

REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO_x SOBRE SOPORTES CARBONOSOS. EFECTO DEL POTASIO Y EL CO

por

Diana López^a & Joseph Calo^b

Resumen

López D., & J. Calo: Reducción catalítica de NO_x sobre soportes carbonosos. Efecto del potasio y el CO. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **30** (116): 397-406. 2006. ISSN 0370-3908.

Los resultados del papel de CO como agente reductor y los efectos del potasio son registrados para los carbonizados de resina fenólica y carbón Wyodak. El efecto catalítico en la reducción del NO fue la reducción de la energía de activación y mayor producción de CO₂. La adición de CO cataliza la reducción del NO vía la creación de complejos superficiales más lábiles y facilita la desorción de otros complejos oxigenados. La reducción de N₂O sobre K-PRC mostró una energía de activación más baja que en la reducción de NO sobre los mismos materiales, produciendo principalmente CO₂. La adición de CO aumenta la evolución de CO₂ y tiene un efecto sobre el carbonizado K-DWY.

Palabras clave: carbonizado, catalizador, desorción a temperatura programada (TPD), reactividad.

Abstract

Results on the role of CO as a reducing agent and the effects of potassium are reported for the resin char and a Wyodak coal char. It is shown that catalytic enhancement of NO reduction by carbon is accompanied by a lower activation energy and greater CO₂ production. Additional CO in the gas phase catalyses NO reduction via the creation of more labile surface complexes and facilitation of desorption of other oxygen complexes. N₂O reduction on the K-promoted resin char exhibits lower activation energy than NO reduction over the same materials, and produces primarily CO₂. Additional CO increases CO₂ evolution and has an effect for the promoted demineralised Wyodak coal char.

Key words: char, catalyst, temperature programmed desorption (TPD), reactivity.

a Instituto de Química. Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia. Correo electrónico: diana_lopez@yahoo.com

b Brown University, Engineering Division, Providence, USA.

Introducción

El consumo de combustibles fósiles, fuente principal de energía de la sociedad industrial moderna, está aumentando diariamente. Sin embargo debido al consumo excesivo de energía, estos combustibles se han convertido en la principal fuente de contaminación ambiental debido a las emisiones continuas de CO₂, CO, hidrocarburos, SO₂, NOx y material particulado, las cuales han generado drásticos cambios en fenómenos atmosféricos tales como el incremento de la temperatura global, lluvia ácida, smog fotoquímico, disminución del ozono estratosférico y aumento del ozono troposférico (EPA, 2002).

Particularmente, los óxidos de nitrógeno (NOx) son considerados como uno de los gases más tóxicos emitidos a la atmósfera durante el proceso de combustión de combustibles fósiles en los sectores de la industria y el transporte.

Aunque actualmente se plantea el uso de tecnologías más limpias para la generación de energía a partir de la biomasa, caídas de agua, viento, colectores solares, celdas electroquímicas e hidrógeno, entre otras, el desarrollo global actual depende básicamente de los combustibles fósiles. Por lo tanto, es necesario desarrollar tecnologías más eficientes y que permitan reducir el nivel de las emisiones de contaminantes. La reducción de NOx por adsorbentes puede proporcionar una alternativa apropiada para el control las emisiones de NOx.

El carbón, además de ser la reserva energética más importante a nivel mundial, posee un gran número de propiedades que facilitan la obtención de materiales carbonosos con características físicas y químicas especiales. Estas propiedades están asociadas con su capacidad para la adsorción, catálisis y/o reacción con gases contaminantes para su transformación a compuestos que incluso pueden ser aprovechados como materia prima en la industria química. El bajo costo que implica la obtención de materiales carbonosos es de gran interés para su uso en procesos de control de contaminación ambiental. Para la reducción de NOx, el carbón puede actuar como reactivo, como catalizador y como soporte del catalizador. Para promover la vida útil y actividad de dichos sistemas, uno de los objetivos básicos es minimizar su papel como reactivo, especialmente en la presencia de oxígeno, y maximizar sus propiedades catalíticas. Por lo tanto el carbón debe incorporar un catalizador para reducir las temperaturas de operación y minimizar las pérdidas por gasificación del carbón.

Hay muchos informes acerca de la reducción de NO por materiales carbonosos impregnados con metales

alcalinos o metales de transición. (Illán-Gómez *et al.*, 1995a-b; Zhao *et al.*, 2002a) estudiaron la reducción de NO con materiales carbonosos impregnados con K, Ca y Fe en la presencia de O₂ y CO, observando un aumento en la conversión de NO. (Zhao *et al.*, 2001b) encontraron que los complejos catalíticos de Na-Fe tiene una actividad sinérgica en la reacción de NO-material carbonoso.

Ciertos gases como NH₃, CO, y H₂, actúan como agentes reductores en la reducción de NO sobre materiales carbonosos. En la literatura se ha señalado un mejoramiento en la reducción de NO en la presencia de CO debido a una reacción directa del NO con el CO catalizada por la superficie del carbón (Furusawa *et al.*, 1985; Aarna *et al.*, 1998a y 1999b) o por una reacción indirecta del CO con un oxígeno quimisorbido producido por el NO en la superficie (Chan *et al.*, 1983).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre el efecto de un catalizador (potasio), el papel del CO como agente reductor y la población de los complejos superficiales en la reducción catalítica de NOx sobre materiales carbonosos.

