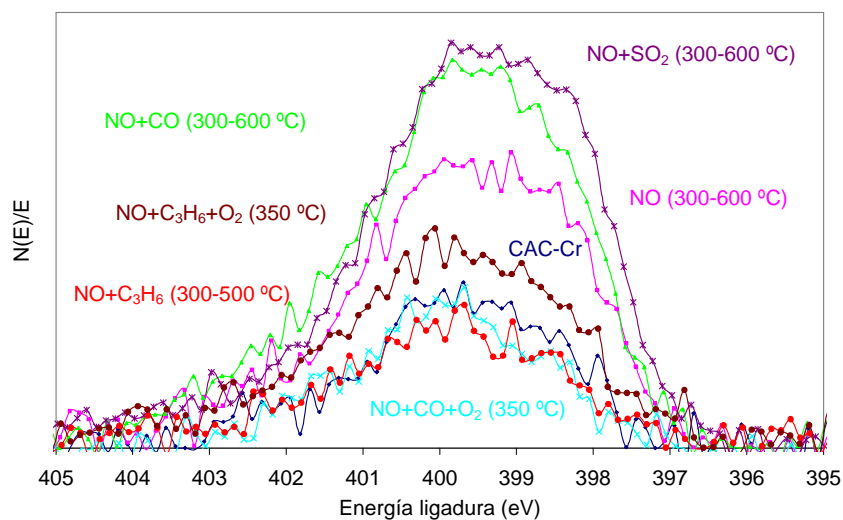


Figura 8.10. Comparación del espectro XPS del  $N_{1s}$  para el catalizador fresco y después de ser sometido a reacción en diferentes. Condiciones: 200 ppm NO, 1%v CO, 3%  $O_2$ , 1500 ppm  $C_3H_6$  y 1500 ppm  $SO_2$ .

La deconvolución de estas curvas indica la presencia de tres tipos diferentes de compuestos nitrogenados. El primer pico se encuentra a 398.7 eV correspondiente a complejos piridínicos, el segundo a 400.2 eV asociado a complejos pirrólicos o tipo ciano y el tercer pico (401.7 eV) a complejos cuaternarios que se encuentran en especies piridínicas con una carga formal positiva.<sup>37,39</sup> Con la reacción del NO se aumenta la cantidad de los tres compuestos nitrogenados, sobre todo los asociados a complejos piridínicos a menores energías de ligadura.

### 8.3.5 Modelo cinético

De forma análoga a como se realizó en el capítulo anterior se ha evaluado teóricamente la ausencia de limitaciones difusionales. Por otro lado, las hipótesis y metodología de cálculo son las ya mencionadas para la reacción de NO con los catalizadores de potasio. En el caso de los catalizadores de cromo se han estudiado los cuatro mecanismos de reacción propuestos en el

capítulo anterior. En la Tabla 8.2 se recogen los parámetros estimados con los diferentes modelos analizados. Para los catalizadores de cromo los resultados obtenidos mediante el modelo de Smith y Chambrion son muy similares. A diferencia de lo que ocurría para los catalizadores de potasio, la combinación de ambos modelos (Smith y Chambrion), en el mecanismo denominado Zhu (I), empeora la simulación de los datos experimentales. El ajuste con un menor valor de la función objetivo corresponde, en este caso, al de Zhu (II).

Tabla 8.2. Parámetros estimados con los diferentes modelos propuestos.

	Smith	Chambrion	Zhu (I)		Zhu (II)	
			Smith	Chambrion	Smith	Chambrion
<b>Kads,o (atm<sup>-1</sup>)</b>	0.22	0.20	0.10	0.66	0.22	0.50
<b>ΔH<sub>ads</sub> (KJ/mol)</b>	-87	-97	-23	-23	-100	-73
<b>k<sub>r0</sub> (mol/s-g)</b>	0.43		235		0.13	
<b>k<sub>r'0</sub> (mol/s-g)</b>		1.64		39391		21.31
<b>Ea<sub>r</sub> (KJ/mol)</b>	95	94	128	169	117	110
<b>F.O.</b>	0.047	0.048	0.11		0.04	

En la Figura 8.11 se representan las conversiones simuladas usando el modelo de Zhu (II) frente a la conversión experimental, como puede observarse el modelo reproduce bastante bien los resultados experimentales.

