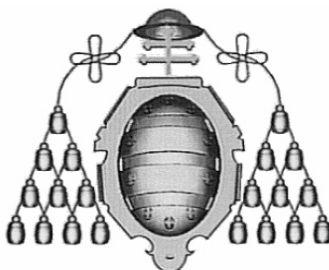


**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL  
MEDIO AMBIENTE**



**MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-  
CARBONO COMO SOPORTES DE  
CATALIZADORES DE DESNITRIFICACIÓN  
Y ADSORBENTES**

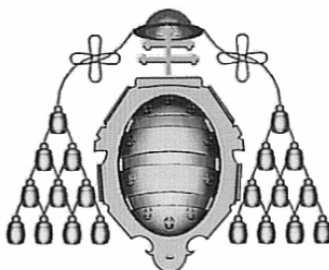
**TESIS DOCTORAL**

**POR**

**TERESA VALDÉS-SOLÍS IGLESIAS**

**2003**

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL**  
**MEDIO AMBIENTE**



**MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-  
CARBONO COMO SOPORTES DE  
CATALIZADORES DE DESNITRIFICACIÓN  
Y ADSORBENTES**

Tesis presentada por la Ingeniero Químico  
Teresa Valdés-Solís Iglesias para optar al grado  
de Doctor por la Universidad de Oviedo

Julio, 2003

LOS DOCTORES D. ANTONIO BENITO FUERTES ARIAS Y D. GREGORIO  
MARBÁN CALZÓN, INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y CIENTÍFICO TITULAR,  
RESPECTIVAMENTE, DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS

CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada **“MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-  
CARBONO COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE  
DESNITRIFICACIÓN Y ADSORBENTES”**, corresponde al trabajo  
realizado por Dña. Teresa Valdés-Solís Iglesias, y autorizan su presentación  
para optar al grado de Doctor.

Oviedo, 15 de Julio de 2003

D. Antonio B. Fuertes Arias

D. Gregorio Marbán Calzón

JESÚS ALBERTO PAJARES SOMOANO, DIRECTOR DEL INSTITUTO  
NACIONAL DEL CARBÓN DEL CONSEJO SUPERIOR DE  
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente Memoria titulada  
**“MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-CARBONO COMO  
SOPORTES DE CATALIZADORES DE DESNITRIFICACIÓN Y  
ADSORBENTES”**, ha sido realizada en este Instituto por Dña. Teresa  
Valdés-Solís Iglesias, bajo la dirección de los Doctores D. Antonio B.  
Fuentes Arias y D. Gregorio Marbán Calzón, para optar al grado de Doctor.

Oviedo, 15 de Julio de 2003

AUTORIZA LA PRESENTACIÓN DE ESTA MEMORIA:

D. JOSÉ COCA PRADOS, CATEDRÁTICO DIRECTOR DEL  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO  
AMBIENTE DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

EL DOCTOR D. JOSÉ COCA PRADOS, CATEDRÁTICO DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE, COMO TUTOR DE DOCTORADO DE LA INGENIERO DÑA. TERESA VALDÉS-SOLÍS IGLESIAS,

AUTORIZA:

la presentación de la presenta Memoria titulada “**MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-CARBONO COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE DESNITRIFICACIÓN Y ADSORBENTES**”, realizada por la Ingeniero Dña. Teresa Valdés-Solís Iglesias, bajo la dirección de los Doctores D. Antonio B. Fuertes Arias y D. Gregorio Marbán Calzón, para optar al grado de Doctor, dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

Oviedo, 15 de Julio de 2003

D. José Coca Prados

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	
<b>RESUMEN</b>	I
<b>ABSTRACT</b>	III
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>I. PREPARACIÓN DE MATERIALES MONOLÍTICOS CERÁMICO-CARBONO DE TIPO CELULAR</b>	5
<b>I.1    Introducción</b>	5
<b>I.2    Parte experimental</b>	10
I.2.1    Materiales	10
I.2.2    Preparación de los monolitos cerámico-carbono	12
I.2.3    Caracterización de los monolitos cerámico-carbono	14
I.2.3.1    Concentración de carbono	14
I.2.3.2    Análisis termogravimétricos	14
I.2.3.3    Microscopía	15
I.2.3.4    Análisis textural	15
I.2.3.5    Resistencia mecánica	15
I.2.3.6    Análisis elemental	16
I.2.3.7    Medidas de conductividad eléctrica	16
<b>I.3    Resultados y discusión</b>	16
I.3.1    Análisis de la etapa de impregnación	16
I.3.2    Evaluación de diferentes materiales poliméricos como precursores de carbono	23
I.3.3    Activación física de los monolitos recubiertos de carbono	26
I.3.4    Activación química de los monolitos cerámico-carbono	30

Índice	
I.3.5	Microestructura de los monolitos cerámico-carbono y resistencia mecánica 31
I.3.6	Evaluación de las propiedades eléctricas de los monolitos cerámico-carbono 33
I.3.7	Evaluación de los monolitos cerámico-carbono activados para la adsorción de bajas concentraciones de n-butano 35
<b>I.4</b>	<b>Conclusiones 36</b>
<b>I.5</b>	<b>Bibliografía 38</b>
<b>II.</b>	<b>PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE MANGANESO Y VANADIO SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS CERÁMICO-CARBONO PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO<sub>x</sub> CON NH<sub>3</sub> A BAJA TEMPERATURA</b>
<b>II.1</b>	<b>Introducción 43</b>
<b>II.2</b>	<b>Parte experimental 52</b>
II.2.1	Preparación del soporte 52
II.2.2	Preparación de los catalizadores 53
II.2.2.1	Catalizadores de manganeso 53
II.2.2.2	Catalizadores de vanadio 53
II.2.3	Caracterización de los catalizadores 54
II.2.4	Medida de la actividad catalítica 55
<b>II.3</b>	<b>Resultados y discusión 57</b>
II.3.1	Distribución del catalizador en el soporte. Análisis cualitativo 57
II.3.2	Factores que afectan a la actividad catalítica de los catalizadores de manganeso 59
II.3.2.1	Efecto de la química superficial del soporte 59
II.3.2.2	Efecto de las propiedades texturales del soporte 62

II.3.2.3	Efecto del pre-intercambio con NaOH del soporte oxidado	70
II.3.3	Factores que afectan a la actividad catalítica de catalizadores de vanadio	73
II.3.3.1	Efecto del grado de activación del soporte y del método de adición de la fase activa	73
II.3.3.2	Efecto de la oxidación del soporte y del pre-intercambio con NaOH del soporte oxidado	74
II.3.3.3	Efecto del tratamiento térmico del catalizador	76
II.3.3.4	Comparación entre los catalizadores de óxido de manganeso y los de óxido de vanadio	78
<b>II.4</b>	<b>Conclusiones</b>	78
<b>II.5</b>	<b>Bibliografía</b>	80
<b>III.</b>	<b>EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDO DE MANGANESO EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO A BAJA TEMPERATURA</b>	
<b>III.1</b>	<b>Introducción</b>	87
<b>III.2</b>	<b>Parte experimental</b>	91
III.2.1	Preparación de los soportes monolíticos cerámico-carbono	91
III.2.2	Preparación y características del catalizador	91
III.2.3	Medida de la actividad catalítica y selectividad	92
III.2.4	Medida del efecto del SO <sub>2</sub> y del H <sub>2</sub> O en la actividad catalítica	95
III.2.5	Gasificación del catalizador	96
III.2.6	Experimentos de desorción térmica programada (TPD) y oxidación de amoníaco	96
<b>III.3</b>	<b>Resultados y discusión</b>	96
III.3.1	Estabilidad del soporte en condiciones oxidantes	96



Índice	
III.3.2	Velocidad de reacción y selectividad 99
III.3.3	Efecto del SO <sub>2</sub> en la actividad catalítica 116
III.3.4	Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad catalítica 118
<b>III.4</b>	<b>Conclusiones 123</b>
<b>III.5</b>	<b>Bibliografía 124</b>
<b>IV.</b>	<b>REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO A BAJA TEMPERATURA MEDIANTE CATALIZADORES DE ÓXIDO VANADIO SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-CARBONO</b>
<b>IV.1</b>	<b>Introducción 129</b>
<b>IV.2</b>	<b>Parte experimental 134</b>
IV.2.1	Preparación del soporte monolítico cerámico-carbono 134
IV.2.2	Preparación y caracterización del catalizador 134
IV.2.3	Medida de la actividad y la selectividad 135
IV.2.4	Medida del efecto del SO <sub>2</sub> y del H <sub>2</sub> O en la actividad catalítica 138
IV.2.5	Gasificación del catalizador 138
IV.2.6	Experimentos de desorción térmica programada (TPD) 138
IV.2.7	Experimentos en condiciones reales de utilización 139
<b>IV.3</b>	<b>Resultados y discusión 140</b>
IV.3.1	Estabilidad del catalizador en condiciones oxidantes 140
IV.3.2	Velocidad de reacción 143
IV.3.3	Efecto de la presencia de SO <sub>2</sub> 153
IV.3.4	Influencia de la presencia de vapor de agua sobre la actividad catalítica 158
IV.3.5	Mecanismo de reacción y ajuste cinético 161
IV.3.6	Modificación de la actividad de los catalizadores de vanadio en condiciones reales de utilización 170

IV.3.6.1	Diseño de un reactor SCR	178
<b>IV.4</b>	<b>Conclusiones</b>	181
<b>IV.5</b>	<b>Bibliografía</b>	183
<b>V.</b>	<b>MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE NO CON NH<sub>3</sub> A BAJA TEMPERATURA SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE MANGANESO SOPORTADOS EN MONOLITOS CERÁMICO-CARBONO</b>	
<b>V.1</b>	<b>Introducción</b>	189
<b>V.2</b>	<b>Parte experimental</b>	192
V.2.1	Preparación del catalizador y de los óxidos puros	192
V.2.1.1	Preparación del catalizador	192
V.2.1.2	Preparación de los óxidos de manganeso no soportados	193
V.2.2	Ensayos de respuesta a escalón seguidos de desorción térmica programada (TPD)	194
V.2.3	Caracterización de los catalizadores y de los óxidos puros	196
V.2.3.1	Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier	196
V.2.3.2	Difracción de Rayos X	197
<b>V.3</b>	<b>Resultados y discusión</b>	197
V.3.1	Óxidos de manganeso no soportados	197
V.3.2	Procedimiento de cuantificación de especies adsorbidas	209
V.3.3	Determinación de la fase activa	217
V.3.4	Modos de adsorción y reacción del NO	221
V.3.4.1	NO fisisorbido ( $\Phi_{NO}^{ph}$ )	221
V.3.4.2	NO desorbido en el pico de baja temperatura ( $\Phi_{NO}^{BT}$ )	229

## Índice

V.3.4.3	NO desorbido en el pico de alta temperatura ( $\Phi_{NO}^{AT}$ )	231
V.3.5	Modos de adsorción y reacción del $NH_3$ . Mecanismo SCR	240
V.3.5.1	Adsorción de $NH_3$ por el soporte carbonoso	240
V.3.5.2	$NH_3$ fisisorbido por el catalizador ( $\Phi_{NH_3}^{ph}$ )	243
V.3.5.3	Mecanismo LH vs. mecanismo ER. Competencia $NO-NH_3$	254
V.3.5.4	$NH_3$ desorbido en el pico de baja temperatura ( $\Phi_{NH_3}^{BT}$ ). Mecanismo SCR en el estado estacionario	258
V.3.5.5	$NH_3$ desorbido en los picos de media y alta temperatura ( $\Phi_{NH_3}^{MT} + \Phi_{NH_3}^{AT}$ ). Mecanismo SCR en estado pseudo estacionario	272
V.3.5.6	Transición a temperaturas superiores hacia un mecanismo más convencional	279
<b>V.4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>280</b>
<b>V.5</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>283</b>
<b>VI.</b>	<b>ADSORCIÓN DE N-BUTANO EN MATERIALES MONOLÍTICOS CERÁMICO-CARBONO ACTIVADOS</b>	
<b>VI.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>293</b>
<b>VI.2</b>	<b>Parte experimental</b>	<b>296</b>
VI.2.1	Preparación y caracterización de los monolitos activados	296
VI.2.2	Obtención de las curvas de ruptura	297
VI.2.3	Experimentos con lechos granulares de carbón activo	298
<b>VI.3</b>	<b>Discusión de los resultados de adsorción</b>	<b>299</b>
VI.3.1	Adsorción en el equilibrio. Isotermas de adsorción	299
VI.3.2	Adsorción en condiciones dinámicas. Curvas de ruptura	300

VI.3.2.1	Experimentos preliminares	300
VI.3.2.2	Efecto de la longitud total de la columna de adsorción y de la densidad de celdas de los monolitos sobre las curvas de ruptura	302
VI.3.3	Comparación de monolitos cerámico-carbono y lechos de carbón activo	308
VI.3.4	Flujo discontinuo	311
VI.3.5	Espaciado entre monolitos	313
VI.3.6	Efecto de la presencia de vapor de agua	314
<b>VI.4</b>	<b>Modelado y simulación del proceso de adsorción dinámica</b>	<b>316</b>
VI.4.1	Modelado del sistema de adsorción	316
VI.4.1.1	Balance de materia en la fase gas	318
VI.4.1.2	Balance de materia en la pared del canal	319
VI.4.2	Resultados de simulación	321
VI.4.2.1	Caso base	321
VI.4.2.2	Análisis de sensibilidad paramétrica	322
VI.4.2.3	Efecto de la distribución de velocidad de gas	325
<b>VI.5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>330</b>
<b>VI.6</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>331</b>
<b>VI.7</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>333</b>
	<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>339</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>BALANCE DE MATERIA EN LA FASE GAS PARA UN CANAL DEL MONOLITO</b>	<b>345</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>BALANCE DE MATERIA EN LA PARED CARBONOSA DEL CANAL</b>	<b>349</b>
<b>ANEXO III</b>	<b>PUBLICACIONES</b>	<b>351</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo I Preparación de materiales monolíticos cerámico-carbono de tipo celular

Figura I.1	Tipos de estructuras monolíticas: a) monolito cerámico b) monolito cerámico-carbono integral c) monolito cerámico-carbono recubierto	7
Figura I.2	Microfotografías (SEM) del sustrato cerámico utilizado como soporte (Celcor®) a) Vista frontal del monolito cerámico; b) Detalle de una pared	11
Figura I.3	Modificación del contenido en carbono del monolito con la concentración de sólidos de la disolución polimérica empleada ( <b>RFN</b> , una impregnación)	17
Figura I.4	Aspecto que presenta un extremo de los monolitos cerámico-carbono en los que a) el exceso de disolución polimérica es eliminada mediante soplado de aire a presión; b) el exceso de disolución se ha eliminado mediante rotación a 5000 r.p.m. ( <b>RFN</b> 64%)	18
Figura I.5	Efecto del número de ciclos RC sobre el contenido en carbono del monolito ( <b>RFN</b> , diluida con NMP al 25%)	19
Figura I.6	Modificación del contenido en carbono del monolito obtenido por impregnación siguiendo un ciclo RCC y dos ciclos RCC ( <b>RFN</b> )	20
Figura I.7	Variación de la pérdida de masa con la temperatura durante la pirólisis de diferentes materiales poliméricos (Velocidad de calentamiento: 5°C/min; N <sub>2</sub> )	23
Figura I.8	Variación del grado de activación con el tiempo para monolitos recubiertos de carbono ( <b>RFN</b> ) (2 ciclos RCC, 700°C, 25% vapor de agua) $Y^0_C=9.0\%$	26
Figura I.9	Comparación del desarrollo textural ( $W_{CO_2}$ ) de los monolitos cerámico-carbono ( <b>RFN</b> ) con el de fibras de carbono de diferente origen	28
Figura I.10	Distribución del tamaño de microporos en los materiales cerámico-carbono ( <b>RFN</b> ) sin activar, activados físicamente (grado de activación: 20%) y activados químicamente	29
Figura I.11	Microfotografías (SEM) de los monolitos cerámico-carbono ( <b>RFN</b> ). a) Corte transversal de una pared; b) Detalle de una inclusión de carbono en la matriz cerámica; c) Detalle de la sección transversal de una pared; d) Vista de una pared parcialmente recubierta de carbono	32

## Índice de figuras

### Capítulo II Preparación de catalizadores de manganeso y vanadio soportados sobre monolitos cerámico-carbono para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> a baja temperatura

Figura II.1	Posibles localizaciones de un sistema SCR en una central térmica de carbón pulverizado: a) <i>high dust</i> b) <i>low dust</i> c) <i>tail end</i> . 1) Caldera; 2) Unidad SCR; 3) Calentador de aire; 4) Precipitador electrostático; 5) Unidad de desulfuración; 6) Chimenea	45
Figura II.2	Imagen SEM de un monolito cerámico-carbono celular (14% de carbono)	58
Figura II.3	Imagen SEM de un monolito cerámico-carbono impregnado con manganeso: a) imagen SEM; b) mapping de Mn de la misma vista	58
Figura II.4	Imagen SEM de un monolito cerámico-carbono impregnado con vanadio: a) imagen SEM; b) mapping de V de la misma vista	59
Figura II.5	Relación entre la acidez y el contenido en Mn depositado comparado con el valor teórico. (---) relación C <sub>H+</sub> /C <sub>Mn2+</sub> teórica; (—) relación C <sub>H+</sub> /C <sub>Mn2+</sub> experimental	61
Figura II.6	Curvas de distribución de tamaños de poros estimadas por adsorción de N <sub>2</sub> para el monolito cerámico-carbono no activado y para monolitos con distintos grados de activación	64
Figura II.7	Curvas de distribución de tamaños de poros para el soporte cerámico-carbono activado al 35%, soportes activado al 40%, oxidado 4h y pre-intercambiado con NaOH y catalizador obtenido por impregnación de dicho soporte	66
Figura II.8	Relación entre el volumen de poros de tamaños mayores de 7 Å del soporte cerámico-carbono y la cantidad de Mn depositada	68
Figura II.9	Efecto del grado de activación sobre la actividad catalítica y la selectividad a 150°C de catalizadores de manganeso (14% C, HNO <sub>3</sub> , 90°C 1h, NaOH 20h)	69
Figura II.10	Variación del contenido en vanadio del catalizador en función del número de ciclos de impregnación y secado (grado activación: 40%, tiempo de oxidación: 4h)	73

### Capítulo III Efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica de los catalizadores de óxido de manganeso en la reducción catalítica selectiva de NO a baja temperatura

Figura III.1	Modificación de la velocidad de gasificación del catalizador (7.5% Mn) y del soporte con la temperatura (Gas reactivo: 3% O <sub>2</sub> en He, velocidad de calentamiento: 5°C/min)	97
Figura III.2	Modificación de la velocidad de gasificación del catalizador en condiciones SCR para distintas temperaturas de reacción (a) y en función de la presión parcial de oxígeno a 175°C (b) (velocidad espacial equivalente: ~9000 h <sup>-1</sup> )	98