Sección experimental

Las medidas de reactividad se realizaron en un reactor de lecho fijo con un sistema de flujo de gases. Se utilizaron concentraciones hasta 4000 ppm de NO, N₂O, y CO en helio y 10000 ppm de N₂O. La composición de los gases se analizó en un equipo de quimioluminiscencia para NOx, un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS), y un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, Sigma 3B equipado con 2 columnas en paralelo: Carbosphere (N₂, CO and CO₂) y HayeSep D (N₂, CO₂ and N₂O). Dos tipos de carbonizados fueron examinados en este trabajo. Uno se preparó de la resina de fenol formaldehído, y el otro de muestras de carbón subbituminoso Wyodak obtenidas de un banco de muestras de carbón de PennState (DECS-26/PSOC-1566). Este último fue desmineralizado con HCl/HF. Todas las muestras fueron pirolizadas en un horno a 1273 K por 2 h en un flujo de helio y luego activadas con oxígeno a 793 K; hasta obtener una conversión de aproximadamente 6% para el carbonizado de la resina, y un 10% para el carbonizado de Wyodak. Parte de las muestras fueron impregnadas con acetato de potasio 0.5 M a 333 K por 4 h. El contenido final del potasio en el carbonizado fue determinado por extracción en HCl 1 M por 8 h.

El análisis por absorción atómica indicó un contenido de potasio de 2,03% por peso para el carbonizado de la resina, y 1,21% por peso para el carbonizado desmineralizado de Wyodak.

Los carbonizados fueron tratados térmicamente a 1223 K por dos horas en helio antes de cada experimento. Luego las muestras reaccionaron isotérmicamente en la mezcla de reacción a presión atmosférica hasta alcanzar la estabilización de la concentración de los productos para cada temperatura de reacción. Al final del experimento se cambió el gas de reacción por helio. Después de enfriar el sistema a temperatura ambiente, se realizó una desorción a temperatura programada (TPD) de los complejos superficiales en helio a aproximadamente 1273 K, monitoreando la composición de la fase gaseosa.

Resultados y discusión

NO Reducción. Un resumen de los datos de reactividad se presenta en la Figura 1. Como muestra la figura, en presencia de solo NO, la energía de activación para el carbonizado de la resina fenólica (PRC) fue aproximadamente 180 kJ/mol a temperaturas > 923 K. En presencia de CO, sin embargo, la reactividad aumentó (cerca de un

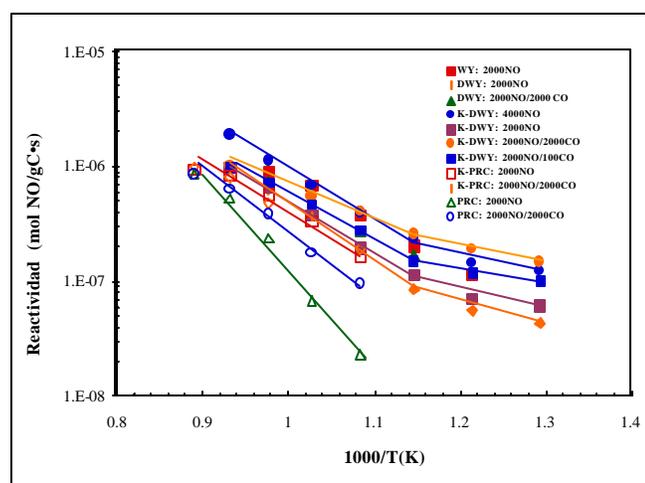


Figura 1. Datos de reactividad para varias muestras de carbonizados en la presencia y ausencia de CO en la mezcla de reacción.

factor de 8 en 923 K), y la energía de activación disminuyó a 97 kJ/mol. En presencia de potasio (K-PRC), la reactividad aumentó de nuevo cerca de un factor de dos a la temperatura más alta, y un factor de diez a la temperatura más baja, con respecto a la del carbonizado de resina en ausencia de CO. La presencia de potasio disminuyó la energía de activación a 89 kJ/mol. Sin embargo, la presencia de cantidades significativas de CO en el gas de reacción no pareció tener ningún efecto apreciable en la reactividad del carbonizado de resina impregnado con potasio, como si lo hubo para el carbonizado sin catalizador. Un resumen de estas energías de activación es presentado en la tabla 1.

En la presencia de solo NO, la energía de activación del carbonizado de Wyodak (WY) fue aproximadamente 68 kJ/mol a temperaturas > 823 K. Esta energía de activación tan baja es debida posiblemente a la presencia de impurezas de materia mineral catalítica; especialmente Ca. La tabla 2 presenta un resumen de energías de activación para la reacción del NO con el carbonizado desmineralizado Wyodak (DWY), impregnado con potasio (K-DWY) y con la adición de CO en el rango de temperatura de 773 a 1073 K. Se observa que la energía de activación del carbonizado desmineralizado no es constante sobre el rango de temperatura estudiado. Como se indica en la Figura 1, allí aparecen dos regímenes diferentes de temperatura, con un cambio de pendiente localizado cerca de 873 K. Este comportamiento

Tabla 1. Resumen de las energías de activación para la reacción de NO-carbonizado resina fenólica.

Carbonizado resina fenólica (PRC)	NO (ppm)	CO (ppm)	Energía de activación (kJ/mol) alta T
Sin potasio	2000	-	180
Sin potasio	2000	2000	97
Con potasio	2000	-	89
Con potasio	2000	2000	78

Tabla 2. Resumen de las energías de activación para la reacción de NO-carbonizado desmineralizado Wyodak.