La Figura 8.12 representa la evolución de la conversión de NO frente al tiempo espacial, para 600 ppm de NO y temperaturas entre los 600 y 650 °C. Las líneas continuas representan las conversiones simuladas usando el modelo Zhu (II) y los puntos los datos experimentales, reproduciéndose éstos bastante bien. La conversión de NO aumenta de forma notable con el tiempo espacial.



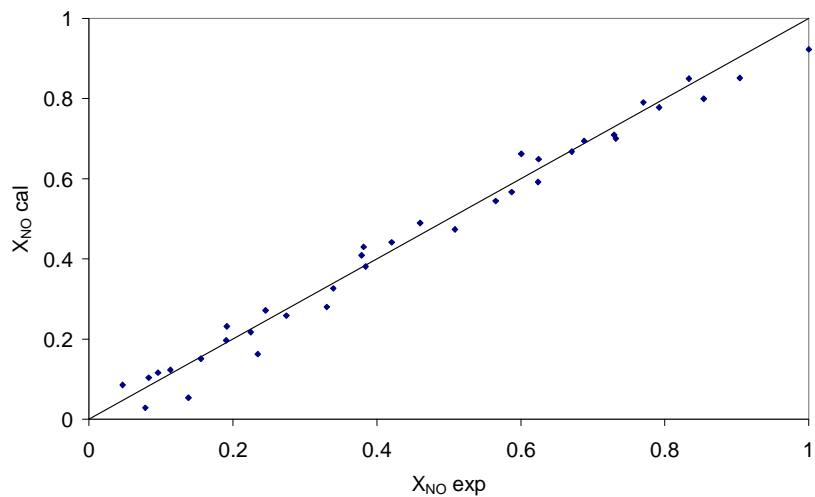


Figura 8.11. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo Zhu (II).

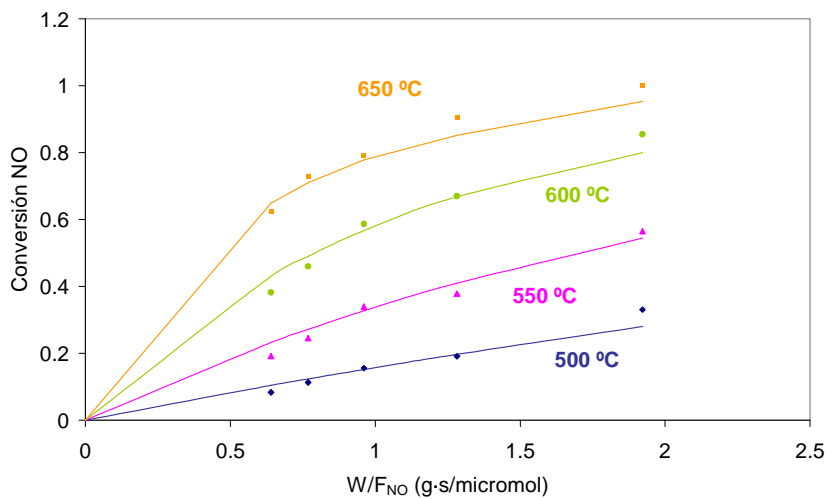


Figura 8.12. Evolución de la conversión de NO frente al tiempo espacial a diferentes temperaturas (600 ppm NO).

CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> como agente reductor.

Los mecanismos de reacción propuestos para la reducción de NO en presencia de un agente reductor se han basado en los resultados experimentales obtenidos y en la bibliografía encontrada. Tal y como se discutió para los catalizadores de potasio, para los catalizadores de cromo, el agente reductor debe estar adsorbido sobre la superficie de los mismo, para que se pueda producir la reducción del NO. Partiendo de esta premisa y de igual modo que en el capítulo anterior, se han ensayado dos mecanismos de reducción de NO en presencia de agentes reductores.