Figura III.3	Relación entre la conversión experimental y la conversión calculada utilizando un ajuste potencial (ecuación [2]) y los exponentes recogidos en la Tabla III.1	101
Figura III.4	Variación de la velocidad de reacción (a) y la selectividad (b) con la presión de NO a distintas temperaturas de reacción (velocidad espacial equivalente: $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )	103
Figura III.5	Variación de la conversión con la presión parcial de NO	104
Figura III.6	Evolución de la oxidación de $\text{NH}_3$ con la temperatura de reacción	106
Figura III.7	Variación de la velocidad de reacción de NO con la presión de amoníaco a distintas temperaturas (velocidad espacial equivalente: $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )	107
Figura III.8	Variación de la velocidad de reacción con la presión de NO en presencia y ausencia de $\text{O}_2$ (T: $150^\circ\text{C}$ , velocidad espacial equivalente: $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )	108
Figura III.9	Variación de la velocidad de reacción (a) y la selectividad (b) con la presión de oxígeno a distintas temperaturas (velocidad espacial equivalente: $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )	110
Figura III.10	Comparación de la velocidad de reacción obtenida con soportes cerámico-carbono y catalizadores de Mn, en función de la presión de NO (a) y la presión de $\text{O}_2$ (b) (T= $150^\circ\text{C}$ , velocidad espacial equivalente: $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )	111
Figura III.11	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción (a) y la selectividad (b) de soportes cerámico-carbono activados y catalizadores de Mn	113
Figura III.12	Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con el tiempo de permanencia del catalizador en una corriente de $\text{SO}_2$ (350 ppm $\text{SO}_2$ , 3% $\text{O}_2$ , $150^\circ\text{C}$ ). Actividad catalítica medida a $150^\circ\text{C}$ . ( $X_0 = 0.74$ )	117
Figura III.13	Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con la presencia de vapor de agua ( $\sim 2\%$ ) en la mezcla de reacción	118
Figura III.14	Agua adsorbida por el catalizador de Mn y el soporte cerámico-carbono a distintas temperaturas (% $\text{H}_2\text{O}$ en la corriente $\sim 2\%$ )	120
Figura III.15	Experimentos TPD efectuados tras la adsorción de NO y $\text{O}_2$ en presencia y ausencia de $\text{H}_2\text{O}$ y posterior desorción física (en He) a la temperatura de trabajo. (a) Desorción de NO tras adsorción a $125^\circ\text{C}$ ; (b) Desorción de NO tras adsorción a $175^\circ\text{C}$	121
Figura III.16	Experiencias TPD efectuadas tras la adsorción de $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ en ausencia y presencia de $\text{H}_2\text{O}$ (a) Desorción de $\text{NH}_3$ tras adsorción a $125^\circ\text{C}$ ; (b) Desorción de $\text{NH}_3$ tras adsorción a $175^\circ\text{C}$	122

## Índice de figuras

### Capítulo IV Reducción catalítica selectiva de NO a baja temperatura mediante catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre monolitos celulares cerámico-carbono

Figura IV.1	Localización de los monolitos en la C.T. Aboño (x). 1) Caldera; 2) Economizador y calentador de aire primario; 3) Filtros electrostáticos; 4) Ventilador de tiro inducido; 5) Chimenea. X: punto de colocación del catalizador	139
Figura IV.2	Modificación con la temperatura de la velocidad de gasificación del catalizador de Mn (7.5% Mn), de V (2.5% V) y del soporte cerámico-carbono activado (Gas reactivo: 3% O <sub>2</sub> en He, velocidad de calentamiento: 5°C/min)	140
Figura IV.3	(a) Modificación de la velocidad de gasificación del catalizador en condiciones SCR para distintas temperaturas de reacción, (b) variación de la velocidad de gasificación con la presión de O <sub>2</sub>	142
Figura IV.4	Comparación entre la conversión calculada ( $X_{calc}$ ) y la conversión experimental (X) para catalizadores de óxido de vanadio. $X_{calc}$ se calculó utilizando la ecuación [2] y los exponentes de la Tabla IV.1 (velocidad espacial equivalente: 11000 h <sup>-1</sup> )	144
Figura IV.5	Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de NO para catalizadores de óxido de vanadio (velocidad espacial equivalente: 11000 h <sup>-1</sup> )	148
Figura IV.6	Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de NH <sub>3</sub> para catalizadores de óxido de vanadio (velocidad espacial equivalente: 11000 h <sup>-1</sup> )	149
Figura IV.7.	Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de O <sub>2</sub> para catalizadores de óxido de vanadio (velocidad espacial equivalente: 11000 h <sup>-1</sup> )	150
Figura IV.8	Efecto de la temperatura de reacción sobre la velocidad de eliminación de NO (referida a la masa de carbono) para el soporte cerámico-carbono y los catalizadores de vanadio y manganeso. Entre paréntesis se indica el porcentaje en peso de metal en los catalizadores	152
Figura IV.9	(a) Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) de los catalizadores de vanadio y (b) de la actividad catalítica respecto a la inicial ( $k_m/k_{m0}$ ) de los catalizadores de vanadio y manganeso con el tiempo de permanencia del catalizador en una corriente de SO <sub>2</sub> (350 ppm SO <sub>2</sub> , 3% O <sub>2</sub> , 150°C) (velocidad espacial equivalente: 10000 h <sup>-1</sup> )	154
Figura IV.10	Evolución de NH <sub>3</sub> desorbido durante la TPD efectuada tras la SCR (150°C) sobre un catalizador fresco de óxido de vanadio y un catalizador tratado con SO <sub>2</sub> (350 ppm) durante 120 minutos	158
Figura IV.11	Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con la presencia de vapor de agua (~2%) en los gases de reacción, en función de la temperatura de reacción	159



Figura IV.12	Experimentos TPD efectuados tras la adsorción de NO+O <sub>2</sub> y NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> en ausencia y presencia de H <sub>2</sub> O. (a) Desorción de NO tras adsorción a 125°C; (b) Desorción de NH <sub>3</sub> tras adsorción a 125°C	161
Figura IV.13	Ajustes de los datos experimentales de velocidad de reacción a la ecuación cinética [16]. (a) Variación de la velocidad de reacción respecto a la presión parcial de NO; (b) Variación de la velocidad de reacción respecto a la presión parcial de O <sub>2</sub>	168
Figura IV.14	Transición entre los mecanismos LH y ER en función de la temperatura de reacción	170
Figura IV.15	Valores típicos de potencia (a), temperatura de los gases (b) y concentraciones de SO <sub>2</sub> (c) y NO <sub>x</sub> (d) en los gases de salida de la Central Térmica de Aboño (Grupo I) durante el mes de septiembre de 2001	171
Figura IV.16	Modificación de la conversión normalizada (X/X <sub>0</sub> ) de los catalizadores introducidos en la C.T. Aboño con el tiempo de permanencia en la central. X: conversión medida para el catalizador que ha permanecido en la central; X <sub>0</sub> : conversión medida para el catalizador de referencia (X <sub>0</sub> :20-28%). T= 150°C, velocidad espacial equivalente ~11000 h <sup>-1</sup>	172
Figura IV.17	Imágenes SEM de (a) una sección de un monolito cerámico-carbono impregnado con vanadio, (b) la misma sección tras 24 h en la Central Térmica de Aboño, (c) detalle de la figura IV.17b, (d) detalle de la figura IV.17c, (e) vista de la sección mostrada en la figura IV.17a tras soplado con aire a presión (f) espectro EDX del punto A de los catalizadores de las figuras IV.17a y IV.17e	174
Figura IV.18	Espectros obtenidos durante la TPD realizada sobre catalizadores de óxido de vanadio desactivados en la central térmica (205 días) y en el laboratorio	177
Figura IV.19	Volumen de catalizador necesario para la SCR de NO en las condiciones reales de operación de la Central Térmica (T=150°C, 400 ppm NO, Q: 1300000 m <sup>3</sup> /h)	180
<b>Capítulo V Mecanismo de la reducción de NO con NH<sub>3</sub> a baja temperatura sobre catalizadores de óxidos de manganeso soportados en monolitos cerámico-carbono</b>		
Figura V.1	Respuesta del sistema a escalones cuadrados de NH <sub>3</sub> y NO	195
Figura V.2	Evolución de la composición de los gases de reacción durante la etapa de respuesta al escalón de los experimentos NO+NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>175°C</sup> <sub>130</sub> llevados a cabo sobre diferentes óxidos de manganeso no soportados	200
Figura V.3.	Espectros XRD obtenidos sobre partículas de MnO frescas y tratadas con NO+NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>175°C</sup> <sub>130</sub> . Las líneas verticales indican los patrones de difracción de MnO y Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	201

## Índice de figuras

Figura V.4	Velocidades de desorción de NO y O <sub>2</sub> , basadas en Mn superficial, durante la etapa de TPD de distintos experimentos llevados a cabo sobre partículas de óxidos no soportados. La gráfica inferior incluye los intervalos de desorción o descomposición térmica de complejos de NO adsorbidos (KIJLSTRA y col., 1997a): (a) nitratos puente, (b) nitratos bidentados tipo II, (c) nitratos bidentados tipo I, (d) nitritos lineales, (e) nitritos monodentados, (f) nitritos puente	203
Figura V.5.	Resultados de deconvolución para TPD-NO de diferentes experimentos (indicados en la figura) efectuados sobre catalizadores de óxidos de manganeso soportados en monolitos cerámico-carbono activados	210
Figura V.6.	Tendencias de autocorrelación para los parámetros cinéticos de los picos de TPD-NO obtenidos para los experimentos realizados a 125°C con catalizadores CC-Mn	213
Figura V.7	Resultados de deconvolución para la curva TPD-NH <sub>3</sub> de diferentes experimentos (indicados en la figura) llevados a cabo sobre catalizadores CC-Mn	215
Figura V.8	Espectros de infrarrojos en la región 400-800 cm <sup>-1</sup> para el soporte de fibras (FCA), catalizador soportado en FCA (FCA-Mn) y partículas de óxidos de manganeso no soportadas	218
Figura V.9	Moles de NO desorbidos por mol de manganeso frente al tiempo de exposición a NO para: I) etapa de desorción física; II) pico BT de la TPD-NO; III) pico AT de la TPD-NO. La leyenda indica las secuencias de las respuestas a escalón a 125°C llevadas a cabo sobre CC-Mn. Códigos como en la Tabla V.5	222
Figura V.10	I) Evolución de la concentración de N <sub>2</sub> en los gases de salida durante el escalón de NO (+O <sub>2</sub> ) (entre corchetes en la leyenda) de diferentes experimentos (indicados en la figura). II) Evolución de las composiciones de los gases durante la etapa de respuesta a NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>137</sub> . Códigos como en la Tabla V.5	225
Figura V.11	Espectros de infrarrojos en la región 700-1500 cm <sup>-1</sup> del soporte FCA y del catalizador FCA-Mn sin tratar y del catalizador sometido a diferentes experimentos de respuesta a escalón (indicados en la figura) seguidos de desorción física en He (sin etapa de TPD)	233
Figura V.12	Velocidad de liberación de H <sub>2</sub> O durante los experimentos de respuesta a escalones de NO y NO+O <sub>2</sub> efectuados sobre soportes monolíticos cerámico-carbono (CC), asumiendo una carga hipotética de Mn igual a la de CC-Mn para el cálculo de la cantidad normalizada de H <sub>2</sub> O liberada, y sobre los catalizadores (CC-Mn)	238
Figura V.13	Velocidades de desorción de NH <sub>3</sub> en base a la masa de carbono durante la etapa de TPD de los experimentos de adsorción de NH <sub>3</sub> a 125°C (NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>60-110</sub> ) y 175°C (NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>60-80</sub> ) con el soporte CC y el catalizador CC-Mn. Símbolos cuadrados: Curva CC-Mn corregida con la de CC (NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> )	243

Figura V.14	Evolución con el tiempo de las concentraciones gaseosas de NH <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> O y velocidad de desorción de NO basada en el contenido de carbono durante la etapa de respuesta a escalón de los experimentos NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> (I) y NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> (II) efectuados sobre CC y CC-Mn	245
Figura V.15	Evolución de la concentración de N <sub>2</sub> en los gases de salida durante la etapa de NO(+O <sub>2</sub> ) (entre corchetes en la leyenda) de distintos experimentos llevados a cabo con CC-Mn. En la parte superior se muestra una ampliación de la sección señalada por línea discontinua. Códigos como en la Tabla V.5	247
Figura V.16	Moles de NH <sub>3</sub> desorbido por mol de manganeso frente al tiempo de exposición a NH <sub>3</sub> para: I) desorción física tras el escalón de amoniaco (entre corchetes en la leyenda) II) desorción física corregida para tener en cuenta la desorción por el soporte. Las leyendas indican la etapa de respuesta a escalón a 125°C llevados a cabo sobre CC y CC-Mn. Códigos como en la Tabla V.6	250
Figura V.17	Resultados del experimento NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>90</sub> > NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>91</sub> : I) Evolución de N <sub>2</sub> y NO durante la etapa de respuesta a escalón, II) Evolución de NH <sub>3</sub> , NO y N <sub>2</sub> durante la etapa de TPD	255
Figura V.18	Moles de NH <sub>3</sub> desorbido por mol de manganeso (corregidos respecto a la adsorción del soporte) frente al tiempo de exposición a NH <sub>3</sub> para I) pico BT de la TPD-NH <sub>3</sub> , II) picos MT y AT de la TPD-NH <sub>3</sub> . La leyenda indica la correspondiente secuencia de respuesta a escalón a 125°C llevadas a cabo sobre catalizadores CC-Mn. Códigos como en la Tabla V.6	259
Figura V.19	Evolución de la composición de la fase gas durante la etapa de respuesta a escalón de los experimentos SCR indicados en la figura: I) 175°C, II) 125°C	267
Figura V.20	Mecanismo de desactivación de la fase tetraédrica de los óxidos de manganeso	277
<b>Capítulo VI Adsorción de n-butano en materiales monolíticos cerámico-carbono activados</b>		
Figura VI.1	Comparación entre las isotermas de adsorción de n-butano de monolitos con diferentes grados de activación (400 cps) y dos carbones activos comerciales microporosos (Norit R1 y Norit RB3) (T=30°C)	299
Figura VI.2	Curvas de ruptura para i) cámara vacía; ii) cámara rellena de monolitos sin impregnar (200 y 400 cps) y iii) cámara rellena de monolitos impregnados	301
Figura VI.3	Comparación entre las curvas de ruptura de los experimentos llevados a cabo con fibra de vidrio en la parte superior del sistema y sin ella	302
Figura VI.4	Comparación entre las curvas de ruptura obtenidas sobre lechos de distinta longitud formados por monolitos de 200 cps (200	

## Índice de figuras

	cpsi-5cm-xcm) (O: 200cpsi-5cm-5cm; □: 200cpsi-5cm-10cm; Δ: 200cpsi-5cm-15cm)	303
Figura VI.5	Comparación entre las curvas de ruptura adimensionales obtenidas sobre lechos de distinta longitud formados por monolitos de 400 cpsi (400 cpsi-5cm-xcm)	304
Figura VI.6	Diagrama de equilibrio mostrando las diferencias entre sistemas favorables, desfavorables y lineales	305
Figura VI.7	Representación del parámetro $\alpha$ frente a la longitud total del sistema monolítico para las curvas de ruptura experimentales	307
Figura VI.8	Curvas de ruptura obtenidas con lechos de carbón activo y con monolitos de 200 y 400 cpsi (200cpsi-5cm-x cm y 400cpsi-5cm-x cm)	308
Figura VI.9	Comparación de las curvas de ruptura obtenidas con flujo continuo y pulsante (*tiempo corregido al tiempo efectivo a través del monolito) utilizando monolitos de 400 cpsi (400 cpsi-5cm-15cm) ( $v_s$ velocidad superficial, $v_{av}$ : velocidad media $=v_s / t_{total}$ )	312
Figura VI.10	Efecto de la presencia de espacios vacíos entre los monolitos sobre la curva de ruptura (400 cpsi-5cm-15cm)	314
Figura VI.11	Efecto de la humedad sobre la curva de ruptura de monolitos cerámico-carbono de 400 cpsi (400cpsi-2.5cm-xcm, con x: 7.5 ó 10cm, 1000-2000 ppm n-butano)	315
Figura VI.12	Esquema de la celda utilizada para la simulación	316
Figura VI.13	Comparación entre los valores experimentales (símbolos) y los obtenidos con las simulaciones (líneas) llevadas a cabo con el modelo sin modificar y los parámetros de la Tabla VI.6 para monolitos de 200 (a) y 400 (b) cpsi (200/400 cpsi-5cm-xcm; x: 5,10,15cm)	322
Figura VI.14	Efecto de la correlación utilizada para el cálculo del número de Sherwood sobre los resultados de simulación	323
Figura VI.15	Efecto del coeficiente de dispersión axial sobre los resultados de simulación	324
Figura VI.16	Perfiles de velocidad de gas en el interior de un canal del monolito en función del valor del parámetro $\alpha_M$	326
Figura VI.17	Simulaciones óptimas para configuraciones seleccionadas (los símbolos representan datos experimentales y las líneas los resultados de simulación)	327
Figura VI.18	Simulaciones óptimas para configuraciones seleccionadas (escala logarítmica)	328
Figura VI.19	Evolución de $\alpha_M$ con la longitud de la columna	329
Figura VI.20	Variación del perfil de velocidades en una celda del monolito en función del valor de $\alpha_M$	330

**Anexo I Balance de materia en la fase gas para un canal del monolito**

Figura AI.1 Sección transversal axial de un canal 345

**Anexo II Balance de materia en la pared carbonosa del canal**

Figura AII.1 Pared carbonosa del monolito 349

## ÍNDICE DE TABLAS

### Capítulo I Preparación de materiales monolíticos cerámico-carbono de tipo celular

Tabla I.1	Principales características de los precursores poliméricos utilizados	11
Tabla I.2	Contenidos de carbono experimentales y máximos teóricos al impregnar monolitos cerámicos con resina fenólica (RFN, 64%)	21
Tabla I.3	Contenido de carbono de los monolitos cerámicos impregnados con diferentes materiales poliméricos (1 ciclo RCC)	24
Tabla I.4	Resultados obtenidos al efectuar dos ciclos RCC sobre el monolito cerámico con varios precursores	25
Tabla I.5	Propiedades texturales de los monolitos recubiertos de carbono (RFN) a distintos grados de activación ( $Y^0_C=14\%$ )	27
Tabla I.6	Volumen de microporos obtenidos con distintos gases activantes (RFN)	29
Tabla I.7	Efecto de la adición de agentes químicos activantes sobre el desarrollo textural y el contenido en carbono	31
Tabla I.8	Conductividad eléctrica de diversos materiales de carbono	34
Tabla I.9	Adsorción de n-butano en monolitos cerámico-carbono (RFN) (1500 ppm n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> en He, T=20 °C)	36

### Capítulo II Preparación de catalizadores de manganeso y vanadio soportados sobre monolitos cerámico-carbono para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> a baja temperatura