Carbonizado desmineralizado (DWY)	NO (ppm)	CO (ppm)	Energía de activación (kJ/mol)	
			baja T	alta T
Sin potasio	2000	-	37	96
Sin potasio	2000	2000	-	72
Con potasio	4000	-	35	81.6
Con potasio	2000	-	34.5	85.7
Con potasio	2000	100	22.8	72.8
Con potasio	2000	2000	31.4	52

ha sido observado por otros (Aarna *et al.*, 1997c; Suuberg *et al.*, 1990) y se ha aceptado que este comportamiento es debido a un cambio en el mecanismo de un control de la velocidad de desorción (a temperatura baja) a un control de la velocidad de formación de complejos superficiales oxigenados (a alta temperatura).

En la presencia de CO en la mezcla de reacción, la reactividad del carbonizado desmineralizado de Wyodak (DWY) aumentó por un factor de dos a 773 K, con prácticamente ningún efecto a alta temperatura. La presencia de potasio aumentó la reactividad a temperaturas < 923 K sólo alrededor de un 50%, en comparación con el carbonizado desmineralizado en ausencia de CO. Esto supone que la presencia de potasio cataliza la reacción del NO-Carbonizado aumentando el número de sitios activos y/o la velocidad de movimiento en estos sitios, así como disminuyendo la energía de activación. Sin embargo, el efecto más significativo se observó para el carbonizado desmineralizado de Wyodak impregnado con potasio (K-DWY) con la presencia de CO. En este caso la reactividad aumentó cerca de 50% en el régimen de alta temperatura, y a un factor de tres en el régimen de baja temperatura, con respecto al K-DWY en la ausencia de CO. Las energías de activación disminuyeron en ambos regímenes de temperatura.

Se encontró también que siempre que hay un aumento de la reactividad debido a la catálisis por potasio o CO, la relación de los productos CO/CO₂ para el PRC disminuyó; es decir, hubo aumento en la producción CO₂. Sin embargo, la relación CO/CO₂ del DWY aumentó en la presencia de potasio y disminuyó en la presencia de CO. Las reactividades fueron cercanas a primer orden en NO para todas las muestras, lo que es consistente con los resultados previamente registrados para la muestra PRC (Calo *et al.*, 2001).

Los espectros de desorción térmica para el CO y CO₂ de los carbonizados de resina (PRC) indicaron que había considerablemente más complejos superficiales oxigenados en el carbonizado K-PRC que en el carbonizado sin impregnar (PRC) (6 veces a 1073 K), y esta diferencia aumentó con la disminución de la temperatura de reacción (12 veces a 923 K). Esto es consistente con la observación antes mencionada que el catalizador (potasio) aumenta la eficiencia con la disminución de la temperatura.

Sin embargo, una vez más, un comportamiento diferente se observó para el carbonizado desmineralizado Wyodak (DWY). En la Figura 2 se presentan los rendimientos de desorción de CO y CO₂ de las muestras DWY y K-DWY. Se puede observar que el carbonizado DWY ex-

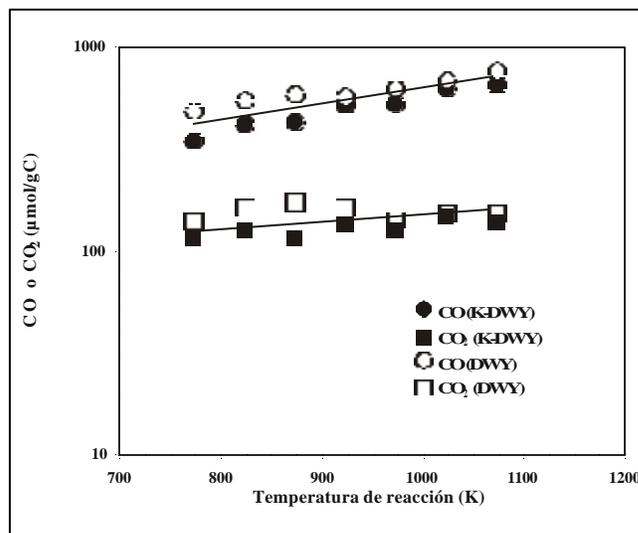


Figura 2. Rendimientos de desorción de CO y CO₂ para el carbonizado desmineralizado Wyodak con y sin catalizador (K-DWY y DWY) después de reacción en 2000 ppm NO.

hibe levemente cantidades más grandes de complejos oxigenados que el impregnado con potasio, especialmente a bajas temperaturas. Sin embargo, el carbonizado con potasio presenta mayor reactividad y una relación de productos CO/CO₂ más grande. Este comportamiento es consistente con la presencia de potasio aumentando la velocidad de movimiento en sitios activos.

Los espectros del CO₂ para el carbonizado de resina y el carbonizado desmineralizado de Wyodak ambos impregnados con potasio son presentados en la Figura 3. Como se observa, bajo estas condiciones, la concentración de NO

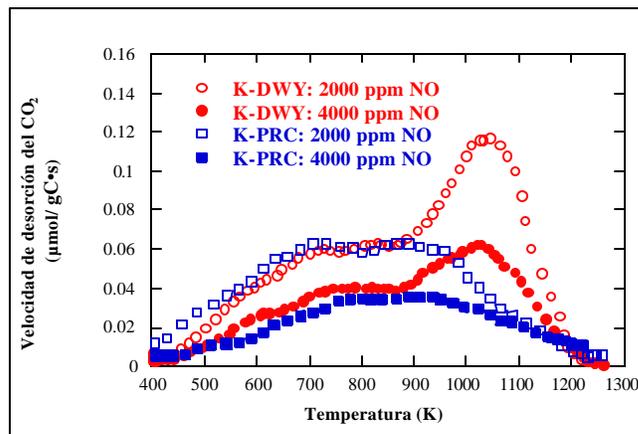


Figura 3. Velocidades de desorción del CO₂ para los carbonizados de resina y desmineralizado Wyodak con catalizador (K-PRC y K-DWY) después de reacción en 2000 ppm y 4000 ppm NO a 1073 K.

afecta apreciablemente la población de complejos oxigenados que producen CO_2 , tanto que la población disminuye al aumentar la concentración de NO. Este mismo efecto se notó para todas las temperaturas. Un mecanismo se ha propuesto para explicar este comportamiento incorporando los siguientes pasos en el mecanismo de reacción de NO-Carbonizado:



El primero ha sido propuesto en la literatura [12], y el último es propuesto basado en este trabajo.