El primer mecanismo es de tipo Eley-Rideal, en el que el agente reductor se adsorbe sobre un centro activo y reacciona con una molécula de NO en fase gas. Para el monóxido de carbono coinciden las reacciones mostradas en el capítulo anterior. En el caso concreto del propileno, hemos observado que ni el oxígeno se quedaba retenido sobre la superficie carbonosa, ni salía en forma de CO<sub>2</sub>, sino que la reacción producía H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>. Aunque no se tienen claros los posibles intermedios, la reacción (3) describe correctamente los resultados experimentales.

Eley-Rideal



El segundo mecanismo es de tipo Langmuir-Hinshelwood, donde tanto el NO como el agente reductor adsorbidos reaccionan superficialmente para dar N<sub>2</sub>.

Langmuir-Hinshelwood



Las expresiones de velocidad, derivadas de estos dos mecanismos, utilizadas para la interpretación de los datos cinéticos obtenidos en la reducción de NO se presentan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Ecuaciones de velocidad de los mecanismos estudiados para la reducción de NO en presencia de CO o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Modelo	Ecuación cinética
ER <sub>CO</sub>	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot P_{NO} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{1 + K_{CO} \cdot P_{CO}}$
LH <sub>CO</sub>	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot K_{NO} \cdot P_{NO} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{(1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{NO} \cdot P_{NO})^2}$
ER <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot P_{NO} \cdot K_{C_3H_6} \cdot P_{C_3H_6}}{1 + K_{C_3H_6} \cdot P_{C_3H_6}}$
LH <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub>	$-r_{NO} = \frac{k_r \cdot K_{NO} \cdot P_{NO} \cdot K_{C_3H_6} \cdot P_{C_3H_6}}{(1 + K_{C_3H_6} \cdot P_{C_3H_6} + K_{NO} \cdot P_{NO})^2}$

donde K<sub>CO</sub>, K<sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> y K<sub>NO</sub> son las constantes de equilibrio de adsorción de las moléculas de CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y NO, y k<sub>r</sub>, k<sub>r</sub>, k<sub>r</sub>, k<sub>r</sub>, las constantes de la reacción superficial.

Como puede observarse en la Tabla 8.4, ambos modelos presentan valores bajos de los residuales, que indican una buena simulación de los datos experimentales. Más concretamente, tanto para la reacción con CO como agente reductor como para las reacciones con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, el mecanismo tipo Langmuir Hinshelwood es el que reproduce mejor los datos experimentales.

La Figura 8.13 representa la conversión de NO simulada numéricamente, frente a la conversión obtenida experimentalmente, para el mecanismo LH, usando CO como agente reductor, donde puede observarse la bondad del ajuste.

La Figura 8.14 muestra las conversiones calculadas con el modelo de LH para el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> como agente reductor. Aunque, en este caso, ambos mecanismos reproducen adecuadamente los resultados experimentales, lo que podría indicar que se producen los dos a la vez y de manera simultánea.

Tabla 8.4. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos en los modelos de reducción de NO en presencia de CO o de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

<b>Modelo</b>	<b>k<sub>NOo</sub></b> <b>(mol/g-s)</b>	<b>E<sub>aNO</sub></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b>K<sub>CO/C3H6</sub></b> <b>(atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔH<sub>CO/C3H6</sub></b> <b>(atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>K<sub>NO</sub></b> <b>(atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>ΔH<sub>NO</sub></b> <b>(atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>F.O.</b>
<b>ER<sub>CO</sub></b>	23.65	57	0.375	-31.9			0.18
<b>LH<sub>CO</sub></b>	24.18	97	0.048	-42.1	0.97	-48.5	0.018
<b>ER<sub>C3H6</sub></b>	5.1e <sup>3</sup>	97	0.006	-69.6			0.024
<b>LH<sub>C3H6</sub></b>	1.17e <sup>7</sup>	108	0.99	-31.7	0.01	-11.9	0.011