Tabla II.1	Efecto de la oxidación sobre la acidez del soporte, la cantidad de Mn y la actividad catalítica a 150°C (materiales pre-intercambiados con NaOH)	60
Tabla II.2	Efecto de diversos tratamientos sobre el desarrollo textural y contenido en Mn de los monolitos cerámico-carbono (MnAc: acetato de manganeso (II))	63
Tabla II.3	Efecto del pre-intercambio con NaOH sobre la actividad catalítica a 150°C y el contenido en Mn de diversos catalizadores de Mn	72
Tabla II.4	Efecto del método de preparación de catalizadores de vanadio sobre el contenido en V y la actividad catalítica a 150°C	74
Tabla II.5	Variación del contenido en V y de las constantes cinéticas a 150°C de catalizadores oxidados durante distintos tiempos (Grado de activación: 40%)	75
Tabla II.6	Efecto del pre-intercambio con NaOH sobre el contenido en V y la actividad catalítica a 150°C de catalizadores de V (Grado	

## Índice de tablas

	activación: 40%, HNO <sub>3</sub> , 90°C, 4 h, adsorción en el equilibrio, He 400°C, 60 min)	75
Tabla II.7	Efecto de los pretratamientos en el catalizador de V sobre la actividad catalítica a 150°C	77
<b>Capítulo III Efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica de los catalizadores de óxido de manganeso en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> a baja temperatura</b>		
Tabla III.1	Valores de los coeficientes obtenidos mediante ajuste a la ecuación potencial [2] de los resultados experimentales. También se incluyen los valores encontrados por otros autores	100
Tabla III.2	Formación de N <sub>2</sub> O tras ~60 min de reacción en atmósfera de NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> o NH <sub>3</sub> +NO+O <sub>2</sub>	107
Tabla III.3	Comparación entre los valores de la constante cinética calculada para catalizadores de manganeso en distintas condiciones experimentales y los preparados para este trabajo	115
Tabla III.4	Comparación entre los valores de la constante cinética calculada para catalizadores de diversos metales en distintas condiciones experimentales y los preparados para este trabajo	116
<b>Capítulo IV Reducción catalítica selectiva de NO a baja temperatura mediante catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre monolitos celulares cerámico-carbono</b>		
Tabla IV.1	Comparación de los órdenes de reacción (a, b, c) obtenidos en este trabajo mediante ajuste a la ecuación potencial [2] a partir de los resultados experimentales, con los obtenidos por otros autores para catalizadores de óxido de vanadio	143
Tabla IV.2	Comparación de la actividad catalítica de diversos catalizadores soportados sobre materiales carbonosos (carbón activo, CA; fibras de carbón activadas, FCA; monolitos cerámico-carbono, CC) en la SCR de NO a baja temperatura (MnN: Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuN: Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , MnA: Mn(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , FeN: Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , k <sub>c</sub> [=] mol·g <sub>c</sub> <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> , k <sub>m</sub> [=] mol·g <sub>m</sub> <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	153
Tabla IV.3	Ecuaciones cinéticas derivadas de los distintos mecanismos propuestos (Estados de oxidación: ■, □: +0; ◆, ◇: +1; ★: +2)	163
Tabla IV.4	Parámetros cinéticos obtenidos para los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre monolitos cerámico-carbono	170
Tabla IV.5	Variación de la actividad catalítica y del contenido de vanadio y arsénico de los monolitos introducidos en la Central Térmica de Aboño	175

**Capítulo V Mecanismo de la reducción de NO con NH<sub>3</sub> a baja temperatura sobre catalizadores de óxidos de manganeso soportados en monolitos cerámico-carbono**

Tabla V.1	Concentraciones de gases empleadas en los ensayos de respuesta a escalón	195
Tabla V.2	Conjunto de masas de fragmentos empleados para la identificación de gases en el espectrómetro de masas	196
Tabla V.3	Propiedades de los óxidos de manganeso preparados en este trabajo y resultados de los experimentos de respuesta a escalón en términos de actividad, selectividad y desorción de NO	198
Tabla V.4	Parámetros de deconvolución para las curvas de evolución de NO y NH <sub>3</sub> durante la etapa de TPD promediados para todos los experimentos.	211
Tabla V.5	Moles de NO [etapa de desorción física ( $\Phi^{\text{ph}}_{\text{NO}}$ ) y TPD ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{NO}}$ )] y N <sub>2</sub> [TPD ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{N}_2}$ )] liberados por mol de manganeso en los catalizadores durante los experimentos (Ver tabla V.4 para las temperaturas de pico. CC: monolito cerámico-carbono activado 40%, CC-Mn: catalizador de manganeso soportado sobre monolito cerámico-carbono)	212
Tabla V.6	Moles de NH <sub>3</sub> [etapa de desorción física ( $\Phi^{\text{ph}}_{\text{NH}_3}$ ) y TPD ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{NH}_3}$ )] y N <sub>2</sub> [TPD ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{N}_2}$ )] liberados por mol de manganeso en el catalizador durante los experimentos (ver tabla V.4 para las temperaturas de pico. CC: monolito cerámico-carbono activado 40%, CC-Mn: catalizador de manganeso soportado sobre monolito cerámico-carbono)	216
Tabla V.7	Números de onda FTIR para partículas de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparadas a diferentes temperaturas y para catalizadores FCA-Mn	219
Tabla V.8	Moles totales de NO, N <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> O por mol de carbono liberados durante distintas etapas NH <sub>3</sub> (+O <sub>2</sub> (+H <sub>2</sub> O)) tras 60 minutos de reacción	252
Tabla V.9	Valores estimados para distintas velocidades de reacción (velocidad[=]mol <sub>N<sub>2</sub></sub> /(mol <sub>Mn</sub> ·s))	265

**Capítulo VI Adsorción de n-butano en materiales monolíticos cerámico-carbono activados**

Tabla VI.1	Monolitos cerámicos disponibles para su recubrimiento con carbono (Diámetro: 43 mm, cpsi: celdas/in <sup>2</sup> )	296
Tabla VI.2	Condiciones de operación para la obtención de curvas de ruptura de monolitos cerámico-carbono activados	298
Tabla VI.3	Capacidad de adsorción (q <sub>0</sub> , mol n-butano/g carbono) y eficacia de adsorción dinámica (q <sub>5</sub> /q <sub>0</sub> ) de distintas configuraciones de monolitos cerámico-carbono activados (C <sub>0</sub> =3100 ppm)	304
Tabla VI.4	Eficacias de adsorción dinámica (q <sub>5</sub> /q <sub>0</sub> ) y tiempo hasta la detección de 10 ppm (t <sub>10</sub> , min) de los materiales monolíticos y de	



## Índice de tablas

	los lechos de carbón activo (misma relación flujo volumétrico/masa de carbono e idéntica velocidad lineal)	309
Tabla VI.5	Comparación de los valores de capacidad ( $q_0$ ) y eficacia de adsorción ( $q_5/q_0$ ) para experimentos de adsorción de n-butano llevados a cabo en presencia de vapor de agua y tras pretratamiento con el mismo	315
Tabla VI.6	Parámetros utilizados en la simulación (200/400 cpsi-5cm-5cm)	321

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a los doctores D. Antonio B. Fuertes Arias y D. Gregorio Marbán Calzón, bajo cuya dirección se ha efectuado este trabajo, por su constante apoyo y asesoramiento en todos los aspectos de la investigación y elaboración de esta Tesis así como por la confianza depositada en mí.

Al Principado de Asturias por la concesión de una beca de investigación con cargo al Plan Regional de Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación, para la realización de tesis doctoral.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitir la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente al Director de este centro D. Jesús A. Pajares Somoano.

A los Dres. Freek Kapteijn y Jacob A. Moulijn de la Universidad Tecnológica de Delft, y Dr. Marco Linders, del Prins Maurits Laboratory (TNO) de Rijswijk por el interés, apoyo y ayuda durante la estancia realizada en los Países Bajos. A Piet Baak del Prins Maurits Laboratory por las interesantes cuestiones planteadas durante la obtención de las curvas de ruptura y por el apoyo técnico.

De forma especial quiero agradecer a todos los **precarios** del INCAR su apoyo, su amistad y su compañía, recordándoles que *solo se pierde la lucha que se abandona*. A Benito y Goyo por saber diferenciar trabajo e ideales. A mis compañeros de despacho (267) y café, presentes y pasados, y a los componentes del ya mixto equipo femenino de voleibol del INCAR, por haber hecho más agradable el trabajo cotidiano. A Conchi y Adolfo por permitirme tomar el café en tan excelsa compañía y por el soporte técnico y humano.

A mi padre, por todos los motivos imaginables; a mi madre, por su apoyo constante y porque ya lleva *sufridas* dos Tesis; a Enrique por ser amigo, y cabeza serena en muchos momentos; a Jose, por estar siempre ahí, en las alegrías y en las penas, y su absoluta confianza en mí. A mi familia y amigos por los buenos momentos compartidos. Espero no defraudaros.



*Errare humanum est sed stultorum est  
in errore perseverare*

*Marco Tulio Cicerón*

*Errar es de humanos, lo que es de tontos  
es no echarle la culpa a otro*

*Les Luthiers*

**A MIS PADRES**

## RESUMEN

En este trabajo se ha desarrollado un procedimiento para la preparación de materiales celulares cerámico-carbono. Se han optimizado las condiciones de preparación de forma que se han obtenido materiales con una distribución homogénea de carbono y un desarrollo textural con un elevado volumen de poros en el rango de los microporos. Los monolitos compuestos preparados han sido analizados como soportes de catalizadores y adsorbentes en corrientes gaseosas diluidas. En primer lugar, los monolitos cerámico-carbono han sido utilizados como soporte de óxidos de manganeso y óxidos de vanadio con el objeto de analizar su comportamiento en el proceso de reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno con amoníaco a baja temperatura ( $T < 200^{\circ}\text{C}$ ). Se han analizado los parámetros de preparación de los catalizadores, para lo cual se ha estudiado el efecto de diversos tratamientos que modifican las propiedades de la superficie carbonosa.

Una vez optimizado el procedimiento de preparación de los catalizadores de óxidos de manganeso y óxidos de vanadio se analizó el efecto de distintas variables sobre la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores. Los catalizadores desarrollados en este trabajo muestran una elevada actividad catalítica, superior a la que presentan otros catalizadores propuestos en la literatura. Los catalizadores de óxidos de vanadio son más resistentes a la desactivación por  $\text{SO}_2$  que los catalizadores de óxidos de manganeso. La presencia de vapor de agua produce una disminución de la actividad catalítica de ambos catalizadores, aunque se recupera el valor inicial al retirar el agua de la corriente de entrada.

Para analizar la estabilidad de los catalizadores en condiciones reales de utilización se han introducido catalizadores de óxidos de vanadio en el conducto de salida de gases de la Central Térmica de Aboño. Estos catalizadores sufren una importante desactivación producida principalmente por envenenamiento con arsénico.

II

Se han analizado exhaustivamente las especies involucradas en la reacción SCR a baja temperatura (125°C) sobre catalizadores de óxidos de manganeso. De este análisis ha sido posible obtener un mecanismo de reacción a baja temperatura basado en un mecanismo de tipo Eley-Rideal en el que el amoníaco reacciona desde el estado adsorbido con dióxido de nitrógeno desde la fase gas. También se ha encontrado que el catalizador sufre una fuerte desactivación, aunque no total, como consecuencia de la formación de nitratos superficiales estables.

Finalmente se propone en este trabajo la aplicación de los materiales cerámico-carbono como adsorbentes de n-butano en bajas concentraciones. Se ha comprobado que en estas condiciones la capacidad de adsorción es superior a la de los lechos de carbón activo, además de presentar los monolitos ventajas asociadas a la baja caída de presión que producen en el sistema así como a su facilidad de manejo. Además, se ha desarrollado un modelo para predecir el comportamiento de los monolitos cerámico-carbono en procesos de adsorción dinámica, que permite un excelente ajuste de los datos experimentales obtenidos si se considera la existencia de un perfil de velocidad de gas en el interior de la cámara de adsorción.



## ABSTRACT

A procedure to prepare carbon-ceramic cellular monoliths has been developed in this work. Optimisation of preparation conditions has been carried out so that materials with a homogeneous carbon distribution and a high pore volume in the micropore range have been obtained. The composite monoliths have been analysed as catalyst supports and adsorbents in diluted gaseous streams. First of all, these carbon-ceramic monoliths have been used as catalyst support for manganese oxides and vanadium oxides in order to study their performance in the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides with ammonia at low temperature ( $T < 200^\circ\text{C}$ ). The catalyst preparation procedure was optimised via tailoring the superficial properties of the carbonaceous support.

The effect of different variables on catalytic activity and selectivity of the previously developed catalyst has been analysed. The catalysts developed here show a high catalytic activity, higher than that of other catalysts reported in literature. Vanadium-based catalysts are more resistant to  $\text{SO}_2$  deactivation than manganese-based catalysts. The presence of water vapour in the gas stream produces a decrease in catalytic activity for both types of catalysts. The initial value of catalytic activity is recovered after removing water from the inlet stream.

Vanadium-based catalysts have been kept in the exit duct of a power plant in order to analyse their long-term stability. An important deactivation is observed after  $\sim 200$  days in the power plant, mainly provoked by arsenic poisoning.

An exhaustive analysis of the species involved in the low temperature SCR ( $125^\circ\text{C}$ ) has been performed over manganese-based catalysts. A reaction mechanism has been developed from this analysis based on ammonia reaction from an adsorbed state with nitrogen dioxide from the gas phase (Eley Rideal type mechanism). Strong though partial deactivation of the catalyst is associated to formation of stable surface nitrates.

Carbon-ceramic monoliths have also been proposed in this work as adsorbents of n-butane in diluted streams. In these conditions, the adsorption capacity of the monoliths developed here is higher than that of granular active carbon packed beds. Moreover, monoliths are easier to handle with and produce a lower pressure drop in the system than packed beds of active carbon granules. A model to predict the behaviour of carbon-ceramic monoliths in dynamic adsorption processes has also been developed. This model permits to obtain an excellent fitting of the experimental data by considering the existence of a gas velocity profile in the adsorption chamber.

## INTRODUCCIÓN

Las últimas décadas han estado marcadas principalmente por la preocupación generalizada de la sociedad por la protección del Medio Ambiente. Como consecuencia de esta inquietud social, se han aprobado normas medioambientales de diversa índole, lo que ha dado lugar a la necesidad de desarrollar procesos que conjuguen los avances científicos y tecnológicos con la protección global del Medio Ambiente, sin dejar de lado el beneficio económico que busca toda actividad industrial. El interés por el desarrollo de procesos limpios, así como de técnicas de depuración de efluentes o de tratamiento de residuos, se extiende también al campo de la investigación científica, uno de cuyos objetivos consiste en profundizar en el conocimiento de los procesos anteriormente mencionados para optimizar las tecnologías utilizadas.

En el ámbito de la contaminación atmosférica existen diversos tipos de contaminantes, principalmente gases y aerosoles. Los aerosoles intervienen en la disminución de la visibilidad, afectan al campo eléctrico, causan problemas respiratorios y coronarios, etc. Por su parte, los gases afectan a la distribución de radiación, tanto solar como terrestre, dando lugar al efecto invernadero. Una de las principales fuentes de contaminación de origen antropogénico son los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) procedentes mayoritariamente de fuentes, tanto móviles como estacionarias, de combustión de combustibles fósiles. Cuando la luz solar irradia una mezcla de  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos (o compuestos orgánicos volátiles VOCs) se produce el *smog fotoquímico*, mezcla compleja de contaminantes de carácter irritante. Durante las reacciones involucradas en la formación del *smog fotoquímico* se forma entre otros, ozono troposférico que es perjudicial para el hombre, el Medio Ambiente y los materiales estructurales. Para evitar la formación de este compuesto resulta imprescindible reducir las emisiones de sus precursores:  $\text{NO}_x$  y VOCs. Por este motivo se han desarrollado diversos procedimientos de reducción de contaminantes.

## 2 Introducción

En el caso de los  $\text{NO}_x$ , el método más utilizado para su eliminación en fuentes estacionarias es la reducción catalítica selectiva (SCR) con  $\text{NH}_3$  que permite convertir estos compuestos en  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , inocuos para el medio ambiente. Teniendo en cuenta diversas consideraciones económicas y técnicas, que tienen que ver con el funcionamiento de la propia central térmica, resulta de interés desarrollar catalizadores que permitan llevar a cabo esta reacción a temperaturas moderadas (por debajo de  $250^\circ\text{C}$ ). Para ello se han propuesto diversos catalizadores, entre los que destacan los catalizadores basados en óxidos de manganeso por su elevada actividad y los basados en óxidos de vanadio por su resistencia al envenenamiento por  $\text{SO}_2$ , compuesto que también se produce en el proceso de combustión de ciertos combustibles.

Los materiales monolíticos cerámicos con forma de estructuras celulares se utilizan como soporte de catalizadores de sistemas de SCR de  $\text{NO}_x$  en centrales térmicas y en los catalizadores de los automóviles (catalizadores de tres vías) debido principalmente a sus magníficas propiedades mecánicas. Al introducir en estos materiales una fase carbonosa se obtiene un material cuyas propiedades superficiales son fácilmente modificables, tanto en lo que se refiere a volumen y tamaño de poros como a las características químicas proporcionadas por los diversos grupos funcionales. En la literatura se describen diversas aplicaciones de materiales cerámico-carbono como soportes de catalizadores si bien en ningún caso se alude a la SCR de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura.

Entre los procesos más habituales de eliminación de compuestos orgánicos volátiles o VOCs destacan los procesos de adsorción, especialmente cuando los VOCs están presentes en bajas concentraciones, puesto que es en estas circunstancias cuando el proceso es económicamente ventajoso. Esta situación se da en lugares de trabajo en los que se utilizan barnices, disolventes, pinturas u otros compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición. En todos los casos el adsorbente más utilizado es el carbón activo. Como posible alternativa, la utilización de materiales cerámico-carbono presentaría ventajas sobre los lechos de carbón activo

convencionales sobre todo en lo que se refiere a facilidad de manejo y homogeneidad del sistema, así como a la baja caída de presión que producen en el mismo, por lo que ya existen algunos estudios sobre adsorción en materiales cerámico-carbono, utilizando n-butano como molécula modelo.

Finalmente, aunque en ciertos estudios recientes se han utilizado materiales cerámico-carbono como soportes de catalizadores y como adsorbentes, no existen trabajos que profundicen en los procesos de preparación y optimación de los materiales cerámico-carbono en función de las aplicaciones que se plantean.

Por todo ello, el **objetivo general** de este trabajo es desarrollar catalizadores y adsorbentes basados en materiales celulares cerámico-carbono, analizando la eficacia de los materiales desarrollados en los procesos de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno a baja temperatura y de adsorción de n-butano en bajas concentraciones, respectivamente.

Como **objetivos específicos** se plantean los siguientes:

1. Desarrollar un procedimiento optimizado de preparación de monolitos celulares cerámico-carbono de alta superficie específica y porosidad a partir de precursores de bajo coste y combinando etapas preparativas sencillas.
2. Optimizar procedimientos para obtener elevadas dispersiones de óxidos de manganeso y óxidos de vanadio sobre la superficie de los monolitos desarrollados, con el objetivo de producir catalizadores de alta actividad en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco a baja temperatura.
3. Estudiar el efecto que tienen las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica de los catalizadores desarrollados en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura. Analizar el efecto de  $\text{SO}_2$  y vapor de agua sobre la actividad catalítica de

#### 4 Introducción

los catalizadores para conocer la respuesta de los mismos en condiciones cercanas a las reales.