El efecto de la adición de CO en los rendimientos térmicos de desorción para el carbonizado K-PRC y K-DWY es resumido en la Figura 4. Los rendimientos de desorción de CO y CO_2 son apreciablemente más grandes en el caso del K-DWY que para el K-PRC. Esto podría ser por lo menos parcialmente debido al efecto de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado. Como se observa, en el caso de la ausencia de CO, los rendimientos de desorción del CO y CO_2 aumentan con el aumento en la temperatura de la reacción para ambos carbonizados. La adición de 100 ppm CO en el caso del carbonizado K-PRC altera esta tendencia y los rendimientos de desorción de CO y CO_2 permanecen prácticamente constantes o muestran un leve decrecimiento con la temperatura de reacción. Sin embargo, la adición de 100 ppm CO en el caso del carbonizado K-DWY causa un mayor rendimiento de desorción de CO y CO_2 que los obtenidos para la reacción en solo NO y se favorecen con el aumento en la tempera-

tura de la reacción. Esto es consistente con el aumento observado en la reactividad. Sin embargo, la producción de CO_2 y los rendimientos de los complejos oxigenados que producen CO_2 son mayores. Por lo tanto, se propone que bajo estas condiciones, dos procesos ocurren en paralelo: NO reacciona con sitios con velocidades de movimiento más rápidas para producir CO_2 , y complejos oxigenados más estables que desorben CO_2 se forman en otros sitios.

En el caso del carbonizado de resina K-PRC, la adición de 2000 ppm CO causa una disminución en los rendimientos de desorción de CO y CO_2 con la temperatura de reacción. Así, grandes cantidades de CO causan un agotamiento significativo en la población de los complejos oxigenados con respecto al caso para la reacción en solo NO. Sin embargo, como se muestra en la Figura 1, la reactividad de la reducción de NO en el carbonizado K-PRC parece ser menos sensible en la presencia de CO con el aumento de la temperatura de reacción.

En el caso del carbonizado K-DWY, la adición de 2000 ppm CO causa una disminución en el rendimiento de desorción de CO con el aumento en la temperatura de reacción. Sin embargo, a temperaturas < 973 K, los rendimientos de desorción de CO son mayores que los obtenidos durante la reacción con solo NO, lo cual soporta el incremento en la reactividad a bajas temperaturas. Por otro lado, los rendimientos de desorción de CO_2 permanecen relativamente constantes con el aumento de la temperatura de reacción, pero aun mayores que los obtenidos durante la reacción en solo NO a bajas temperaturas.

En forma simplificada, el mecanismo de reducción de NO en un carbón impregnado con metal se puede separar en dos procesos –la formación de complejos oxigenados en la superficie y la desorción de ellos. Además, la formación de complejos oxigenados ocurre vía dos procesos: (1) el proceso redox en los sitios catalíticos del metal; por ejemplo, oxidación del metal por el NO y reducción por el carbón; y (2) la quimisorción no-catalítica del NO en sitios activos del carbón (Suuberg *et al.*, 1990). Aunque ambos procesos ocurren en paralelo, en la presencia de un catalizador activo de metal, el proceso redox parece generalmente ser el mecanismo dominante. El efecto de potasio en la reactividad de PRC es aumentar el número de sitios activos; mientras que el efecto de potasio en la reactividad del carbonizado K-DWY es aumentar la velocidad del movimiento en estos sitios. En este contexto, las siguientes hipótesis mecánicas parecen reconciliar nuestras observaciones. A bajas temperaturas de reacción, el comportamiento de desorción de los complejos oxigenados controla la reactividad global de la reducción. Eso es, el

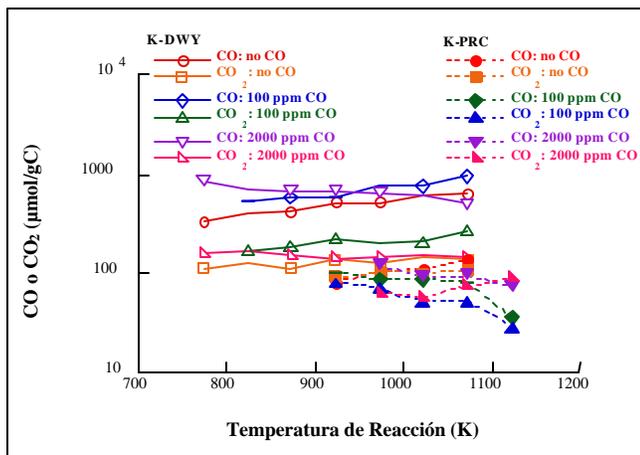


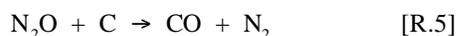
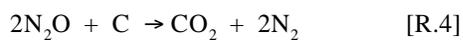
Figura 4. Rendimientos de desorción de CO y CO_2 para los carbonizados desmineralizado Wyodak y resina (K-DWY y K-PRC) después de reacción en 2000 ppm NO y en la presencia de las cantidades indicadas de CO en función de la temperatura.