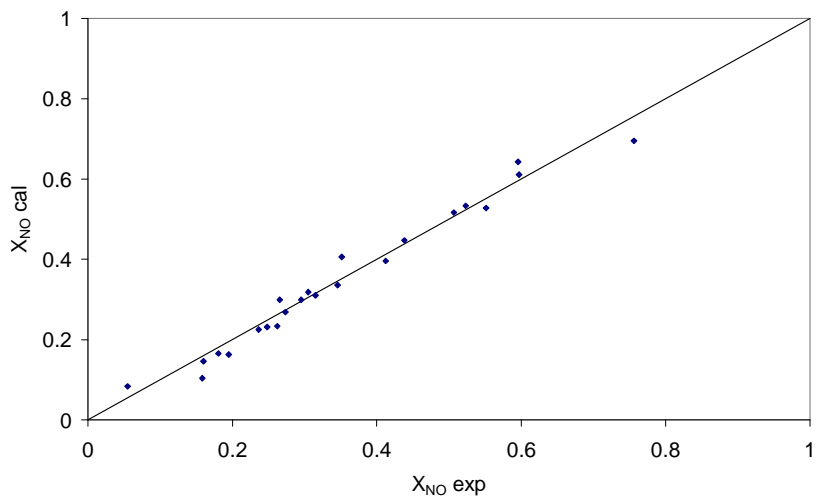


Figura 8.13. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo tipo  $LH_{CO}$ .

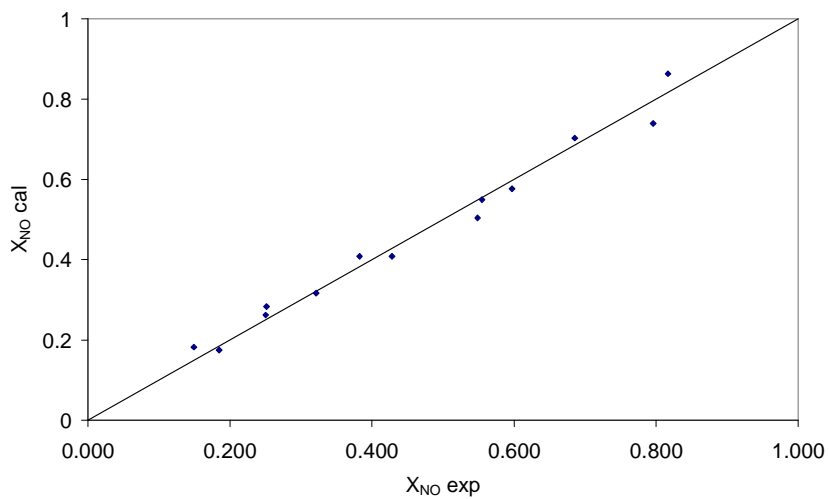


Figura 8.14. Conversiones calculadas frente a las experimentales para el mecanismo tipo  $LH_{C_3H_6}$ .

#### 8.4 Conclusiones

La presencia de cromo como fase activa en el catalizador produce un considerable aumento de la conversión de NO con respecto al soporte carbonoso utilizado.

El tratamiento térmico resulta desfavorable para la reducción del NO debido a la eliminación de los grupos oxigenados superficiales, que por un lado mejoran la actividad del catalizador, ya que forman parte del mecanismo de reacción y además disminuyen la dispersión del cromo.

La presencia de CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en los gases de reacción aumenta de forma significativa la reducción del NO. No se ha detectado ninguna variación en el comportamiento del catalizador con la adición de SO<sub>2</sub>. La presencia de O<sub>2</sub> a bajas temperaturas aumenta ligeramente la actividad del catalizador, aunque se produce una leve gasificación del soporte carbonoso.

Los resultados experimentales obtenidos para la reducción del NO con carbón se pueden representar satisfactoriamente mediante un modelo cinético basado en un mecanismo simple que engloba los dos más importantes mecanismos de reducción NO propuestos en bibliografía.