4. Ofrecer un mecanismo detallado para la reacción SCR a baja temperatura sobre óxidos de manganeso soportados en carbono.
5. Analizar el comportamiento de los materiales monolíticos cerámico-carbono desarrollados durante la adsorción dinámica de n-butano en bajas concentraciones, estudiando el efecto de las distintas configuraciones de monolitos sobre la adsorción y así poder desarrollar finalmente un modelo cinético que permita predecir dicho comportamiento.

# **I. PREPARACIÓN DE MATERIALES MONOLÍTICOS CERÁMICO-CARBONO DE TIPO CELULAR**

## **I.1 INTRODUCCIÓN**

Los monolitos cerámicos en forma de estructuras celulares son ampliamente utilizados como soportes catalíticos en los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) de  $\text{NO}_x$  de centrales térmicas y en los sistemas catalíticos (catalizador de tres vías) instalados en los automóviles. Estos materiales destacan por la alta resistencia mecánica, baja caída de presión, estabilidad térmica y por presentar una porosidad bastante uniforme (CYBULSKI y MOULIJN, 1994). Además, la posibilidad de su utilización en sistemas modulares les proporciona una gran versatilidad. Sin embargo, en este tipo de materiales no es posible modificar ampliamente sus características superficiales (porosidad, química superficial, etc.). Por otro lado, los materiales carbonosos presentan una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas, tales como la eliminación de contaminantes (carbón activo), separación de gases (tamices moleculares) o reacciones químicas, bien sea como catalizadores o como soportes de catalizadores (RADOVIC y RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997; DERBYSHIRE y col., 2001). La estabilidad del carbono en medio ácido y básico, así como la flexibilidad que presenta este material para modificar tanto sus propiedades texturales como sus características químicas, hacen de él un material muy versátil. A pesar de estas ventajas, los materiales de carbono son poco resistentes (tanto mecánicamente como a la abrasión), lo que limita su aplicación en ciertas áreas.

La preparación de materiales compuestos cerámico-carbono permite obtener un material funcional con características imposibles de lograr en estos materiales por separado. Así, combinan las propiedades características de los materiales cerámicos (alta resistencia mecánica, formación de

estructuras celulares, etc.) con las típicas de los materiales de carbono (versatilidad en la modificación de sus propiedades químicas y texturales). Consecuentemente, los materiales compuestos carbono-cerámico tienen grandes posibilidades de aplicación. Estos materiales resultan más resistentes a la abrasión, además de presentar elevada resistencia a la rotura por compresión, provocar menores caídas de presión en el sistema, y caracterizarse por un buen desarrollo superficial. Atendiendo a su estructura, estos materiales pueden clasificarse en granulares y monolíticos.

Los materiales cerámico-carbono de tipo granular (partículas, pellets, etc.) se han estudiado en relación con su aplicación como soporte de catalizadores, en sistemas de lecho fijo y lecho fluidizado. Se pueden obtener por CVD (*Chemical Vapour Deposition*) o mediante impregnación en medio líquido (*dip-coating*). HERVERT (1977) recubrió partículas de óxidos inorgánicos refractarios, principalmente  $\gamma$ -alúmina, con carbono mediante CVD (900°C, benceno, 1.5 h). El material obtenido se utilizó como electrodo para electrocálisis (9.8% Pt). También estudió la impregnación en medio líquido con disoluciones de polisacáridos (dextrosa y fructosa). OHORODNIK (1988) estudió el recubrimiento de partículas de sílice o alúmina con carbono a partir de disoluciones de polisacáridos mediante impregnación en medio líquido (dextrosa,  $ZnCl_2$ , carbonización 400-800°C, 1 h). VISSERS y col. (1988) emplearon CVD (600-700°C, ciclohexano, 3-6 h), para recubrir partículas de alúmina utilizando el material resultante como soporte de catalizadores de cobalto en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación. COMOLLI (1991) recubrió de carbono partículas de un óxido metálico (alúmina, sílice, etc.) mediante inmersión en una mezcla parcialmente polimerizada de alcohol furfurílico (carbonización 425-650°C, 15-180 min). El material obtenido, parcialmente activado por oxidación (0.5-6%  $O_2$ ), fue empleado como soporte de catalizadores en reacciones de hidroconversión catalítica de hidrocarburos.

Dentro de la categoría de materiales monolíticos de carbono podemos efectuar una diferenciación entre materiales monolíticos integrales y materiales monolíticos recubiertos. Los monolitos integrales se



caracterizan porque el carbono, o su correspondiente precursor, se introduce durante la etapa de formación del monolito y por presentar una elevada relación de carbono por unidad de volumen. Por otro lado, en los monolitos recubiertos el carbono, o su correspondiente precursor, se deposita sobre el monolito cerámico. Estos monolitos presentan una relación de carbono por unidad de volumen menor que los anteriores. En la Figura I.1 se muestra una representación esquemática de los distintos tipos de estructuras monolíticas cerámicas y cerámico-carbono.

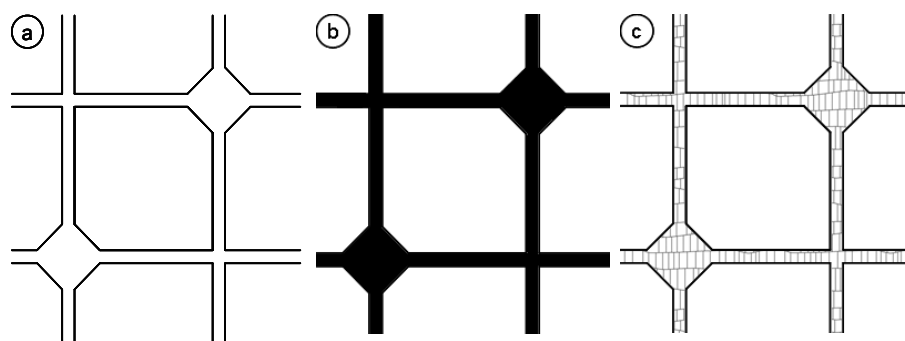


Figura I.1 Tipos de estructuras monolíticas: a) monolito cerámico b) monolito cerámico-carbono integral c) monolito cerámico-carbono recubierto

Los monolitos integrales se fabrican principalmente mezclando el precursor de carbono con aglomerantes u otras sustancias. HUCKE (1975) preparó materiales de estas características a partir de un aglomerante de elevado rendimiento en carbono (v.g. PVC, polivinilmetileter, brea de alquitrán de hulla, resina de alcohol polifurfurílico y resina fenólica), una sustancia formadora de poros y un dispersante. BOSE (1991) preparó monolitos en forma de discos mediante aglomeración de partículas de carbón activo de elevada área superficial. Diversos investigadores de Corning Inc. (DELISO, 1994; GADKAREE, 1997) prepararon monolitos integrales en forma de estructuras de tipo celular (*honeycomb*). Como precursores emplearon carbón activo y dos aglomerantes (éter de celulosa y resina de alcohol polivinílico). Los monolitos fueron fabricados por extrusión.

El principal inconveniente que presentan los monolitos integrales es su baja resistencia mecánica, lo cual no ocurre con los monolitos cerámicos

recubiertos de carbono. La preparación de estos monolitos se suele realizar mediante inmersión del soporte en un líquido en el que se encuentra disuelto el precursor de carbono (polímero). Posteriormente se elimina el exceso de disolución (por acción capilar, mediante un papel absorbente o con aire a presión), se seca o se cura, se carboniza y finalmente, en ciertos casos, se activa. Los precursores más comúnmente utilizados son resinas termoestables de baja viscosidad (resina fenólica, alcohol furfúrico, resina furánica, etc.). GADKAREE (1996a) estudió la impregnación de monolitos cerámicos de cordierita con distintos precursores de carbono (resina furánica y resina fenólica-resol). Tras la impregnación, y posteriores etapas de curado y carbonización, puede realizarse una activación mediante gasificación con agentes físicos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) (GADKAREE y col., 1996b, 1997, 1998). También existe la posibilidad de llevar a cabo activación química durante la carbonización, mediante  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que se adicionan previamente a la disolución de precursor polimérico (GADKAREE, 1996a). PENG y col. (1999) utilizaron resinas fenólicas de tipo resol para recubrir estructuras cerámicas celulares, activando el material carbonizado con  $\text{CO}_2$  o vapor de agua (curado  $150^\circ\text{C}$ , carbonización  $900^\circ\text{C}$ , activación  $900^\circ\text{C}$  hasta un grado de activación del 25-30%). VERGUNST y col. (1998, 1999, 2002) emplearon una disolución de alcohol furfúrico y pirrol; posteriormente el material impregnado fue curado ( $80^\circ\text{C}$ ), carbonizado (Ar,  $550^\circ\text{C}$ , 2 h) y activado con una corriente de aire diluido (10%  $\text{O}_2$ ,  $250^\circ\text{C}$ , 5 h). Recientemente CAZORLA-AMORÓS y col. (ALCAÑIZ-MONGE y col., 1998; CAZORLA-AMORÓS y col., 1998) prepararon monolitos cerámico-carbono recubiertos a partir de un precursor sólido fundido (brea de alquitrán de hulla). Una excelente revisión de los métodos de preparación de materiales monolíticos cerámico-carbono recubiertos ha sido realizada recientemente por VERGUNST y col. (2001)

Desde el punto de vista de su utilización, se ha enfocado el uso de los monolitos cerámico-carbono en dos direcciones, como adsorbentes y como soportes de catalizadores. Así, BOSE y col. (1991) y GADKAREE y MACH (1998) analizaron el uso de monolitos integrales para el almacenamiento de metano. DELISO y col. (1994, 1997) estudiaron la

adsorción de VOCs mediante estos materiales. La posibilidad de utilizar estos materiales como soporte de catalizadores fue inicialmente planteada por HUCKE (1975). Recientemente, VERGUNST (1998, 1999) estudió la hidrogenación del cinamaldehído en fase líquida mediante catalizadores de Pt soportados sobre monolitos cerámicos recubiertos de carbono, utilizando alcohol furfúrico como polímero precursor del recubrimiento carbonoso. Tras un proceso de polimerización parcial del precursor se impregnaron los monolitos y se efectuó la carbonización (550°C, Ar). El uso de los monolitos cerámicos recubiertos de carbono como soporte de catalizadores de Pt ha sido analizado por PENG y col. (1999) y por DAWES y col. (1999), para la hidrogenación de tolueno en fase gas. Además del uso de estos materiales como soporte de catalizadores, algunos autores han propuesto su utilización como electrocatalizadores. Así, HERVERT (1977) utilizó el material obtenido como electrodo para celdas electroquímicas (9.8% Pt). Recientemente, MORALLÓN y col. (MORALLÓN y col., 1999; MONTILLA y col., 2002) estudiaron el uso de electrocatalizadores formados por monolitos recubiertos de carbono e impregnados con Pt para la oxidación de metanol en fase líquida.

Las características de los monolitos cerámico-carbono (v.g. contenido en carbono, área superficial, distribución del carbono en la matriz cerámica, etc.) están determinadas tanto por las características del precursor polimérico empleado como por las condiciones en las que se efectúan las diversas etapas, desde la impregnación hasta la activación. En los trabajos revisados previamente apenas se estudia el efecto de las condiciones de operación sobre las propiedades de los monolitos cerámico-carbono, de forma que éstos son preparados atendiendo a unos criterios insuficientemente justificados. El conocimiento de la influencia que ejercen las distintas variables en el proceso de preparación sobre las características finales del material estudiado permitirá un mejor control del proceso y la optimización de las propiedades del mismo. Por estos motivos, en este trabajo se plantea el análisis de distintas opciones para la preparación de monolitos cerámicos recubiertos de carbono, estudiando la influencia del tipo de precursor de carbono empleado en la impregnación, así como de las

condiciones de operación (concentración de polímero, su viscosidad, el tiempo de impregnación, la temperatura de impregnación, etc.).

El *objetivo fundamental* de este trabajo es desarrollar un procedimiento de recubrimiento con carbono de soportes cerámicos de tipo celular, de modo que resulte factible su utilización a un nivel práctico. Este objetivo implica emplear precursores de bajo coste y alta disponibilidad así como procedimientos sencillos de preparación.

Como *objetivos específicos* se plantean:

- a) Optimizar las diferentes etapas del procedimiento de preparación del material compuesto (impregnación, carbonización, activación)
- b) Obtener materiales cerámico-carbono en los que el carbono se encuentre homogéneamente distribuido en la matriz porosa del material cerámico.
- c) Lograr un material activado cerámico-carbono con un desarrollo textural uniforme en toda su superficie.

## **1.2 PARTE EXPERIMENTAL**

### **1.2.1 Materiales**

El soporte cerámico utilizado para este trabajo consiste en una estructura monolítica de tipo celular (*honeycomb*) fabricada en cordierita. Este material fue suministrado por Corning Inc. (Celcor<sup>®</sup>) y tiene una densidad de 31 celdas/cm<sup>2</sup> (200 cpsi, celdas/in<sup>2</sup>) de geometría cuadrada. Las paredes del soporte tiene una porosidad del 33% y un tamaño medio de poro de 3.5  $\mu\text{m}$ . La resistencia axial de rotura es de 10 MPa. En la Figura I.2 se muestra una microfotografía de una sección de una estructura de este tipo. En ella se observa que el espesor de las paredes es de unos 250  $\mu\text{m}$  y que las celdas tienen 1.8 mm de lado aproximadamente. Los monolitos cerámicos

utilizados en nuestras experiencias tienen unas dimensiones medias de 1.8 cm × 1.8 cm × 2.5 cm.

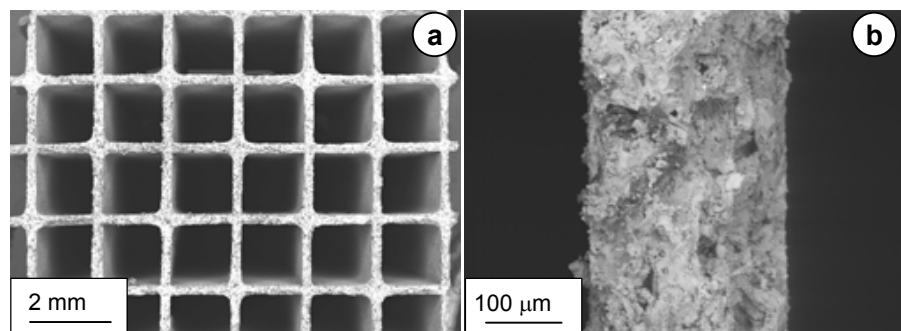


Figura I.2 Microfotografías (SEM) del sustrato cerámico utilizado como soporte (Celcor®) a) Vista frontal del monolito cerámico; b) Detalle de una pared

Como precursores de carbono se emplearon diferentes materiales poliméricos; resinas de tipo fenólico o furánico así como polisacáridos. En la Tabla I.1 se resumen las principales características de los precursores poliméricos utilizados. En dicha tabla se observa que los polisacáridos presentan una pérdida de masa durante la carbonización (700°C) muy superior a la que sufren las resinas, por lo que producen un menor residuo de carbono.

Tabla I.1 Principales características de los precursores poliméricos utilizados

<i>Material polimérico (Código)</i>	<i>Suministrador</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Concentración disolución (% peso)</i>	<i>Viscosidad disolución (20°C, cP)</i>	<i>Pérdida de masa (%)</i>
Resina fenólica resol ( <b>RFR1</b> )	Bakelite	---	62	246	---
			67	445	
Resina fenólica resol ( <b>RFR2</b> )	Occidental	---	63	470	41
Resina fenólica novolac ( <b>RFN</b> )	FERS	Metanol	46	18	35
			70	980	
Resina furánica ( <b>RFU</b> )	FERS	---	54	112	33
Sacarosa ( <b>SAC</b> )	Prolabo	Agua	50	13	73
			60	79	
Dextrosa ( <b>DEX</b> )	Aldrich	Agua	50	10	80
			80	-	

### ***1.2.2 Preparación de los monolitos cerámico-carbono***

Impregnación: La impregnación se realizó por inmersión de los monolitos cerámicos en una disolución de material polimérico durante un tiempo comprendido entre 30 segundos y 30 minutos. Al extraerlos de la disolución, el exceso de la misma se eliminó por rotación de los monolitos impregnados a velocidades de 5000 r.p.m. o por soplado con aire a presión. En este último caso se llevaron a cabo dos ciclos de soplado con 15 minutos de intervalo entre ellos. En la mayor parte de los casos, la eliminación del exceso de disolución polimérica se efectuó por rotación de los monolitos impregnados durante tiempos comprendidos entre 30 segundos y 30 minutos, siendo el tiempo de rotación más utilizado 15 minutos.

Curado: Los monolitos impregnados con resinas se curaron al aire a 150°C durante 1 h en una estufa de convección forzada.

Secado: En el caso de las impregnaciones con disoluciones de polisacáridos, la eliminación del disolvente se realizó a 120°C en estufa durante 1 h.

Carbonización: Una vez impregnadas y curadas o secadas, las piezas monolíticas fueron carbonizadas. Esta etapa se efectuó introduciendo las piezas monolíticas en un reactor de cuarzo situado en un horno vertical (Carbolite). La carbonización se llevó a cabo mediante calentamiento (5°C/min) en atmósfera de nitrógeno hasta una temperatura de 700°C, manteniendo las muestras a esta temperatura durante una hora. Concluida la carbonización los monolitos se enfriaron en N<sub>2</sub> hasta temperatura ambiente.

Activación física: Los monolitos carbonizados se introdujeron en un reactor de cuarzo situado en un horno vertical (Carbolite) para llevar a cabo la activación. Esta etapa se efectuó a una temperatura de 700°C, a la que se llegó mediante una rampa de calentamiento de 20°C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>. La activación se realizó con una mezcla de vapor de agua en N<sub>2</sub> (concentración H<sub>2</sub>O: 25% peso), que se consiguió haciendo borbotear una corriente de N<sub>2</sub> (700 cm<sup>3</sup>/min STP) a través de un baño de agua (68°C). Una vez transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el grado de activación

deseado, las muestras se mantuvieron a 700°C en atmósfera de N<sub>2</sub> durante media hora y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

El grado de activación (GA) se calculó a partir de la pérdida de masa del monolito según:

$$GA = \left(1 - \frac{w_c}{w_{c0}}\right) \times 100 \quad [1]$$

donde  $w_c$  es la masa de carbono en el monolito activado y  $w_{c0}$  es la masa de carbono del monolito antes del proceso de activación.

Activación química: La activación química se realizó utilizando ZnCl<sub>2</sub> como agente activante. Este se empleó disuelto en agua con concentraciones entre el 6 y el 42%. En el caso de la utilización de resina fenólica como precursor polimérico, se efectuó un ciclo de impregnación por inmersión del sustrato cerámico en la disolución de ZnCl<sub>2</sub> (10% y 42%) durante 5 minutos. Tras esta impregnación, se giró el sustrato impregnado a 5000 r.p.m. durante 15 minutos para eliminar el exceso de disolución y se secó a 120°C durante una hora para eliminar el disolvente. Posteriormente se procedió a impregnar los sustratos preimpregnados con ZnCl<sub>2</sub> con la disolución polimérica, según el procedimiento descrito.