ciclo redox en los sitios del potasio es suficientemente rápido para producir los sitios oxidados del carbón tan rápidamente como ellos son des poblados debido a la desorción. Con el aumento de la temperatura, sin embargo, la velocidad de desorción llega a ser lo suficientemente rápida que el proceso limitante de la velocidad llega a ser la velocidad reacción con sitios de potasio. La adición de CO en la fase gaseosa no parece intervenir con el proceso de oxidación catalítico para el carbonizado K-PRC; sin embargo, en el caso del carbonizado K-DWY, la adición de CO aumentó la reactividad y la formación de complejos oxigenados superficiales. La adición de CO aumentó la reactividad sólo a bajas temperaturas, probablemente vía la formación de complejos más lábiles formados por el CO (Calo *et al.*, 2001):



N₂O Reducción

N₂O ha sido reportado como un intermedio en la reacción del NO-carbón a bajas temperaturas (Illán-Gómez *et al.*, 1995c; Kapteijn *et al.*, 1996). La reacción heterogénea de N₂O con el carbón puede reducir N₂O a N₂ y producir CO₂ y CO:



A bajas temperaturas, los productos principales de la reacción son N₂ y CO₂ (Zhu *et al.*, 2000; Illán-Gómez *et al.*, 1995d; Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1957; Strickland-Constable, 1938a), y la cantidad de CO aumenta con el aumento de la temperatura.

La literatura revela conclusiones conflictivas con respecto al efecto del CO en la reacción N₂O-carbon. Por una parte se ha observado que la adición de CO aumenta generalmente la reducción N₂O (Kapteijn *et al.*, 1996; Strickland-Constable, 1938a-b; Madley *et al.*, 1953); mientras por otro lado (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1994) concluyeron que el CO no tiene un efecto directo en la reacción de N₂O con el carbonizado. Por lo tanto en este trabajo, los efectos del CO y el potasio en la reacción N₂O-carbón fueron explorados.

Resultados de la reactividad

Un resumen de los datos de reactividad y las energías de activación son presentados en la Figura 5 y la Tabla 3, respectivamente. Aparentemente, la presencia de potasio reduce la reactividad. La energía de activación para el carbonizado K-PRC fue 65 kJ/mol, sin embargo, su

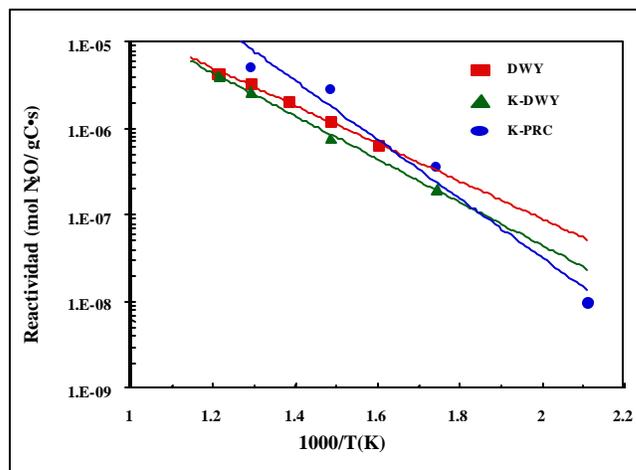


Figura 5. Datos de reactividad para las muestras de carbonizados en 10000 ppm N₂O.

Tabla 3. Resumen de las energías de activación para la reacción de N₂O con diferentes carbonizados.

Carbonizado	N ₂ O (ppm)	Energía de activación (kJ/mol)
K-PRC	10000	65
DWY	10000	41
K-DWY	10000	47

reactividad fue mayor que para las muestras desmineralizadas de Wyodak a temperaturas > 573 K. Ambos carbonizados impregnados con potasio mostraron un orden de reacción cercano a la unidad. También, la reducción de N₂O en estas muestras mostró energías de activación más bajas que las obtenidas para la reducción de NO sobre el mismo material. Esto es atribuido a la débil energía del enlace N-O (Zhu *et al.*, 2000).

Los resultados de dos experimentos representativos TPR (reacción a temperatura programada) son presentados en la Figura 6. Como se observa, la reducción de N₂O sobre los dos carbonizados impregnados con potasio empiezan alrededor de 473 K, mientras que una reducción apreciable de NO empieza a temperaturas más altas.

La reducción de N₂O sobre el carbonizado K-PRC exhibe mayor reactividad a alta temperatura y mayor rendimiento de los productos N₂ y CO₂ que el K-DWY. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor cantidad de potasio impregnado en el carbonizado como también a una mejor dispersión del catalizador. La reducción de N₂O sobre el carbonizado K-PRC produce principalmente CO₂ y muy poco CO a bajas temperaturas (el CO producido a

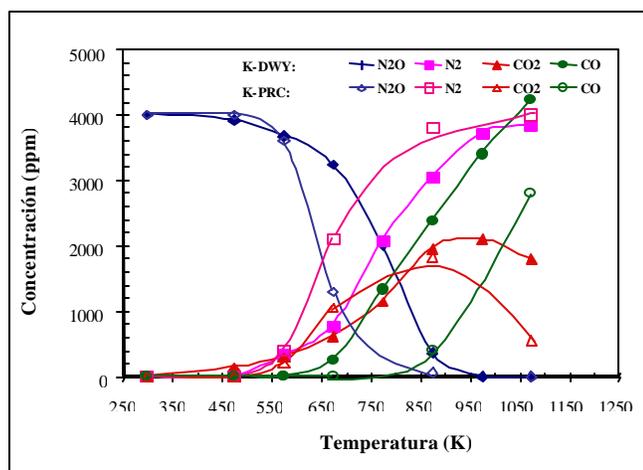


Figura 6. Comportamiento de las especies durante la reacción a temperatura programada (TPR) a 20 K/min en 4000 ppm N_2O en helio sobre los carbonizados desmineralizado Wyodak (K-DWY) y resina (K-PRC).