En presencia de gases reductores como CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se ha comprobado, que el agente reductor y el NO se adsorben y reaccionan para producir N<sub>2</sub> de manera selectiva (LH). Aunque un mecanismo Eley-Rideal (ER), en el que el agente reductor adsorbida reacciona con una molécula de NO en fase gas, no es del todo descartable, sobre todo cuando el agente reductor es el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

#### Bibliografía

---

<sup>1</sup> F. Kapteijn, G. Marbán, J. Rodríguez-Mirasol, A. Moulijn. Kinetic Analysis of the Decomposition of Nitrous Oxide over ZSM-5 Catalysts. Journal of Catalysis 1997, 167, 256-265.

- <sup>2</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea. NO reduction by activated carbons. 7. Some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reaction. *Energy & Fuels* 1996, 10, 158-168.
- <sup>3</sup> G. Busca, M.A. Larrubia, L. Arrighi, G. Ramis. Catalytic abatement of NOx: Chemical and mechanistic aspects. *Catalysis Today* 2005, 107-108, 139-148.
- <sup>4</sup> D. Finno, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia. Catalytic removal of NOx and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides. *Journal of Catalysis* 2006, 242, 38-47.
- <sup>5</sup> T. Grzybek, M. Rogóz, H. Papp. The interaction of NO with active carbons promoted with transition metal oxides/hydroxides. *Catalysis Today* 2004, 90, 61-68.
- <sup>6</sup> M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea. NO reduction by activated carbon. 6. Catalysis by transition metals. *Energy & Fuels* 1995, 9, 976-983.
- <sup>7</sup> S. Stegenga, R. van Soest, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. Nitric oxide reduction and carbon monoxide oxidation over carbon-supported copper-chromium catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 1993, 2, 257-275.
- <sup>8</sup> F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch, J.A. Moulijn. Alternatives to Noble Metal Catalysts for Automotive Exhaust Purification. *Catalysis Today* 1993, 16, 273-287.
- <sup>9</sup> M. Wojciechowska, M. Zielínski, W. Przystajko, M. Pietrowski. NO decomposition and reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over transition metal oxides supported on MgF<sub>2</sub>. *Catalysis Today* 2007, 119, 44-47.
- <sup>10</sup> N.A.S. Amin, E.F. Tan, Z.A. Manan. SCR of NOx by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: comparison between Cu/Cr/CeO<sub>2</sub> and Cu/Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* 2004, 222, 100-106.
- <sup>11</sup> E. González-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J.J. Rodríguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research* 2004, 38, 3043-3050.
- <sup>12</sup> G. Marbán, R. Antuña, A.B. Fuertes. Low-temperature SCR of NOx with NH<sub>3</sub> over activated carbon fiber composite-supported metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 41, 323-338.
- <sup>13</sup> M.C.M. Alvim-Ferraz, C.M.T.B. Gaspar. Impregnated active carbons to control atmospheric emissions: Influence of impregnation methodology and raw material on the catalytic activity. *Environmental Science and Technology* 2005, 39, 6231-6236.

- <sup>14</sup> T. Tsoncheva, R. Nickolov, D. Mehandjiev. Effect of chromium on copper containing activated carbon catalysts for methanol decomposition. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2001, 72, 383-390.
- <sup>15</sup> N.-o. Ikenaga, T. Tsuruda, K. Senma, T. Yamaguchi, Y. Sakurai, T. Suzuki. Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide using activated carbon-supported catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, 39, 1228-1234.
- <sup>16</sup> J. Pasel, P. Käßner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, H. Papp. Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998, 18, 199-213.
- <sup>17</sup> C.-Y. Lu, M.-Y. Wey. Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas. *Fuel Processing Technology* 2007, 88, 557-567.
- <sup>18</sup> J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. De Salinas-Martínez Lecea. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn conditions on activated carbon-supported metals. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2000, 130 B, 1427-1432.
- <sup>19</sup> J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. De Salinas-Martínez Lecea. Effect of the support in De-NO<sub>x</sub> HC-SCR over transition metal catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2000, 70, 199-206.
- <sup>20</sup> M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano, C. De Salinas-Martínez Lecea. NO(x) reduction by carbon supporting potassium-bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2000, 25, 11-18.
- <sup>21</sup> C. Braekman-Danheux, R. Moliner, A. Fontana, S. Vassilev, I. Suelves. Coal chars doped with transition metals as low cost catalytic sorbents for NO<sub>x</sub> reduction. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints* 1998, 43, 857-860.
- <sup>22</sup> Y.H. Li, G.Q. Lu, V. Rudolph. The kinetics of NO and N<sub>2</sub>O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion. *Chemical Engineering Science* 1998, 53, 1-26.
- <sup>23</sup> Y.H. Li, L.R. Radovic, G.Q. Lu, V. Rudolph. A new kinetic model for the NO-carbon reaction. *Chemical Engineering Science* 1999, 54, 4125-4136.
- <sup>24</sup> M. Kang, C. Lee. Methylene chloride oxidation on oxidative carbon-supported chromium oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2004, 266, 163-172.