En cuanto a las disoluciones de polisacáridos, el agente activante se adicionó directamente en la disolución acuosa precursora, hasta alcanzar una concentración del 6.3%.

Tras la carbonización se procedió al lavado de los monolitos recubiertos de carbono con el fin de eliminar el exceso de ZnCl<sub>2</sub> que no había reaccionado. Esto se efectuó según la secuencia: HCl 0.5 N, agua a 85°C, agua destilada fría. Finalmente, el material se secó a 120°C durante al menos una hora.

### ***1.2.3 Caracterización de los monolitos cerámico-carbono***

#### *1.2.3.1 Concentración de carbono*

El contenido de carbono en los monolitos puede expresarse utilizando alguno de los siguientes parámetros:

- a) *Porcentaje de carbono* ( $Y_C$ ): el porcentaje de carbono se define como la relación entre la masa de carbono depositado y la masa total del monolito. Se define por:

$$Y_C = \frac{w_{c0}}{w_{c0} + w_S} \cdot 100 \quad [2]$$

donde  $w_S$  es la masa del sustrato cerámico y  $w_{c0}$  es la masa de carbono.

- b) *Densidad de carbono* ( $D_C$ ): se define como la relación entre la masa de carbono depositado y el volumen ocupado por el monolito incluyendo las celdas ( $V_0$ ). Se define por:

$$D_C = \frac{w_{c0}}{V_0} \quad [3]$$

- c) *Fracción de cavidades ocupadas* ( $F_C$ ): se define como la relación entre la masa de carbono depositado y la masa de carbono en el supuesto de que las cavidades del sustrato cerámico estuviesen completamente ocupadas por el carbono. Se expresa por:

$$F_C = \frac{w_{c0}}{V \cdot \varepsilon \cdot \rho_C} \quad [4]$$

donde  $V$  y  $\varepsilon$  son respectivamente el volumen y la porosidad del sustrato cerámico y  $\rho_C$  la densidad del carbono ( $2 \text{ g/cm}^3$ ).

#### *1.2.3.2 Análisis termogravimétricos*

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo utilizando una termobalanza vertical (C. I. Electronics Ltd.). Este sistema se empleó para



calcular el porcentaje de carbono así como para la realización de las experiencias de pirólisis y de adsorción.

#### *1.2.3.3 Microscopía*

Se empleó un microscopio electrónico de barrido (Zeiss, DSM 942). Mediante este sistema se consigue obtener información cualitativa de la distribución de carbono en el monolito.

#### *1.2.3.4 Análisis textural*

El análisis textural de las muestras se llevó a cabo mediante adsorción física de gases ( $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  y  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ ). La adsorción con  $\text{CO}_2$  se realizó en el sistema termogravimétrico descrito (sección 1.2.3.2). La muestra (aproximadamente 300-350 mg) se desgasificó previamente en corriente de He a  $400^\circ\text{C}$  (1 h). El análisis de la isoterma de  $\text{CO}_2$  se efectuó mediante la ecuación de Dubinin-Raduskevich (D-R). A partir de este análisis se obtuvo el valor del volumen de microporos ( $W_{\text{CO}_2}$ ) así como el del tamaño medio de microporos (L). La distribución del tamaño medio de microporos se analizó mediante la adsorción de gases de diferente tamaño molecular ( $\text{CO}_2$ , 3.3 Å;  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 4 Å; n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 4.5 Å; i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 5.0 Å).

La adsorción de  $\text{N}_2$  se realizó a  $-196^\circ\text{C}$  (Micromeritics ASAP 2010). A partir de este análisis se obtuvo el valor de la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) así como los valores de volúmenes de microporos ( $W_{\text{N}_2}^{\text{micro}}$ ) y mesoporos ( $W_{\text{N}_2}^{\text{meso}}$ ) (método KJS).

#### *1.2.3.5 Resistencia mecánica*

La medida de la resistencia mecánica a compresión ( $L_N$ ) se efectuó sobre soportes cerámicos no impregnados y sobre soportes cerámicos impregnados. Se utilizó un equipo INSTRON de análisis electromecánico. Se siguió la norma ASTM (C-133-97) para materiales aislantes, aplicando una velocidad de carga constante de 299 N/min.

#### *I.2.3.6 Análisis elemental*

El análisis elemental de los monolitos cerámicos recubiertos de carbono se llevó a cabo en un analizador LECO CHN-2000.

#### *I.2.3.7 Medidas de conductividad eléctrica*

La conductividad eléctrica de los materiales se midió mediante un método de dos puntos a partir de una representación lineal I-V

### **I.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### *I.3.1 Análisis de la etapa de impregnación*

En este apartado se describe la influencia de las distintas variables que afectan al proceso de impregnación. El análisis se ha efectuado utilizando como precursor carbonoso una resina fenólica de tipo novolac (RFN).

La concentración en sólidos del precursor polimérico afecta tanto al contenido de carbono final como a su distribución en el sustrato cerámico. Se llevaron a cabo experimentos modificando la concentración del precursor polimérico entre un 25 y 70%. La impregnación con disoluciones de concentración superior al 55% se realizó a una temperatura de 45°C, a fin de disminuir su viscosidad y mejorar la penetración de la disolución en el interior del monolito. Dado que la concentración original de la resina utilizada fue del 49%, para alcanzar concentraciones superiores a este valor se eliminó disolvente mediante evaporación (en baño isotérmico a 50°C) y para alcanzar concentraciones inferiores a la de partida se utilizó 1-metil-2-pirrolidona (NMP) como diluyente.

En la Figura I.3 se muestra la modificación del contenido de carbono del monolito con la concentración de la disolución polimérica utilizada. Se observa que al aumentar la concentración de resina se produce un aumento del contenido en carbono del monolito y de la densidad de carbono en el

mismo. Así, el contenido de carbono se incrementa desde el 2 hasta el 10% al aumentar la concentración de resina desde el 25 hasta el 65%.

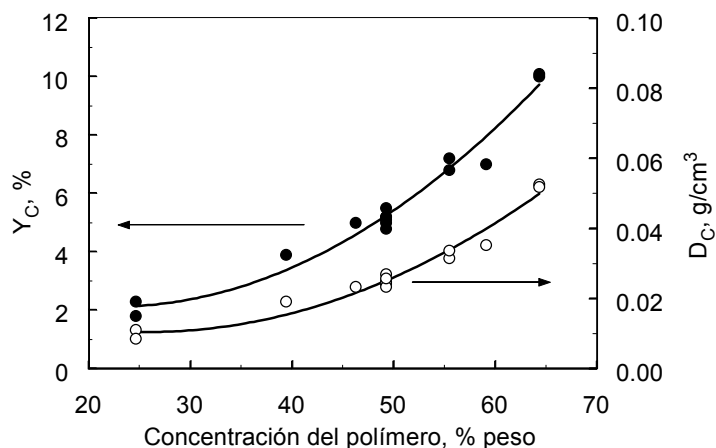


Figura I.3 Modificación del contenido en carbono del monolito con la concentración de sólidos de la disolución polimérica empleada (**RFN**, una impregnación)

Por otro lado, se observó que a medida que aumentaba la concentración de la disolución polimérica aparecían acumulaciones de carbono en las cruces del monolito, como consecuencia del incremento de la viscosidad de la disolución que perjudicaba la eliminación del exceso de la misma.

El método empleado en la eliminación del exceso de disolución polimérica, una vez que el sustrato ha sido impregnado, tiene gran influencia tanto en el porcentaje final de carbono presente en el monolito como en su distribución. Se ensayaron dos métodos para eliminar el exceso de disolución, soplado del monolito con aire a presión, método seguido por varios autores (GADKAREE, 1996a; VERGUNST, 1999) y rotación del monolito impregnado a altas velocidades. Cuando el exceso de resina se retira mediante soplado con aire se obtienen porcentajes de carbono superiores. No obstante, este método solo resulta efectivo para disoluciones diluidas, mientras que a concentraciones elevadas se producen acumulaciones de carbono debido a la deficiente eliminación del exceso de disolución. Esto provoca la aparición de burbujas en la película de

recubrimiento. Estas acumulaciones se presentan principalmente en los extremos del monolito, estando acompañadas de la oclusión de los canales. Este hecho se ilustra en la Figura I.4a. El material mostrado fue impregnado con una disolución de **RFN** de concentración 64% y el exceso de disolución polimérica se eliminó mediante soplado con aire a presión (dos ciclos de soplado con 15 minutos de intervalo entre ellos). En esta figura se observa claramente la oclusión de los canales en los extremos del monolito. Por otro lado, cuando la eliminación del exceso de disolución se efectuó mediante rotación del monolito impregnado a altas velocidades de giro se observó una distribución más homogénea de la resina y se evitó la aparición de burbujas durante la etapa de curado. Esto se ilustra en la Figura I.4b.

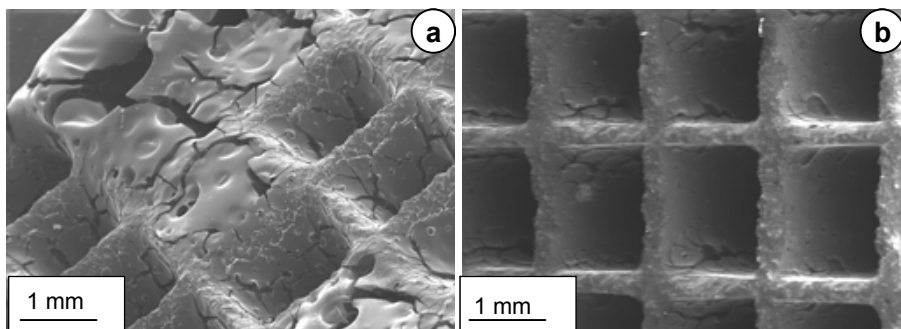


Figura I.4 Aspecto que presenta un extremo de los monolitos cerámico-carbono en los que a) el exceso de disolución polimérica es eliminada mediante soplado de aire a presión; b) el exceso de disolución se ha eliminado mediante rotación a 5000 r.p.m. (**RFN** 64%)

En consecuencia, en las experiencias descritas a continuación, la eliminación del exceso de disolución se efectuó mediante rotación del monolito a altas velocidades (5000 r.p.m.) durante tiempos en torno a 15 minutos.

El efecto que el número de ciclos de impregnación tiene sobre el porcentaje y la distribución de carbono, se analizó siguiendo dos protocolos diferentes:

- a) **Ciclos RC**, comprenden etapas sucesivas de recubrimiento y curado. Tras el último ciclo RC se llevó a cabo una carbonización final.

- b) **Ciclos RCC**, consisten en etapas sucesivas de impregnación, curado y carbonización.

La modificación del contenido de carbono depositado en los monolitos con el número de ciclos RC se muestra en la Figura I.5. Se observa un ligero aumento del porcentaje de carbono con el número de ciclos RC, desde el 2.3% hasta el 6% al pasar de 1 a 4 ciclos RC.

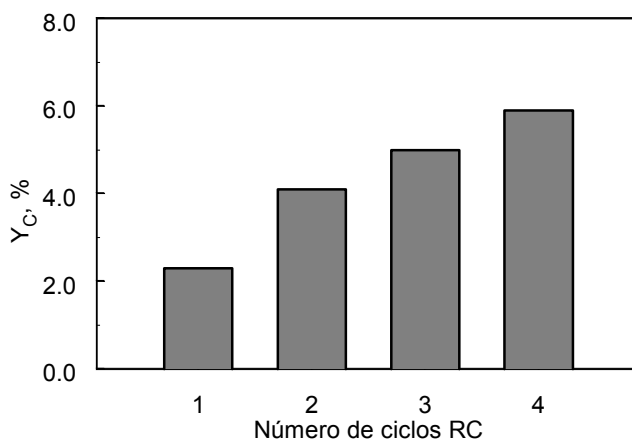


Figura I.5 Efecto del número de ciclos RC sobre el contenido en carbono del monolito (**RFN**, diluida con NMP al 25%)

El hecho de que el contenido en carbono no aumente de forma apreciable es consecuencia de la formación de una película de resina en las paredes del sustrato cerámico. Esta película, formada en el primer ciclo, dificulta la penetración de la disolución en los ciclos siguientes y origina que el carbono depositado se localice fundamentalmente en el exterior del sustrato, ocupando parcialmente los canales.

Por otro lado se observó que los ciclos RC solo podían efectuarse de forma eficaz con disoluciones diluidas, ya que en caso contrario se producía una acumulación excesiva en las paredes exteriores del monolito, originándose la oclusión de los canales, la cual resultaba apreciable a simple vista. Por otro lado, la impregnación mediante ciclos RCC dio lugar a materiales con un mayor contenido de carbono. Esto puede explicarse si se considera que después de cada carbonización, los poros inicialmente

ocupados por el polímero se abren parcialmente, debido a la contracción volumétrica que tiene lugar durante el proceso de carbonización. Esto facilita la entrada de la resina en la segunda impregnación y por lo tanto favorece una mejor distribución del carbono en el interior del monolito. De este modo, el carbono se infiltra dentro del sustrato ocupando parte de su porosidad interna lo cual conduce a una distribución bastante uniforme.

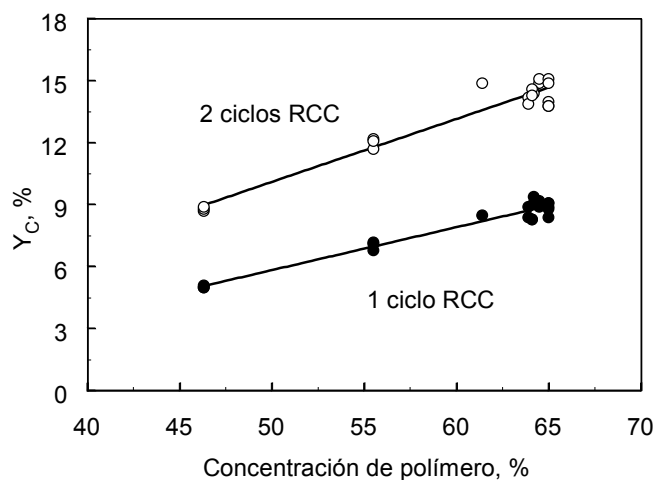


Figura 1.6 Modificación del contenido en carbono del monolito obtenido por impregnación siguiendo un ciclo RCC y dos ciclos RCC (RFN)

En la Figura 1.6 se muestra la variación del contenido final de carbono con la concentración de la disolución para sustratos recubiertos mediante uno o dos ciclos RCC. Se observa una dependencia lineal entre el porcentaje de carbono y la concentración de la disolución precursora. En dicha figura se muestra que el porcentaje de carbono depositado aumenta considerablemente de uno a dos ciclos RCC. Así, con una disolución polimérica de concentración 55%, el porcentaje de carbono depositado aumenta desde el 7% hasta el 12%. En el caso de ciclos RCC se pueden emplear disoluciones poliméricas más concentradas que en el caso de los ciclos RC, puesto que se produce una menor acumulación en las paredes debido a la apertura parcial de la porosidad tras el proceso de carbonización.

A partir de la concentración de la disolución polimérica y del rendimiento en carbono, se puede estimar la fracción de carbono teórica, así

como el número de ciclos requeridos idealmente para llenar totalmente las cavidades del sustrato. En la Tabla I.2 se recogen los porcentajes de carbono y las fracciones ocupadas para uno, dos y tres ciclos RCC, al impregnar con una resina fenólica tipo novolac cuyo contenido en sólidos es del 64%, eliminando el exceso de disolución polimérica mediante rotación.

Tabla I.2 Contenidos de carbono experimentales y máximos teóricos al impregnar monolitos cerámicos con resina fenólica (**RFN**, 64%)

<i>Ciclos RCC</i>	<i>Experimental</i>		<i>Teórico</i>	
	$Y_C$ (%)	$F_C$	$Y_C$ (%)	$F_C$
1	9.0	0.26	7.4	0.21
2	14.7	0.44	12.6	0.37
3	20.0	0.65	16.3	0.50

Para monolitos impregnados efectuando un único ciclo RCC (**RFN**, 64%), el porcentaje de carbono obtenido fue del 9.0%, mientras que el calculado suponiendo que la disolución precursora penetra en todos los poros fue del 7.4%. Esta discrepancia se debe a que se produce un recubrimiento parcial de las paredes del monolito, no solo de la porosidad interna del mismo. Al efectuar dos ciclos RCC también se obtiene un valor experimental superior al teórico. Esto permite calcular la cantidad teórica de carbono que se ha depositado en las paredes, que en el caso de un ciclo RCC es del 1.6%. Sin embargo, el hecho de que el porcentaje de carbono depositado en el monolito sea superior al contenido teórico de carbono que se puede depositar en la porosidad interna del monolito en un ciclo RCC no garantiza que la disolución precursora haya penetrado en todos los poros. Así, pueden existir poros cerrados que no sean susceptibles de ser rellenados por la disolución polimérica. Además, la viscosidad de la disolución polimérica puede ser tal que no le permita entrar en poros menores de un tamaño determinado. También puede ocurrir que tras las primeras impregnaciones tenga lugar un taponamiento de ciertos poros que impida la penetración posterior de la disolución polimérica en dichos poros. Por estos motivos es razonable suponer que la cantidad de carbono en la superficie del sustrato cerámico es superior al 1.6% calculado. Asimismo, mediante cálculos teóricos se ha determinado que son necesarios diez ciclos RCC para

llenar el 90% de las cavidades con carbono. Para conseguir un 99% de llenado es preciso efectuar 20 ciclos RCC.

La viscosidad de la disolución polimérica es un factor que condicionará su grado de infiltración en el sustrato cerámico. Esto se pone de manifiesto al variar la temperatura de la impregnación. Así, empleando una disolución de **RFN** de concentración 64%, se observó que cuando la impregnación se realizaba a 20°C ( $\mu=520$  cP) el porcentaje de carbono depositado era del 8.2%, mientras que si la impregnación se efectuaba a 45°C ( $\mu=103$  cP) el porcentaje de carbono aumentaba hasta el 9.0%. Este incremento en el porcentaje de carbono depositado se produce como consecuencia de la disminución en la viscosidad de la disolución impregnante. Adicionalmente, se observó que en las impregnaciones efectuadas a 45°C se producía una mejor distribución de carbono, evitándose la acumulación en las cruces del sustrato cerámico.

La eliminación del exceso de disolución mediante rotación del monolito, en el caso de las muestras impregnadas a 45°C, se efectuó tanto a temperatura ambiente como bajo calentamiento, observándose que cuando dicha eliminación se efectuaba a 45°C se alcanzaban porcentajes de carbono inferiores. Esta disminución del carbono fijado está relacionada con la disminución de la viscosidad de la disolución polimérica, como consecuencia de una temperatura más alta. En otras palabras, cuando la rotación se efectúa bajo calentamiento, la menor viscosidad de la disolución polimérica facilita el drenaje del exceso de disolución. A pesar de obtener menores porcentajes de carbono se observó que el carbono depositado se encontraba más uniformemente distribuido en el sustrato cerámico. Por otro lado, se puso de manifiesto que la modificación del tiempo de impregnación entre 30 segundos y 30 minutos no afectaba a la cantidad de carbono depositado. Asimismo, se observó que para tiempos de girado superiores a 2.5 minutos, este parámetro no tenía apenas influencia sobre el porcentaje de carbono depositado.