altas temperaturas es atribuido a la gasificación del CO_2). Sin embargo, mayor cantidad de CO es producido sobre el carbonizado K-DWY. Esto pudiera deberse a un efecto de la material mineral residual en el carbonizado desmineralizado, facilitando la desorción de complejos C(O) formados previamente durante la reacción.

Efecto de la adición de CO y la población de los complejos oxigenados:

Un resumen de reactividades del carbonizado de la resina y del desmineralizado Wyodak ambos impregnados con potasio, en la presencia de CO es presentado en la Figura 7. Como se observa, el K-DWY exhibe mayor reactividad que el K-PRC. Esto puede ser atribuido al efecto de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado Wyodak.

Para el carbonizado de resina K-PRC, la adición de CO en la mezcla de reacción no tiene un efecto observable en la velocidad de reducción de N_2O . Una comparación de los datos de evolución de CO y CO_2 para la muestra K-PRC siguiendo la reacción a 673 K en 4000 ppm N_2O y en una mezcla de 4000 ppm $N_2O/4000$ ppm CO se presenta en la Figura 8. Se nota que aunque la evolución de CO_2 permanece esencialmente igual, la evolución de CO es mucho mayor en el caso de la adición de CO. El hecho que la evolución de CO_2 permanezca igual es consistente con el hecho que la velocidad de reducción N_2O sea la misma. El aumento en la evolución de CO podría ser debido a CO desorbido a temperaturas mas bajas y re-quimisorbido para

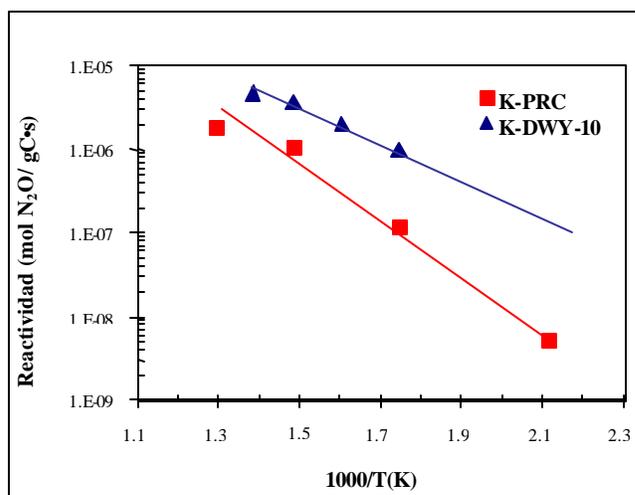


Figura 7. Datos de reactividad para los carbonizados desmineralizado Wyodak (K-DWY) y resina (K-PRC) en una mezcla de 4000 ppm $N_2O/4000$ ppm CO.

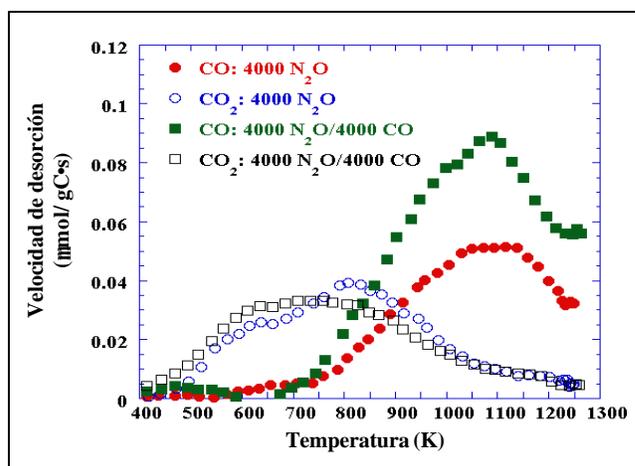


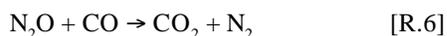
Figura 8. Comparación de los datos de evolución de CO y CO_2 para el carbonizado K-PRC después de la reacción a 673 K en 4000 ppm N_2O y en una mezcla de 4000 ppm $N_2O/4000$ ppm CO.

producir complejos a temperaturas más altas (Rodríguez-Mirasol *et al.*, 1994; Hall *et al.*, 1989).

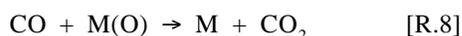
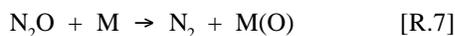
Sin embargo, diferentes resultados se obtuvieron para el carbonizado K-DWY. Para este carbonizado, la presencia de CO aumenta la reactividad y disminuye la energía de activación aproximadamente a 37 kJ/mol. Además, la conversión N_2O sobre este carbonizado a 673 K en 4000 ppm N_2O fue del 10%, mientras la adición de 4000 ppm CO aumentó la conversión a 74%, produciendo grandes cantidades de N_2 y CO_2 . El efecto de la adición de CO en

la distribución de los productos gaseosos para este carbonizado es presentado en la Figura 9.