- <sup>25</sup> G.S. Szymáski, T. Grzybek, H. Papp. Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Catalysis Today* 2004, 90, 51-59.
- <sup>26</sup> H. Yamashita, A. Tomita, H. Yamada, T. Kyotani, L.R. Radovic. Influence of Char Surface Chemistry on the Reduction of Nitric Oxide with Chars. *Energy & Fuels* 1993, 7, 85-89.
- <sup>27</sup> J.L. Figueredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999, 37, 1379-1389.
- <sup>28</sup> Z.H. Zhu, L.R. Radovic, G.Q. Lu. Effects of acid treatments of carbon on N<sub>2</sub>O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts. *Carbon* 2000, 38, 451-464.
- <sup>29</sup> M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, S.V. Vassilev, C. Braekman-Danheux. Low cost catalytic sorbents for NO<sub>x</sub> reduction. 2. Tests with no reduction reactives. *Fuel* 2003, 82, 771-782.
- <sup>30</sup> I. Aarna, E.M. Suuberg. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction. *Fuel* 1997, 76, 475-491.
- <sup>31</sup> M. Li, K. Seshan, L. Lefferts. Selective removal of NO<sub>2</sub> in the presence of oxygen and NO over Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 50, 143-151.
- <sup>32</sup> R.N. Smith, J. Swinehart, D. Lesnini. The oxidation of carbon by nitric oxide. *Journal of Physical Chemistry* 1959, 63, 544-547.
- <sup>33</sup> Z.H. Zhu, J. Finnerty, G.Q. Lu, R.T. Yang. Opposite roles of O<sub>2</sub> in NO- and N<sub>2</sub>O-Carbon reactions: An ab initio study. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 821-830.
- <sup>34</sup> J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. De Salinas-Martínez Lecea. The selective reduction of NO<sub>x</sub> with propene on Pt-beta catalyst: A transient study. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 74, 313-323.
- <sup>35</sup> D. Mehandjiev, E. Bekyarova, M. Khristova. Study of Ni-Impregnated Active Carbon. II. Catalytic Behavior in NO Conversion. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 192, 440-446.
- <sup>36</sup> J. Yang, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find. Reaction of NO with carbonaceous materials. 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black. *Carbon* 2000, 38, 729-740.
- <sup>37</sup> T. Suzuki, T. Kyotani, A. Tomita. Study of the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994, 33, 2840-2845.

---

<sup>38</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy".

Edited by: J. Chastain, R.C. King, Jr. Published by: Physical Electronics, Inc.

<sup>39</sup> J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, J.M. Thomas. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. Carbon 1995, 33, 1641-1653.

## 9 Conclusiones generales.

En esta Tesis se han preparado carbones activos de cáscara de cítrico y de lignina, tanto por activación química, como por activación física.