Se analizó la composición elemental de la película depositada después de dos ciclos de impregnación curado y carbonización, RCC (**RFN** 64%) resultando estar formada por: 92% C, 2.5% H, 5% O y 0.5% N.

### I.3.2 Evaluación de diferentes materiales poliméricos como precursores de carbono

El residuo de carbono que se obtiene tras la carbonización de un material polimérico depende fundamentalmente de la naturaleza del polímero. En la Figura I.7 se muestra la variación de pérdida de masa con la temperatura de carbonización obtenida para los distintos precursores poliméricos utilizados.

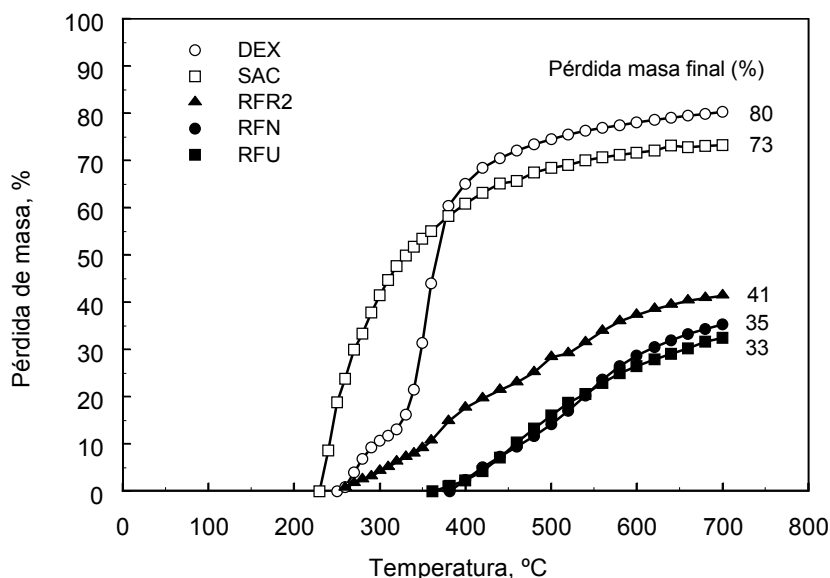


Figura I.7 Variación de la pérdida de masa con la temperatura durante la pirólisis de diferentes materiales poliméricos (Velocidad de calentamiento: 5°C/min; N<sub>2</sub>)

En dicha figura se observa que los polisacáridos presentan mayores pérdidas de masa que las resinas. La pérdida de masa ocurre principalmente en el intervalo 200-400°C en el caso de los polisacáridos y 250-700°C para las resinas. En la citada figura se observa que la resina furánica (**RFU**) y la resina fenólica de tipo novolac (**RFN**) tienen un comportamiento similar, con una pérdida de masa inferior al 35%. Se observa que en algunos casos la

pirólisis transcurre en varias etapas claramente diferenciadas, lo cual constituye un reflejo de los distintos procesos químicos que tienen lugar.

El porcentaje de carbono depositado sobre los sustratos cerámicos depende del tipo de precursor utilizado y de su concentración en la disolución de impregnación. En el caso de las resinas, este porcentaje puede incrementarse mediante ciclos RC o RCC, mientras que en el caso de los polisacáridos el comportamiento es diferente, observándose que al realizar ciclos sucesivos de impregnación y secado, la cantidad de carbono depositada llega a un valor límite que a menudo se corresponde con el alcanzado en el primer ciclo. Esto es debido a que una vez llevada a cabo una primera impregnación, al efectuar impregnaciones sucesivas se produce una redisolución de la capa de azúcar depositada sobre el monolito.

Tabla I.3 Contenido de carbono de los monolitos cerámicos impregnados con diferentes materiales poliméricos (1 ciclo RCC)

<i>Material polimérico</i>	<i>C</i> (% peso)	$\mu$ (20°C, cP)	<i>T</i> (°C)	<i>Residuo</i> (% peso)	<i>Contenido en carbono</i>		
					<i>Y<sub>C</sub></i> (%)	<i>D<sub>C</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>F<sub>C</sub></i>
<b>RFN</b>	50	20	20	65	5.0	0.025	0.14
<b>RFN</b>	64	520	45	65	9.0	0.047	0.26
<b>RFR1</b>	65	400	45	---	8.5	0.043	0.24
<b>RFR2</b>	64	470	45	59	6.8	0.033	0.18
<b>RFU</b>	54	112	20	67	5.0	0.025	0.14
<b>DEX</b>	50	10	20	20	2.0	0.010	0.06
<b>DEX</b>	80	---	90	20	4.5	0.024	0.13
<b>SAC</b>	50	13	20	27	2.1	0.010	0.06
<b>SAC</b>	60	79	20	27	4.3	0.021	0.12

C: concentración de polímero,  $\mu$ : viscosidad de la disolución de impregnación  
T: Temperatura de impregnación, Residuo: residuo tras la carbonización

A modo comparativo en la Tabla I.3 se indican los porcentajes de carbono obtenidos con un único ciclo RCC a partir de los diferentes precursores poliméricos ensayados. En la misma tabla se indican las condiciones de la impregnación (concentración de la disolución polimérica, viscosidad, temperatura de impregnación). Se observa que, en general, el

contenido en carbono del monolito depende, en primer lugar, del residuo de carbono que deje el polímero tras la carbonización y, en segundo lugar, de la concentración de la disolución. Resulta pues evidente que aquellos materiales poliméricos con bajos rendimientos tras la carbonización (**DEX**, **SAC**), conduzcan a monolitos con bajos contenidos de carbono (<5%). En este caso se puede compensar parcialmente el bajo rendimiento en carbono con el empleo de disoluciones altamente concentradas (hasta el 80% **DEX**). De la comparación de los resultados expuestos en la Tabla I.3, se observa que el monolito con un mayor contenido en carbono (9.0%) se obtiene a partir de una resina fenólica de tipo novolac (**RFN**) de concentración 64%.

En la Tabla I.4 se recogen los datos correspondientes al carbono depositado después de dos ciclos de impregnación, curado/secado y carbonización para los materiales precursores que proporcionaron resultados más interesantes (**RFN**, **DEX**). En el caso de la dextrosa, se observa que el porcentaje de carbono depositado aumentó después de dos ciclos RCC hasta alcanzar el 8.4% (valor obtenido en un ciclo  $Y_c=4.5\%$ ) para concentraciones del 80%, mientras para el 50% el aumento del contenido de carbono fue mucho menor (de 2.0% a 2.7%). Tanto la densidad de carbono depositado como la fracción de huecos ocupados obtenidos con disoluciones de dextrosa fueron claramente inferiores a las obtenidas con la resina fenólica. En este caso los mejores resultados también se obtuvieron con la resina fenólica (**RFN**) de concentración 64%.

Tabla I.4 Resultados obtenidos al efectuar dos ciclos RCC sobre el monolito cerámico con varios precursores

<i>Material polimérico</i>	<i>Concentración de polímero (% peso)</i>	<i>Temperatura impregnación (°C)</i>	<i>Contenido en carbono</i>		
			$Y_c$ (%)	$D_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	$F_c$
<b>RFN</b>	64	45	14.7	0.080	0.44
<b>RFN</b>	55	20	12.0	0.064	0.35
<b>DEX</b>	50	20	2.7	0.013	0.07
<b>DEX</b>	80	90	8.4	0.043	0.24

### I.3.3 Activación física de los monolitos recubiertos de carbono

La activación de los monolitos carbonizados se llevó a cabo mediante gasificación con vapor de agua a una temperatura de 700°C. Para lograr una activación uniforme se emplearon unas condiciones que aseguraban una baja velocidad de gasificación (<1%/h). En la Figura I.8 se muestra la variación del grado de activación con el tiempo para monolitos recubiertos de carbono (**RFN** 64%, dos ciclos RCC). En dicha figura se observa un aumento lineal del grado de activación para grados de activación menores al 20% (velocidad de gasificación  $\approx 0.9\%/h$ ), mientras que a grados de activación superiores, en torno al 30%, la velocidad de gasificación disminuye hasta aproximadamente 0.3%/h.

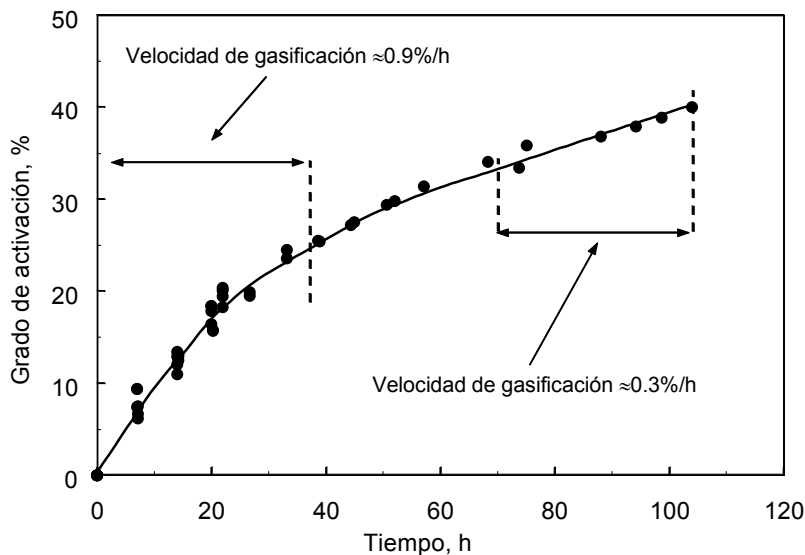


Figura I.8 Variación del grado de activación con el tiempo para monolitos recubiertos de carbono (**RFN**) (2 ciclos RCC, 700°C, 25% vapor de agua)  $Y^0_c=9.0\%$

Se obtuvieron monolitos activados con distintos grados de gasificación entre el 10 y el 40%. El efecto del grado de activación sobre el desarrollo textural se ilustra en la Tabla I.5, en la que se indican los valores del volumen de microporos (medido por adsorción de  $CO_2$  a 20°C y por adsorción de  $N_2$  a -196°C) junto con los de volumen de mesoporos ( $N_2$ ,

-196°C) y superficie BET (N<sub>2</sub>, -196°C) para diferentes grados de activación. Se observa que el volumen de microporos estimado por adsorción de CO<sub>2</sub> aumenta con el grado de activación desde 0.32 cm<sup>3</sup>/g para el monolito sin activar hasta 0.53 cm<sup>3</sup>/g, para una muestra activada al 35%, mientras que para grados de activación más altos el volumen de microporos disminuye, probablemente debido al solapamiento de los mismos al aumentar de tamaño. Los valores obtenidos mediante adsorción de nitrógeno son inferiores a los obtenidos por adsorción de CO<sub>2</sub> hasta grados de activación de 20%, a partir del cual los valores obtenidos por ambos métodos son muy similares. Esta discrepancia se debe a la diferencia de tamaño molecular entre el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> e indica que el desarrollo textural durante la activación tiene lugar uniformemente sin que se formen ultramicroporos, en cuyo caso W<sub>CO2</sub> sería mayor que W<sub>N2</sub>, o supermicroporos, para los cuales W<sub>CO2</sub> sería menor que W<sub>N2</sub>. Este grado de uniformidad se hace también patente en el poco significativo volumen de mesoporos evaluado para las muestras activadas (Tabla I.5). El área superficial de los monolitos activados medida por adsorción de N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub>) aumenta desde 427 m<sup>2</sup>/g para el material carbonizado a 1227 m<sup>2</sup>/g para materiales activados un 12% y hasta 1637 m<sup>2</sup>/g para materiales con un grado de activación del 35%.

Tabla I.5 Propiedades texturales de los monolitos recubiertos de carbono (RFN) a distintos grados de activación (Y<sub>C</sub><sup>0</sup>=14%)

Grado de activación (%)	Adsorción de CO <sub>2</sub> (20°C)		Adsorción de N <sub>2</sub> (-196°C)		
	W <sub>CO2</sub> (cm <sup>3</sup> /g <sub>C</sub> )	L (nm)	W <sub>N2</sub> <sup>micro</sup> (cm <sup>3</sup> /g <sub>C</sub> )	W <sub>N2</sub> <sup>meso</sup> (cm <sup>3</sup> /g <sub>C</sub> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>C</sub> )
0	0.32	0.94	0.132	0.05	427
12	0.41	1.03	0.292	-	1227
20	0.44	1.08	0.445	0.10	1453
30	0.49	1.24	-	-	-
35	0.53	1.26	0.542	-	1637
40	0.47	1.28	-	-	-

Para evaluar el grado de uniformidad del proceso de activación de los materiales cerámico-carbono preparados, resulta particularmente ilustrativa la comparación del desarrollo textural de los materiales cerámico-carbono con el de otros materiales carbonosos como pueden ser las fibras de

carbono, por ser estos materiales con tamaños efectivos inferiores a  $10\ \mu\text{m}$ , lo que asegura un alto grado de uniformidad durante la gasificación. La comparación de los valores del volumen de microporos ( $W_{\text{CO}_2}$ ) es favorable para los monolitos cerámico-carbono, tal y como se muestra en la Figura I.9. Esto demuestra que la gasificación de los monolitos cerámico-carbono ocurre de modo muy uniforme bajo las condiciones experimentales elegidas (vapor de agua, 25%,  $T=700^\circ\text{C}$ )

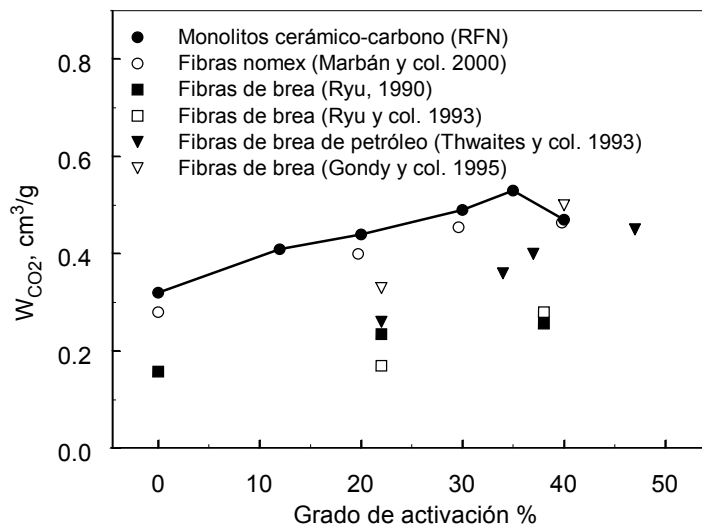


Figura I.9 Comparación del desarrollo textural ( $W_{\text{CO}_2}$ ) de los monolitos cerámico-carbono (RFN) con el de fibras de carbono de diferente origen

Además de vapor de agua como agente activante, se emplearon  $\text{CO}_2$  y aire en determinadas experiencias de activación. La activación con  $\text{CO}_2$  se llevó a cabo a  $750^\circ\text{C}$ . A esta temperatura la velocidad de activación fue de aproximadamente  $0.7\%/h$ . La experiencia se efectuó hasta alcanzar un grado de activación en torno al 20%. La activación con aire se realizó a  $350^\circ\text{C}$ , hasta alcanzar un grado de activación del 31%. La velocidad de gasificación media en estas condiciones fue de  $1.7\%/h$ .

En la Tabla I.6 se indican, a efectos comparativos los valores del volumen de microporos para muestras activadas (20-30%) por los diferentes agentes activantes. A partir de los datos mostrados en la Tabla I.6 se observa que apenas existe diferencia en el desarrollo textural cuando la activación se

realiza con  $\text{CO}_2$  o vapor de agua. Sin embargo cuando la gasificación se efectúa con aire se obtienen valores de volumen de microporos inferiores al del carbonizado. Esto sugiere la existencia de gasificación superficial o creación de grupos oxigenados que ocluyen parcialmente los microporos. En todo caso parece claro que el volumen de microporos obtenido presenta una relación inversa casi lineal con la velocidad de gasificación, independientemente del gas de activación empleado

Tabla I.6 Volumen de microporos obtenidos con distintos gases activantes (**RFN**)

Agente activante	$R^a$ (%/h)	$Y_C^0$ (%)	Grado activación (%)	$W_{\text{CO}_2}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}_C$ )
Aire (350°C)	1.66	8.4	31	0.18
$\text{H}_2\text{O}$ (700°C)	0.86	8.2	20	0.44
$\text{CO}_2$ (750°C)	0.72	5.4	20	0.50

<sup>a</sup> Velocidad de gasificación

Se analizó la distribución del tamaño de los microporos tanto en el material carbonizado como en el gasificado (20%). Para ello se obtuvieron las isothermas de adsorción a temperatura ambiente de diferentes gases con distintos tamaños moleculares. En la Figura I.10 se representa la variación del volumen de microporos para materiales activados (física y químicamente) y sin activar en función del tamaño molecular del adsorbato utilizado.

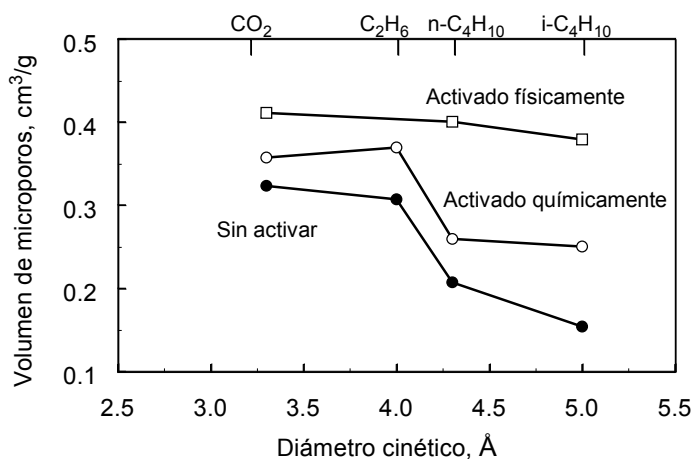


Figura I.10 Distribución del tamaño de microporos en los materiales cerámico-carbono (**RFN**) sin activar, activados físicamente (grado de activación: 20%) y activados químicamente

Se observa, tanto en el caso del material carbonizado como del activado con cloruro de cinc, que al aumentar el tamaño de las moléculas de los adsorbatos se obtienen volúmenes de microporos inferiores. Estos materiales presentan un tamaño medio de microporos en torno a 4-4.5 Å. En el caso del material activado físicamente se observa un ensanchamiento de los microporos, lo cual se refleja en el hecho de que los volúmenes de microporos obtenidos con los distintos adsorbatos son prácticamente iguales.

#### ***1.3.4 Activación química de los monolitos cerámico-carbono***

El empleo de agentes activantes de tipo químico tiene la ventaja de que simplifica notablemente el proceso de preparación de los materiales activados al reunir en una única etapa los procesos de carbonización y de activación. En este sentido, en este trabajo se plantea la activación química como una alternativa que permita evitar los largos tiempos de activación (>22 h para 20%) necesarios cuando el proceso se realiza mediante gasificación con vapor de agua. Se eligió el  $\text{ZnCl}_2$  como agente químico activante. Se ensayó la activación química con dos precursores diferentes: Resina fenólica novolac (**RFN**) y dextrosa (**DEX**). Los procedimientos de impregnación se describen en la parte experimental.