Como se observa, la cantidad de CO_2 y N_2 son iguales, lo que indica que en la presencia de CO , la relación estequiométrica es:



La adición de CO aumenta la reactividad, probablemente vía la reacción indirecta de CO con un oxígeno quimisorbido depositado por el N_2O en la superficie, creando un sitio libre para una posterior reacción con N_2O . Sin embargo, la adición de CO parece no afectar los espectros de desorción del CO y CO_2 para el carbonizado K-DWY, como se muestra en la Figura 10. Por lo tanto, se asume que en la presencia de CO , el CO reacciona con oxígeno quimisorbido producido por la descomposición N_2O en un sitio catalítico activo de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado, liberando CO_2 y creando un sitio activo libre para posterior reacción con N_2O :



Conclusiones

Reducción de NO :

- La reactividad de la reducción de NO para los diferentes carbonizados tuvo un comportamiento cercano a primer orden. Un aumento en la concentración de NO disminuyó la relación de los productos CO/CO_2 ; es decir, relativamente más CO_2 fue producido al aumentar la concentración de NO . La energía de activación está en el rango de 160-180 kJ/mol para el carbonizado PRC, y disminuye a 80-90 kJ/mol para el mismo carbonizado impregnado con potasio. Las energías de activación son aun menores para el carbonizado de Wyodak y las reactividades exhiben un comportamiento de dos regímenes.
- La adición de CO "cataliza" la reducción de NO vía la creación de complejos más lábiles y facilitando la desorción de otros complejos oxigenados superficiales. Sin embargo, el efecto catalítico del CO es apreciable sólo a bajas temperaturas donde la reacción global es controlada por la velocidad de desorción de los complejos superficiales. Cuando la temperatura aumenta, el efecto catalítico del CO disminuye cuando la formación de los complejos superficiales llega a ser la etapa limitante de la velocidad. La energía de activación es comparable a la obtenida con el potasio.

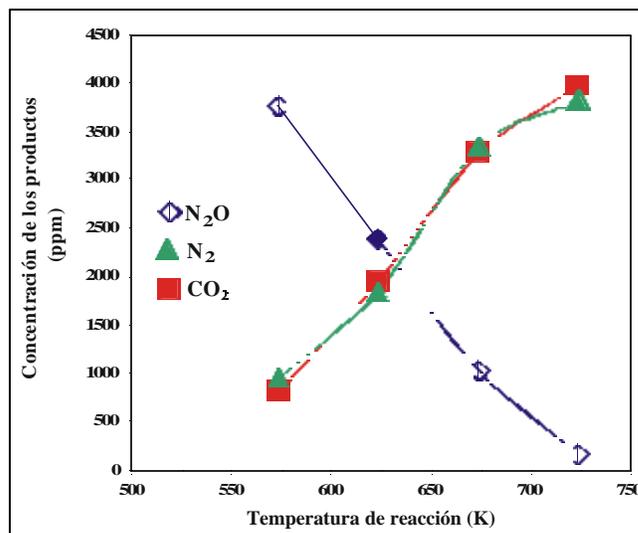


Figura 9. Distribución de los productos gaseosos de la reacción en una mezcla de 4000 ppm N_2O /4000 ppm CO sobre el carbonizado (K-DWY) en función de la temperatura.

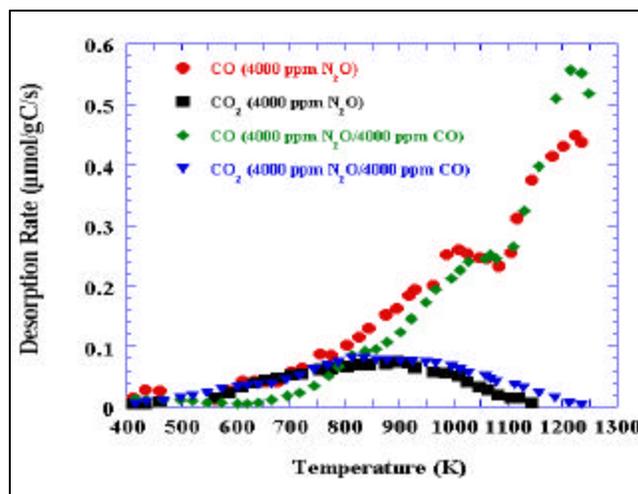


Figura 10. Comparación de los datos de evolución de CO y CO_2 para el carbonizado K-DWY después de la reacción a 673 K en 4000 ppm N_2O y en una mezcla de 4000 ppm $\text{N}_2\text{O}/4000$ ppm CO .

- El efecto del potasio fue aumentar apreciablemente la reactividad aumentando el número de sitios de reacción vía la dispersión de catalizador, y reduciendo la energía de activación. La adición de CO aumentó la reactividad, pero este efecto es secundario a la catálisis del metal y es solamente evidente a bajas temperaturas. En el carbonizado Wyodak, sin embargo, la adición de potasio aumentó la velocidad de movimiento en sitios activos.

- El mejoramiento en la reducción de NO por el carbón por medios “catalíticos” está acompañado de una energía de activación más baja y una mayor producción de CO₂. Este último es beneficioso ya que significa que menos carbón se consume por molécula de NO reducido.