Los carbones activos preparados a partir de residuos de cáscara de naranja mediante carbonización y activación física con  $\text{CO}_2$  poseen una estructura porosa bien desarrollada. Además poseen un importante contenido en sales de potasio y calcio, que los hace muy interesantes para ser usados en diferentes aplicaciones catalíticas, como la eliminación de contaminantes gaseosos. Mediante un lavado ácido se puede eliminar la materia inorgánica de la que está formado, liberando, con ello, parte de su estructura microporosa. Con un tratamiento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , estos carbones sufren una activación adicional debido a la presencia de potasio, que actúa como agente gasificante, llegando incluso a obtener un carbón activo (SC-G-T-W) con un  $A_{\text{BET}}$  de  $1200\text{ m}^2/\text{g}$  y una gran contribución de micro y mesoporos.

A los carbones activos de cáscara de cítrico, preparados mediante activación química con ácido fosfórico, se les depositó  $\text{Cr}^{3+}$  en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como fase activa, debido a que con el tratamiento con ácido fosfórico y el posterior lavado, los carbones activos perdían toda la materia inorgánica, obteniéndose así catalizadores de cromo soportados sobre carbones activos. El cromo se encuentra bien disperso en los soportes carbonosos que presentan una superficie más oxidada, estando probablemente presente como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estos catalizadores y carbones activos poseen un elevado desarrollo poroso, con una contribución significativa de micro y mesoporos, aunque la impregnación con cromo implica un cierto bloqueo de la estructura porosa. La realización de un tratamiento térmico produce una contracción de la porosidad generada por la rotura de los enlaces cruzados formados durante el proceso de activación, responsables del desarrollo poroso; y elimina en gran medida los grupos oxigenados superficiales. Los carbones que son sometidos a un tratamiento térmico para eliminar los grupos oxigenados superficiales presentan una menor dispersión y un menor desarrollo de la estructura porosa.

La adsorción de  $\text{SO}_2$  ha sido estudiada sobre diferentes carbones activos preparados a partir de lignina Alcell® y cáscara de cítrico.

La adsorción de  $\text{SO}_2$  en los carbones de lignina, que no poseen ninguna fase activa, ni contienen materia inorgánica, se ve favorecida por la presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que promueven la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  y su posterior hidratación para dar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La adsorción de  $\text{SO}_2$  en estos carbones se produce principalmente en los microporos mayores de  $7\text{Å}$ . La presencia del  $\text{CO}_2$  disminuye la adsorción de  $\text{SO}_2$ , mientras que la presencia de  $\text{NO}$  no modifica la capacidad de adsorción de  $\text{SO}_2$  de los carbones. La simulación de las curvas de ruptura se ha realizado usando diferentes modelos. Mediante un modelo sencillo de Bohart y Adams se consigue obtener buenas correlaciones entre los tiempos de ruptura experimentales y simulados. Mientras que con un modelo más riguroso, y un mecanismo de reacción adecuado, se consiguen unas simulaciones de las curvas de ruptura completas aceptables.

En general, los carbones de cáscara de cítrico, preparados mediante activación física con  $\text{CO}_2$ , son los que adsorben una mayor cantidad de  $\text{SO}_2$ . Esto es debido principalmente a la presencia de potasio, como muestra la importante disminución de las cantidades adsorbidas, cuando se realiza un lavado ácido, que elimina prácticamente toda la materia inorgánica. Mientras que los carbones de lignina requieren tratamientos térmicos a altas temperaturas para poder ser reutilizados, los de cáscara de cítrico pueden ser usados de nuevo con una regeneración térmica a una temperatura intermedia de unos  $500\text{ °C}$ , debido a que el potasio favorece la transferencia de oxígeno al carbón, regenerando el centro activo. La oxidación de  $\text{SO}_2$  y posterior adsorción de  $\text{SO}_3$  ocurre en microporos mayores de  $7\text{ Å}$ , mientras que en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , tanto ésta como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formado, se adsorben tanto en microporos anchos como en los más estrechos. La presencia de  $\text{NO}$  favorece la adsorción de  $\text{SO}_2$  en las condiciones estudiadas.

La adsorción de  $\text{NO}$  sobre diferentes carbones activos preparados a partir de lignina Alcell® y cáscara de cítrico ha sido analizada.