En la Tabla I.7 se recogen los resultados obtenidos para las muestras sometidas a activación química. Se observa que el empleo de  $\text{ZnCl}_2$  como agente activante produce un incremento del carbono depositado sobre el sustrato con respecto a los materiales sin activar. Este aumento es mayor en el caso de **DEX** [ $\Delta(\%C) \approx 50\%$ ] que para **RFN** [ $\Delta(\%C) \approx 10-20\%$ ] y es debido a que el agente químico provoca que el mecanismo de pirólisis varíe hacia una mayor deshidratación del precursor, un aumento de la producción de  $\text{H}_2$  gaseoso y una disminución de la producción de alquitranes, favoreciéndose la formación de estructuras aromáticas (IBARRA y col., 1991; BANSAL y col., 1988). Sin embargo, la activación química no tiene efectos positivos sobre la textura de **DEX**. En el caso de **RFN**, se observa un aumento muy poco significativo del volumen de microporos con respecto al del material carbonizado, mientras que el área superficial aumenta de forma apreciable.



Así, se pasó de 427 m<sup>2</sup>/g en el material carbonizado a 791 m<sup>2</sup>/g en el mismo material empleando ZnCl<sub>2</sub> como agente activante. Este hecho sugiere que el proceso de activación química de **RFN** favorece la apertura de poros de pequeño tamaño (3-5 Å; Fig. I.10) que aportan poco volumen pero mucha superficie al material resultante. En todo caso, estos valores son muy inferiores a los obtenidos con monolitos activados con vapor de agua. Se observó que los procesos de activación química proporcionaban resultados menos reproducibles que la carbonización seguida de activación física.

Tabla I.7 Efecto de la adición de agentes químicos activantes sobre el desarrollo textural y el contenido en carbono

<i>Precursor</i>	<i>C<sub>polimero</sub></i> (% <i>peso</i> )	<i>C<sub>ZnCl2</sub></i> (% <i>peso</i> )	<i>T</i> (°C)	<i>Contenido en carbono</i>			<i>W<sub>CO2</sub></i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>S<sub>BET</sub></i> (m <sup>2</sup> /g)
				<i>Y<sub>C</sub></i> (%)	<i>D<sub>C</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>F<sub>C</sub></i>		
<b>RFN</b>	64	0	45	9.0	0.046	0.26	0.32	427
	64	10	45	9.9	0.051	0.28	0.37	---
	64	42	45	14.0	0.075	0.41	0.36	791
<b>DEX</b>	80	0	90	4.9	0.024	0.13	0.31	---
	70	6.3	90	7.3	0.037	0.20	0.26	---

### ***I.3.5 Microestructura de los monolitos cerámico-carbono y resistencia mecánica***

El carbono depositado en los soportes cerámicos recubiertos de carbono se encuentra distribuido de modo bastante uniforme en toda la matriz cerámica. El carbono se encuentra presente tanto en el interior de los poros como recubriendo las paredes. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) realizada sobre cortes de los monolitos, se pudo observar una elevada dispersión del carbono en el sustrato cerámico, apreciándose áreas de carbono de pequeño tamaño efectivo. Esto se muestra en la Figura I.11, en la que se exponen diferentes detalles de los monolitos cerámico-carbono (**RFN**). El método de impregnación y eliminación del exceso de disolución precursora utilizado evita la acumulación de carbono en las esquinas de las cruces de los canales, tal y como se evidencia en la Figura I.11a. En esta

misma figura se pueden apreciar las inclusiones de carbono depositado en el interior del sustrato cerámico.

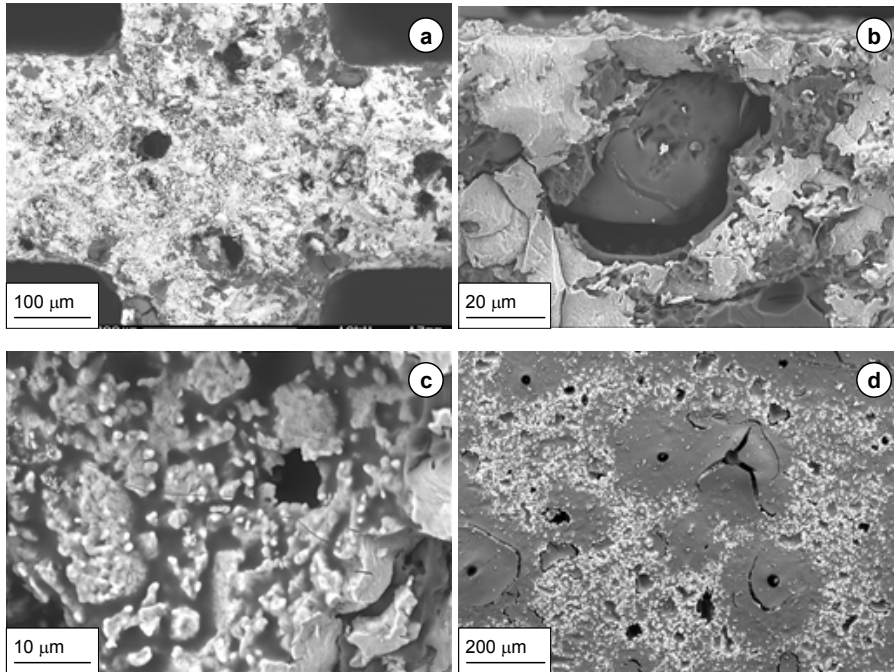


Figura I.11 Microfotografías (SEM) de los monolitos cerámico-carbono (**RFN**). a) Corte transversal de una pared; b) Detalle de una inclusión de carbono en la matriz cerámica; c) Detalle de la sección transversal de una pared; d) Vista de una pared parcialmente recubierta de carbono

Una gran proporción del carbono depositado se encuentra ocupando las cavidades internas del sustrato cerámico tal y como se aprecia en las Figuras I.11a-c. Estas inclusiones de carbono forman un esqueleto tortuoso formado por paredes interconectadas con grosores efectivos inferiores a  $50\ \mu\text{m}$  y en una alta proporción entre  $10\text{-}20\ \mu\text{m}$  (Fig. I.11c). Este esqueleto de carbono no ocupa totalmente las cavidades internas del sustrato cerámico, sino que, debido a la contracción volumétrica del polímero que tiene lugar durante la carbonización, deja una cierta fracción de superficie sin ocupar. Mediante cálculos teóricos se estimó que después de dos ciclos RCC únicamente el 37% de las cavidades internas del sustrato cerámico se rellenan de carbono. Esto se aprecia con claridad en la Figura I.11b. Este

hecho es de gran interés, puesto que garantizará la accesibilidad del gas al interior del material.

Se aprecia la existencia de un alto grado de interconexión en el esqueleto de carbono depositado en el interior del sustrato cerámico, tal y como se observa en la Figura I.11c. Este hecho tiene interés en relación con el uso de este tipo de materiales en aplicaciones electroquímicas (v.g. electrocatalizadores) en las cuales la conductividad eléctrica dependerá de la interconexión del carbono. Las paredes de las celdas del monolito cerámico-carbono se encuentran parcialmente recubiertas de carbono, el cual nunca llega a formar una película continua, debido de nuevo a la contracción volumétrica que tiene lugar durante el proceso de carbonización. Esto se aprecia en la Figura I.11d, en la que se muestra la pared de una celda. El sustrato cerámico está intercalado con el carbono, que en ciertas zonas forma acumulaciones que presentan grietas formadas durante la carbonización. En todo caso, dada la interconexión observada en la figura I.11c y los valores de conductividad eléctrica que se ofrecen en el apartado siguiente, parece claro que la contracción volumétrica no es suficiente para disgregar el esqueleto carbonoso en islas de carbono aisladas.

Se midió la resistencia mecánica de rotura por compresión de los monolitos cerámicos no recubiertos y de los monolitos cerámico-carbono. Los monolitos cerámicos no recubiertos tienen una resistencia de 10 MPa mientras que la resistencia de los monolitos recubiertos de carbono es de 16 MPa (dos ciclos RCC, **RFN** 64%, 14% C). Esto significa que la impregnación con carbono introduce un notable incremento (+58%) de la resistencia mecánica.

### ***1.3.6 Evaluación de las propiedades eléctricas de los monolitos cerámico-carbono***

Las propiedades eléctricas de los materiales monolíticos cerámico-carbono son de gran interés en relación con la utilización de este tipo de materiales como electrocatalizadores. Un posible campo de aplicación es la

eliminación de contaminantes en efluentes líquidos (CAÑIZARES y col., 1999).

En el estudio de las características eléctricas de los monolitos cerámico-carbono, además de utilizar monolitos preparados mediante dos ciclos RCC, se utilizaron monolitos en cuya preparación se incluyó la adición de grafito en polvo a la disolución polimérica precursora. En la Tabla I.8 se recogen los resultados obtenidos, así como los obtenidos por otros autores para diversos materiales. Los materiales carbonizados a 700°C presentan una conductividad muy baja que aumenta ligeramente con la adición de grafito. Por el contrario, los materiales carbonizados a 1000°C presentan un notable incremento de la conductividad.

Tabla I.8 Conductividad eléctrica de diversos materiales de carbono

<i>Material</i>	<i>Conduct.</i> <i>(ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Características</i>			<i>Referencia</i>
		<i>%C</i>	<i>T<sub>c</sub> (°C)</i>	<i>Precursor</i>	
Cerámico-carbono	3.1×10 <sup>-3</sup>	14.9	700	<b>RFN</b> 64%	Este trabajo
	1.15	14.6	1000	<b>RFN</b> 64%	Este trabajo
	6.7×10 <sup>-3</sup>	9.5	700	<b>RFN</b> 50%+ grafito 1.5%	Este trabajo
	0.3	---	800	Brea	ALCAÑIZ (1998)
	1.6	---	1000	Brea	ALCAÑIZ (1998)
Carbóno vítreo	1.45-2.13	100	---	---	ERG (2000)
Composite C-C	513	100	2600	---	ROWEN (1999)
Composite C-C/Epoxy	450	---	2600	---	ROWEN (1999)
Grafito	400-875	100	---	---	Poco Graphite Inc.(1987)

El comportamiento de estos materiales es similar al descrito por ALCAÑIZ-MONGE y col. (1998) para materiales cerámico-carbono que utilizan como electrocatalizadores o soporte de electrocatalizadores y similar a la conductividad del carbono vítreo reticular. Sin embargo, la conductividad de los materiales cerámico-carbono es muy inferior a la conductividad del grafito y de los materiales carbono-carbono, como es de

esperar en un material carbonoso obtenido a partir de un precursor termoestable.

### ***1.3.7 Evaluación de los monolitos cerámico-carbono activados para la adsorción de bajas concentraciones de n-butano***

Se analizó la capacidad adsorbente de los materiales cerámico-carbono obtenidos utilizando n-butano como molécula modelo. El n-butano ha sido utilizado por otros autores (GADKAREE y col., 1996a, 1998; DELISO y col., 1997) para medir la capacidad de adsorción de compuestos cerámico-carbono. La adsorción de n-butano se llevó a cabo sobre muestras con grados de activación entre el 0 y el 35%, con un contenido de carbono inicial del 14%. La concentración de n-butano utilizada fue 1500 ppm. En la Tabla I.9 se muestran los valores de cantidad de n-butano adsorbida por masa de carbono así como la cantidad de n-butano adsorbida por volumen del monolito cerámico-carbono, para monolitos activados física y químicamente. Se observa que la cantidad de n-butano adsorbido en base a la cantidad de carbono en el monolito aumenta con el grado de activación del material desde 41 mg n-butano/g<sub>C</sub> para el material carbonizado hasta 152 mg n-butano/g<sub>C</sub> para el material activado el 35%. El material activado químicamente presenta un comportamiento similar al de los monolitos activados físicamente, con una adsorción de 96 mg n-butano/g<sub>C</sub>, valor inferior al que presentan los monolitos activados un 12%. Por otro lado, la cantidad de n-butano por unidad de volumen del monolito presenta un valor casi constante para todos los grados de activación superiores a cero, ya que lo que se gana en volumen de poros con la activación se pierde en masa de carbono por unidad de volumen de monolito.

Las cantidades de n-butano adsorbido por unidad de masa de carbono, en el caso de materiales activados, son similares a las obtenidas por otros autores. Por ejemplo DELISO y col. (1997) obtienen capacidades de adsorción de 134 mg n-butano/g<sub>C</sub> para monolitos integrales de carbono de tipo *honeycomb* (60 celdas/cm<sup>2</sup>).

Tabla I.9 Adsorción de n-butano en monolitos cerámico-carbono (**RFN**) (1500 ppm n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en He, T=20 °C)

<i>Tipo de activación</i>	<i>Grado de activación (%)</i>	<i>n-butano adsorbido</i>	
		<i>(mg/gc)</i>	<i>(mg/cm<sup>3</sup> monolito)</i>
Activación física (Y <sup>0</sup> <sub>C</sub> =14%)	0	41	3.3
	12	117	7.5
	20	121	7.1
	35	152	7.8
Activación química		96	7.3

Las características más interesantes que poseen este tipo de materiales en relación con su utilización como adsorbentes son las siguientes:

- a) Tienen altas capacidades de adsorción a bajas concentraciones de VOCs. Esto es consecuencia del carácter microporoso del carbono depositado.
- b) Tienen altas velocidades de adsorción como consecuencia del pequeño tamaño efectivo de la partícula de carbono. Este hecho permite alcanzar altos grados de utilización.
- c) La caída de presión a través de este tipo de materiales es muy pequeña como consecuencia de su estructura. Adicionalmente presentan una elevada resistencia mecánica.

#### **I.4. CONCLUSIONES**

Las conclusiones más relevantes obtenidas a partir del trabajo realizado son las siguientes:

- Se ha desarrollado un procedimiento de preparación de monolitos cerámico-carbono activados que incluye las siguientes etapas:
  1. Impregnación del sustrato cerámico con una disolución polimérica.

2. Eliminación del exceso de disolución polimérica mediante rotación del monolito impregnado.
  3. Curado o secado del monolito impregnado.
  4. Carbonización del monolito curado en atmósfera de  $N_2$  a temperaturas comprendidas entre 700 y 1000°C.
  5. Activación del monolito carbonizado mediante vapor de agua (700°C, 25% peso) o por vía química ( $ZnCl_2$ ).
- De todos los precursores poliméricos analizados el que reúne las propiedades más idóneas es la resina fenólica Novolac. Utilizando este polímero se consiguen materiales cerámico-carbono carbonizados con un contenido en carbono del 14%.
  - Para lograr una distribución uniforme del carbono en el monolito, evitando acumulaciones indeseables, se han establecido las siguientes pautas:
    1. Eliminar, tras la impregnación, el exceso de disolución polimérica mediante rotación (5000 r.p.m.) en lugar de utilizar la técnica de soplado.
    2. Ajustar la concentración de la disolución polimérica, su viscosidad y la temperatura de impregnación en valores que faciliten la infiltración de dicha disolución en el sustrato cerámico.
  - El carbono depositado en el material se encuentra en forma de esqueleto continuo con un pequeño tamaño efectivo de partícula (10-20  $\mu m$ ) ocupando parcialmente las cavidades en el interior del sustrato cerámico y las paredes de las celdas. Se estima que del carbono total depositado aproximadamente un 85% se encuentra en el interior del sustrato.

- Tras la carbonización del monolito, el carbono depositado presenta características de tamiz molecular (volumen de microporos:  $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ , tamaño medio de microporos:  $<1 \text{ nm}$ ). La activación física, con vapor de agua, hasta un 20% de grado de activación origina una notable apertura de los microporos y un importante aumento del área superficial. La activación en los monolitos cerámico-carbono ocurre de forma uniforme. La activación química provoca un pequeño aumento en el volumen de los poros más pequeños.
- El material cerámico-carbono obtenido tras la carbonización a  $700^\circ\text{C}$  presenta una conductividad eléctrica muy baja ( $3.1 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo los materiales preparados tras la carbonización a  $1000^\circ\text{C}$  presentan una conductividad eléctrica de  $1.15 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , la cual es suficientemente alta como para plantear su utilización en aplicaciones electroquímicas.
- Los experimentos preliminares de adsorción muestran que los materiales cerámico-carbono activados presentan buenas características para la adsorción de vapores orgánicos a bajas concentraciones, con valores de adsorción de bajas concentraciones de n-butano a temperatura ambiente de hasta  $150 \text{ mg n-butano/g}_C$ .