Reducción de N₂O

- La reducción de N₂O con el carbonizado K-PRC exhibió una energía de activación (65 kJ/mol) mas baja que la obtenida para la reducción de NO sobre el mismo material. Esto es atribuido a la débil energía del enlace N-O en el N₂O. Esta es también la razón que la reducción del N₂O ocurra a mas bajas temperaturas que la reducción del NO.
- En el rango de concentración investigado, el orden de reacción para la reducción N₂O es cercano a primer orden sobre los carbonizados K-PRC y K-DWY, y orden cero sobre el carbonizado PRC. Este comportamiento es atribuido al hecho que la reacción es controlada por la formación de complejos superficiales catalizada por sitios metálicos en el carbonizado K-PRC, y la desorción de complejos oxigenados en el carbonizado PRC.
- El carbonizado K-PRC exhibió mayor reactividad a altas temperaturas y mayor producción de N₂ y CO₂ que el carbonizado K-DWY. Este comportamiento puede atribuirse a que más cantidad de potasio es presente en el carbonizado K-PRC, así como posiblemente mejor dispersión del potasio en el carbonizado de la resina. El CO producido a altas temperaturas, es atribuido a la gasificación del CO₂ en el caso del carbonizado K-PRC y a desorción de complejos C(O) previamente formados durante la reacción para el caso del carbonizado K-DWY.
- Para el carbonizado K-PRC, la adición de CO en la mezcla de reacción no tuvo un efecto observable en la velocidad de reducción del N₂O. Sin embargo, para el carbonizado K-DWY, el efecto de la adición de CO fue aumentar la reactividad y la producción de N₂ y CO₂, probablemente vía reacción del CO con oxígeno quimisorbido producido por la descomposición N₂O en sitios activos catalíticos de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado Wyodak. El carbonizado K-DWY exhibió mayor reactividad que el carbonizado K-PRC, como tambien mayor producción de CO₂. Esto es atribuido al efecto de la materia mineral residual en el carbonizado desmineralizado Wyodak.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el University Coal Research Program of the National Energy Technology Laboratory del Departamento de Energía de U.S. proyecto No. DE-FG26-97PC97267. D. López agradece a Fulbright-Colciencias por el soporte financiero.

Bibliografía

- Aarna, I. & Suuberg, E. M.** 1998a. A study of the reaction order of the carbon gasification reaction. En: 27th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh. pp: 3061-3068.
- _____, 1999b **The Role of Carbon Monoxide in the NO-Carbon Reaction.** Energy and Fuels, **13** (6): 1145-1153.
- _____, 1997c. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction. Fuel, **76** (6): 475-491.
- Calo, J., López, D., Burnett, A., Aarna, I. & Suuberg, E. M.** 2001. The NO-carbon reaction: the influence of CO and potassium on reactivity and populations of surface complexes. En: Proc. Carbon '01, Lexington, KY. Paper No. 61.
- Chan, L.K., Sarofim, A.F. & Beer, J.M.** 1983. Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions. Combustion & Flame, **52**: 37-45.
- EPA,** 2002. Latest findings on national air quality: 2001 status and trends. (EPA-454/K-02-01).
- Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. & Adschiri, T.** 1985. Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide: Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidized bed combustion of coal. Fuel, **64** (9): 1306-1309.
- Hall P.J. & Calo J.M.** 1989. **Secondary interactions upon thermal desorption of surface oxides from coal chars.** Energy and Fuels, **3** (3): 370-376.
- Illán-Gómez, M.J., Linares-Solano A., Radovic L.R. & Salinas-Martínez de Lecea C.** 1995a. **NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium.** Energy and Fuels, **9** (1): 112-118.
- _____. 1995b. **NO Reduction by Activated Carbons. 5. Catalytic Effect of Iron.** Energy and Fuels 1995, **9** (3): 540-548.
- _____. 1995c. **NO Reduction by Activated Carbons. 3. Influence of Catalyst Loading on the Catalytic Effect of Potassium.** Energy & Fuels, **9** (1): 104-111.
- _____. 1995d. **NO Reduction by Activated Carbons. 2. Catalytic Effect of Potassium.** Energy & Fuels, **9** (1): 97-103.
- Kapteijn F., Rodríguez-Mirasol J. & Moulijn J.** 1996. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. Applied Catalysis B: Environmental, **9** (1-4): 25-64.
- Madley D. & Strickland-Constable R.** 1953. The kinetics of the oxidation of charcoal with nitrous oxide. Faraday Society-Transactions, **49**: 1312-1324.
- Rodríguez-Mirasol J., Ooms A., Pels J., Kapteijn F. & Moulijn J.** 1994. NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-

bed combustion conditions. *Combustion and Flame*, **99** (3-4): 499-507.

Smith N., Lesnini D. & Mooi J. 1957. **The Oxidation of Carbon by Nitrous Oxide.** *J. Phys. Chem.*, **61** (1): 81-86.

Strickland-Constable R. 1938a. Part played by surface oxides in the oxidation of carbon. *Faraday Society-Transactions*, **34**: 1074-1079.

_____. 1938b. The oxidation of carbon by nitrous oxide. *Faraday Society-Transactions*, **34**: 1374-1384.

Suuberg, E.M., Teng, H. & Calo, J.M. 1990. Studies on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with carbon. En: 23rd International Symposium on Combustion, Pittsburgh. pp: 1199-1205.

Zhao, Z.B, Li, W. & Li, B.Q. 2002a. Catalytic reduction of NO by coal chars loaded with Ca and Fe in various atmospheres. *Fuel*, **81** (11-12): 1559-1564.

_____, Guan, R.G. & Li, B.Q. 2001b. *Fuel Chem. Technol.*, **29** (3): 232.

Zhu Z., Radovic LR. & Lu G. 2000. Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts. *Carbon*, **38** (3): 451-464.

Recibido el 1° de noviembre de 2005

Aceptado para su publicación el 27 de julio de 2006