En los carbones de lignina la adsorción mejora con la eliminación de los grupos oxigenados superficiales y la oxidación está fuertemente influenciada por el volumen de los microporos. La adsorción de NO se produce en una microporosidad cercana a los 7Å. La presencia del SO<sub>2</sub> impide la adsorción de NO, probablemente el SO<sub>2</sub> se adsorbe en los mismos centros activos en los que se produce la oxidación del NO a NO<sub>2</sub>.

Los carbones de cáscara de cítrico preparados mediante activación física con CO<sub>2</sub> poseen el mejor comportamiento para la adsorción de NO, que el resto de carbones preparados, debido, también, a la presencia de potasio. La presencia de H<sub>2</sub>O favorece la adsorción de NO debido a la formación de HNO<sub>3</sub> que libera los centros activos. La capacidad de regeneración de estos carbones es limitada. La adsorción y oxidación/hidratación de NO en los carbones de cáscara de cítrico se produce principalmente en microporos de tamaño mayor a los 7Å.

En la reducción directa de NO, el carbón activo SC-G obtenido por activación física de cáscara de cítrico presenta unas conversiones más elevadas que el resto. La presencia de potasio y calcio, y la gran cantidad de grupos oxigenados superficiales parecen ser responsables de los altos niveles de conversión. La presencia de CO aumenta considerablemente la conversión de NO, mientras que el propileno no muestra ningún cambio, en las condiciones de operación estudiadas. Se han alcanzado conversiones mayores del 40%, en presencia de oxígeno, obteniéndose como productos de reacción N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, siendo la gasificación del carbón menor del 25%. El principal inconveniente es que la presencia de SO<sub>2</sub> produce una inhibición importante y de forma irreversible del carbón activo para la reducción del NO, debido a la formación de algún compuesto de alta estabilidad, que parece ser K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aunque, la adición de CO retrasa el envenenamiento del catalizador en presencia de SO<sub>2</sub>, permitiendo por un largo periodo de tiempo la eliminación simultánea de NO y SO<sub>2</sub>. Los resultados experimentales, para la reducción directa de NO con el carbón activo de cáscara de cítrico, han sido simulados adecuadamente, mediante el desarrollo de un modelo cinético, basado en los mecanismos encontrados en bibliografía y en nuestras propias observaciones. En presencia de CO como gas reductor, el mecanismo que

mejor reproduce los resultados obtenidos es un mecanismo tipo Lanmuir-Hinshelwood (LH), en el que tanto el agente reductor como el NO, están adsorbidos. Aunque, el mecanismo tipo Eley-Rideal (ER), no puede ser totalmente descartado.

Los estudios de reducción directa de NO para los catalizadores de cromo, comparándolos con los resultados obtenidos por el soporte carbonoso, muestran que la presencia de cromo como fase activa en el catalizador produce un considerable aumento de la conversión de NO. El tratamiento térmico no es aconsejable para la reducción del NO debido a la eliminación de los grupos oxigenados superficiales, que por un lado mejoran la actividad del catalizador, ya que forman parte del mecanismo de reacción y además disminuyen la dispersión del cromo. La presencia de CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> en los gases de reacción aumenta de forma significativa la reducción del NO. No se ha detectado ninguna variación en el comportamiento del catalizador con la adición de SO<sub>2</sub>. La presencia de O<sub>2</sub> a bajas temperaturas aumenta ligeramente la actividad del catalizador, aunque se produce una leve gasificación del soporte carbonoso. Los resultados experimentales obtenidos para la reducción del NO con carbón han sido satisfactoriamente reproducidos mediante un modelo cinético basado en un mecanismo simple que engloba los dos más importantes mecanismos de reducción NO propuestos en bibliografía. En presencia de CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se ha comprobado, que el agente reductor y el NO se adsorben y reaccionan para producir N<sub>2</sub> de manera selectiva (LH). Aunque un mecanismo Eley-Rideal (ER), en el que el agente reductor adsorbida reacciona con una molécula de NO en fase gas, no es del todo descartable.