## I.5 BIBLIOGRAFÍA

ALCAÑIZ MONGE, JA; CAZORLA AMORÓS, D; LINARES SOLANO, A; MORALLÓN, E; VÁZQUEZ, JL; *Preparation of conductive carbon ceramic composites from coal tar pitch and ceramic monoliths*, Carbon, 36, 1003-1009, 1998

BANSAL, RC; DONNET, JB; STOECKLI, F, *Active carbon*, Marcel Dekker Inc., New York, 1988

BOORMAN, PM; CHONG, K; *Preparation of carbon covered alumina using fluorohydrocarbons. A new acidic support material*. Appl. Catal. A-Gen., 95, 197-210, 1993



BOSE, TK; CHAHINE, R; ST-ARNAUD, JM, *High density adsorbents and method of producing same*, U. S. Patent N°. 4,999,330 Mar 12, 1991

CAÑIZARES, P; DOMÍNGUEZ, JA; RODRIGO, MA; VILLASEÑOR, J; RODRÍGUEZ, J, *Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 3779-3785, 1999

CAZORLA-AMORÓS, D; ALCAÑIZ-MONGE, J; MORALLÓN, E; GARCÍA, J; VÁZQUEZ, JL; LINARES-SOLANO, A; OYA, A, *Preparation and applications of carbon-ceramic composites*, International Symposium on Carbon, Tokyo, 418-419, 1998

COMOLLI, AG; GANGULI, PS, *Porous metal oxide supported carbon coated catalysts and method for producing same*, U. S. Patent N°. 5,037,791 Aug. 6, 1991

CYBULSKI, A; MOULIJN, JA, *Monoliths in heterogeneous catalysis*, Catal. Rev.-Sci. Eng. 36, 179-270, 1994

DAWES, SB; GADKAREE, KP; TAO, T, *Method of making activated carbon-supported catalysts*, U. S. Patent N°. 5,998,328, Dec. 7, 1999

DELISO, EM; GADKAREE, KP; MACH, JF; STREICHER, KP, *Carbon-coated inorganic substrates*, U. S. Patent N°. 5,597,617, Jan. 28, 1997

DELISO, EM; LACHMANN, IM.; PATIL, MD, ZAUM, KE, *Activated carbon structures*, U. S. Patent N°. 5,356,852, Oct. 18, 1994

DERBYSHIRE, F; JAGTOYEN, M; ANDREWS, R; RAO, A; MARTIN-GULLÓN, I; GRULKE, EA, *Carbon materials in environmental applications*, in RADOVIC, LR (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27, Marcel Dekker Inc., New York, 2001

ERG, <http://www.ergaerospace.com>, Materials and aerospace corporation, 2001

GADKAREE, KP, *Carbon coated substrates*, U. S. Patent N°. 5,487,917, Jan. 30, 1996 (1996a)

GADKAREE, KP, *Carbon honeycomb structures for adsorption applications*, Carbon, 36, 981-989, 1998

GADKAREE, KP, *System and method for adsorbing contaminants and regenerating the adsorbers*, U.S. Patent N°. 5,658,372, 1997

GADKAREE, KP; MACH, JP, *Method of making activated carbon composites from supported crosslinkable resins*, U. S. Patent N°. 5,776,385, 1998

GADKAREE, KP.; PATIL, MD.; DAWES, SB., *Method of making activated carbon having dispersed catalyst*, U. S. Patent N°. 5,488,023, 1996 (1996b)

GADKAREE, KP; SERVATI, HB; THEN, PM, *Fuel vaporization system for starting an internal combustion engine*, U. S. Patent N°. 5,934,260, 1999

GONDY, D; EDIE, DD; EHRBURGER, P, *Dimensional change of isotropic pitch-based fiber during activation*, Carbon95, 22<sup>nd</sup> Biennial Conference on Carbon, San Diego, 506-507, 1995

HERVERT, GL, *Method for the preparation of an electrocatalyst*, U. S. Patent N°. 4,031,292, 1977

HUCKE, EE, *Methods of producing carbonaceous bodies and the products thereof*, U. S. Patent N°. 3,895,421, 1975

IBARRA, JV; MOLINER, R; PALACIOS, JM, *Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals*, Fuel, 70, 727-732, 1991

MARBÁN, G; FUERTES, AB; NEVSKAIA, DM, *Dry formation of low-density Nomex<sup>TM</sup> rejects-based Activated Carbon Fiber Composites*, Carbon, 38, 2167-2170, 2000

MONTILLA, F; MORALLÓN, E; VÁZQUEZ, JL; ALCAÑIZ-MONGE, J; CAZORLA-AMORÓS, D; LINARES-SOLANO, A, *Carbon-ceramic composites from coal tar pitch and clays: application as electrocatalyst support*, Carbon, 40, 2193-2200, 2002

MORALLÓN, E; VÁZQUEZ, JL; VICENT, F; ALCAÑIZ, J; CAZORLA-AMORÓS, D; LINARES-SOLANO, A, *Performance of conductive carbon-ceramic composites as electrocatalyst support*, Carbon99, 24<sup>th</sup> Biennial Conference on Carbon, Charlotte, 608-609, 1999

- OHORODNIK, A; GEHRMANN, K; VIERLING, H, *Production of space abrasion-resistant active carbon carriers or catalysts*, U. S. Patent N°. 4,206,078, 1980
- PENG, YL; TAO, T; WILLIAMS, JL, *Activated carbon honeycombs for chemical reactions applications*, Carbon99, 24<sup>th</sup> Biennial Conference on Carbon, Charlotte, 450-451, 1999
- POCO GRAPHITE INC., *Properties and Characteristics of Graphite*, Ed. W. H. Brixius, Texas, 1987.
- RADOVIC, LR; RODRÍGUEZ-REINOSO, F, *Carbon Materials in Catalysis*, in THROWER, PA, ed *Chemistry and Physics of Carbon*, New York, Marcel Dekker, Vol. 25, 243-358, 1997
- ROWEN, SJ; TURPIN, MC; ADCOCK, PL; DAVIES, DP, *Carbonaceous bipolar plates in fuel cells*, Carbon99, 24<sup>th</sup> Biennial Conference on Carbon, Charlotte, 640-641, 1999
- RYU, SK, *Porosity of activated carbon fibre*, High Temperatures-High Pressures, 22, 345-354, 1990
- RYU, SK; JIN, H; GONDY, D; PUSSET, N; EHRBURGER, P, *Activation of carbon fibres by steam and carbon dioxide*, Carbon 31, 841-842, 1993
- THWAITES, MW; STEWART, ML; MCNEESE, BE; SUMNER, MB, *Synthesis and characterization of activated pitch-based carbon fibers*, Fuel Process. Technol., 34 , 137-145, 1993
- VERGUNST, TH; KAPTEIJN, F; MOULIJN; JA, *Preparation of carbon coated monolithic catalysts*, Eurocarbon98, Estrasburgo, 147-148, 1998
- VERGUNST, Th, *Carbon Coated Monolithic Catalysts. Preparation aspects and testing in the three-phase hydrogenation of cinnamaldehyde*, Tesis Doctoral, Universidad de Delft, 1999
- VERGUNST, TH; KAPTEIJN, F; MOULIJN; JA, *Carbon-coated monolithic supports*, Catal. Rev. Sci. Eng., 43, 291-314, 2001
- VERGUNST, TH; KAPTEIJN, F; MOULIJN; JA, *Preparation of carbon-coated monolithic supports*, Carbon, 40, 1891-1902, 2002

VISSERS, JPR; MERCX, FPM; BOUWENS, SMAM.; DE BEER, VHJ; PRINS, R,  
*Carbon covered alumina as a support for sulfide catalysts*, J. Catal., 114,  
291-302, 1988

## **II. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE MANGANESO Y VANADIO SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS CERÁMICO-CARBONO PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON NH<sub>3</sub> A BAJA TEMPERATURA**

### **II.1 INTRODUCCIÓN**

Los materiales celulares cerámico-carbono, preparados según se describe en el Capítulo I y en el artículo de VALDÉS-SOLÍS y col. (2001), están formados por un esqueleto de carbono de pequeño tamaño efectivo de partícula distribuido en un soporte cerámico de tipo monolítico. La principal característica de estos materiales es que combinan las propiedades de los materiales cerámicos de tipo monolítico (v.g. alta resistencia mecánica y baja caída de presión) con las propiedades características de los materiales carbonosos como la posibilidad de modificar las propiedades superficiales, tanto desde un punto de vista textural (porosidad, área superficial, etc.) como químico (grupos superficiales). Así pues, los materiales cerámico-carbono resultan ser más resistentes a la abrasión que los materiales no recubiertos, presentan una mayor resistencia a la rotura axial, una baja caída de presión en el sistema y un buen desarrollo textural. Por estas razones los materiales monolíticos cerámico-carbono ofrecen amplias posibilidades de aplicación tanto en el campo de la catálisis (soporte de catalizadores) como en el campo de la adsorción (eliminación de contaminantes en corrientes gaseosas o líquidas).

Los monolitos cerámico-carbono ya han sido evaluados en aplicaciones de adsorción (GADKAREE, 1997) y catálisis (HUCKE, 1975). Así, se ha planteado su utilización para el almacenamiento de metano (BOSE y col., 1991), para la adsorción de hidrocarburos ligeros (DELISO y col., 1997), como soporte de catalizadores (VERGUNST, 1999; CREZEE y col., 2001) y electrocatalizadores (MORALLÓN y col., 1999; MONTILLA y col.,

2002). En este sentido no es descabellado plantear el uso de estos materiales en el control de emisiones contaminantes de óxidos de nitrógeno.

Las emisiones de óxidos de nitrógeno, que de forma conjunta suelen designarse como  $\text{NO}_x$  (el 90-95% corresponde a NO y el resto a  $\text{NO}_2$ ), constituyen una de las principales fuentes de contaminación atmosférica. Estas emisiones contribuyen a importantes problemas medioambientales como la lluvia ácida, el *smog* fotoquímico (a través de la formación de ozono troposférico), la destrucción de la capa de ozono estratosférico y el efecto invernadero. Existen diversas fuentes antropogénicas de  $\text{NO}_x$  (p. ej. industrias de ácido adípico y fertilizantes) aunque la más importante es sin duda la combustión de combustibles fósiles, tanto en automóviles como en plantas industriales de generación de electricidad.

El control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  provenientes del sector eléctrico se puede efectuar desde dos planteamientos distintos: el control del proceso de combustión (medidas primarias), cuyo objetivo es minimizar la producción de  $\text{NO}_x$  en la fuente, o bien el tratamiento de los gases de combustión (medidas secundarias). La técnica de eliminación de  $\text{NO}_x$  más importante en este último caso es la reducción catalítica selectiva (SCR) empleando como agente reductor amoníaco (BOSCH y JANSSEN, 1988). Las reacciones globales conducentes a la reducción de  $\text{NO}_x$  en este proceso son:



Los catalizadores SCR suelen consistir en óxidos metálicos ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO) depositados sobre diversos soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , carbón activo, etc.). Estos catalizadores presentan temperaturas óptimas de utilización entre 300 y 450°C. Para llevar a cabo la reacción a estas temperaturas es necesario situar las unidades de reducción catalítica en una zona situada entre el economizador y el precalentador de aire, localización denominada *high dust* (Fig. II.1a). Sin embargo, los gases de esta zona contienen gran cantidad de partículas y sustancias contaminantes que reducen drásticamente la vida del catalizador. Además, en estas condiciones se favorece la formación de  $\text{SO}_3$  como consecuencia de

la oxidación catalítica del  $\text{SO}_2$ . Es posible minimizar los problemas ocasionados por las partículas si se coloca la unidad de reducción catalítica aguas abajo del filtro electrostático, localización denominada *low dust* (Fig. II.1b). Dado que la zona de operación óptima de los catalizadores estándar de SCR se sitúa en torno a  $300\text{-}440^\circ\text{C}$ , esta opción solo resulta viable cuando se emplean filtros electrostáticos de alta temperatura.

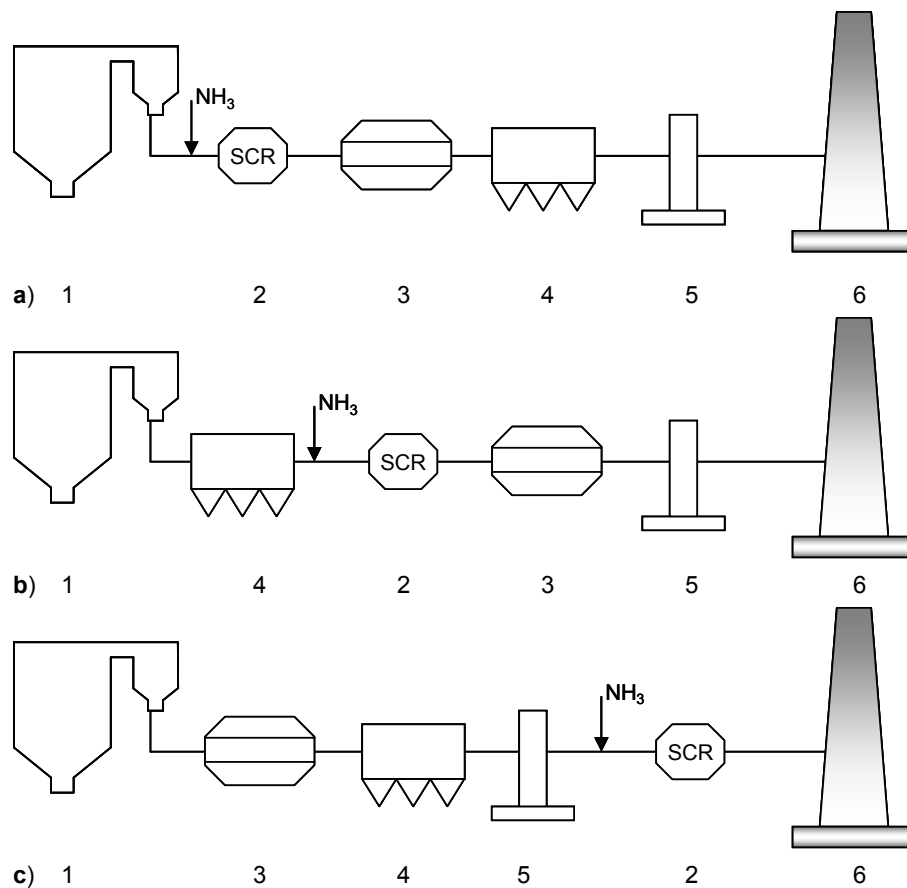


Figura II.1 Posibles localizaciones de un sistema SCR en una central térmica de carbón pulverizado: a) *high dust* b) *low dust* c) *tail end*. 1) Caldera; 2) Unidad SCR; 3) Calentador de aire; 4) Precipitador electrostático; 5) Unidad de desulfuración; 6) Chimenea

Una tercera configuración, denominada *tail end* (Fig. II.1c) consiste en colocar la unidad SCR después del sistema de eliminación de partículas y de la unidad de desulfuración. En esta zona la temperatura de los gases se

sitúa en torno a 200°C, por lo que resulta necesario recalentarlos hasta la temperatura óptima del catalizador con el coste adicional que ello conlleva.

Para evitar estos problemas existe un gran interés en desarrollar catalizadores que resulten eficaces a temperaturas inferiores a 250°C, lo que permitiría emplear la localización *tail end* sin necesidad de recalentar los gases. En la literatura se describen algunos catalizadores SCR eficaces a baja temperatura. Estos catalizadores están formados, entre otros, por óxidos de Mn (SINGOREDJO y col., 1992, KAPTEIJN y col., 1993; GRZYBEK y col., 1999; YOSHIKAWA y col., 1998) así como por otros compuestos metálicos como óxidos amorfos de cromo (CURRY-HYDE y BAIKER, 1990), NiSO<sub>4</sub> (CHEN y col., 1990) y óxidos de vanadio soportados sobre carbono o materiales cerámicos (ZHU y col., 1999; KASAOKA y col., 1989).

Los monolitos cerámicos son utilizados como soportes de catalizadores debido a las ventajas que presentan respecto a configuraciones más clásicas como los lechos granulares, tales como la baja caída de presión que producen en el sistema o la facilidad de manejo. La utilización de catalizadores de tipo monolítico ha sido estudiada a nivel de laboratorio para distintas reacciones como la síntesis de Fischer-Tropsch (HILMEN y col., 2001), procesos de deshidrogenación (ADDIEGO y col., 2001), oxidación parcial de metanol a formaldehído (DE CAMPOS y col., 2001) y la acilación de compuestos aromáticos (BEERS y col., 2000) entre otros. Actualmente, y a nivel comercial, los catalizadores de tipo monolítico están siendo utilizados principalmente como catalizadores de tres vías en convertidores de gases en automóviles, para el control a alta temperatura de las emisiones de NO<sub>x</sub> en fuentes estacionarias (reacción SCR) y para la destrucción de ozono en aviones (HECK y col., 2001). Además de estas aplicaciones ambientales también está implementado a escala industrial un procedimiento de producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre reactores monolíticos (EDVINSSON ALBERS y col., 2001).

El empleo de monolitos cerámicos como soporte de catalizadores de desnitrificación a baja temperatura ha sido estudiado por diversos autores. Así, BUZANOWSKI y YANG (1990) utilizaron catalizadores de óxidos de vanadio soportados sobre monolitos de óxido de titanio a temperaturas entre



100 y 300°C (1-4% V). BLANCO y col. (2000) emplearon catalizadores de óxidos de vanadio ( $V_2O_5 \sim 5\%$ ) y cobre-níquel ( $CuO/NiO$  5-6/0.2-0.6%) soportados sobre monolitos de alúmina u óxido de titanio a temperaturas entre 180 y 230°C.

Por otro lado, la preparación de catalizadores SCR de baja temperatura soportados sobre sustratos de carbono ha sido analizada por diversos autores. Por ejemplo, NOZAKI y col. (1977) emplearon catalizadores de óxidos de cobre ( $CuO$  5%) soportados en carbón activo, a temperaturas entre 100 y 300°C y SINGOREDJO y col. (1990) emplearon catalizadores de compuestos de cobre ( $CuO$  4-21%;  $CuBr_2$  21-43%) soportados en carbón activo granular a temperaturas inferiores a 150°C. ZHU y col. (2000) estudiaron el comportamiento de catalizadores similares ( $CuO$  5%) soportados en carbón activo preoxidado con ácido nítrico a temperaturas comprendidas entre 30 y 250°C. Estos mismos autores (ZHU y col., 1999) utilizaron también el carbón activo como soporte de catalizadores de óxido de vanadio (0-17%  $V_2O_5$ ) para su empleo en el proceso SCR a baja temperatura (100-250°C). En el mismo proceso GRZYBEK y PAPP (1992) emplearon catalizadores de óxidos de hierro ( $Fe_2O_3$ , 1%) soportados sobre carbones activos a temperaturas entre 180-240°C. PASEL y col. (1998) utilizaron catalizadores de  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  y  $CuO$  (1-10%) soportados sobre carbón activo a temperaturas entre 100 y 500°C. Los óxidos de Mn también han sido utilizados para la SCR a baja temperatura (140-300°C) empleando carbón activo como soporte (GRZYBEK y col., 1999). En trabajos recientes se ha estudiado el uso de fibras de carbono activadas como soporte de óxidos de cobre, hierro (YOSHIKAWA y col., 1998; MARBÁN y FUERTES, 2002; MARBÁN y col., 2003), vanadio, cromo (MARBÁN y col., 2003) y manganeso (YOSHIKAWA y col., 1998; MARBÁN y FUERTES, 2001a, 2001b; MARBÁN y col., 2003) en el mismo proceso.

En relación con el uso de los monolitos cerámico-carbono como soporte de catalizadores, algunos autores han analizado su utilización en reacciones tales como hidrogenación selectiva de cinamaldehído (VERGUNST, 1999), hidrogenación de tolueno en fase gas (PENG y col., 1999; DAWES y col. 1999), así como para la oxidación selectiva de

ciclohexanona (CREZEE y col., 2001). Sin embargo, no existe ningún estudio en el que se plantee su uso como soportes catalíticos en el proceso SCR a baja temperatura, siendo este uno de los objetivos principales del presente trabajo.

Los procesos de preparación de catalizadores incluyen una serie de etapas sucesivas. Estas comienzan con el pretratamiento del soporte que tiene por objeto favorecer la adición de la fase activa. Esta etapa tiene gran importancia en el caso de los soportes carbonosos, ya que es posible modificar sus propiedades superficiales de tipo físico, como área superficial y distribución de tamaños de poros, al igual que las propiedades químicas de su superficie, modificando los grupos funcionales de la misma mediante diferentes tratamientos (RADOVIC y RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997). Tras la etapa de adición de la fase activa pueden llevarse a cabo diversos tratamientos para aumentar la actividad catalítica o la estabilidad del catalizador.

La presencia de grupos funcionales superficiales en los soportes carbonosos es de gran importancia para la posterior dispersión de la fase activa (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). La superficie de los materiales carbonosos puede presentar diferentes cantidades y tipos de grupos funcionales oxigenados y, como consecuencia, en disoluciones acuosas la superficie del carbono puede estar cargada positiva o negativamente en función del pH de la disolución. Al valor de pH correspondiente a carga neta superficial nula se le denomina punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ). A  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$  la superficie del carbono tendrá una carga eléctrica negativa y por lo tanto atraerá a los cationes presentes en la disolución. Por el contrario a  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$  la superficie carbonosa tendrá una carga eléctrica neta positiva y atraerá a los aniones en disolución (LEÓN Y LEÓN y RADOVIC, 1994). En la literatura existen numerosas indicaciones sobre el efecto de tratamientos previos de oxidación de los soportes carbonosos en la actividad y selectividad del catalizador resultante para la SCR de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura. El proceso de oxidación controlada con ácidos en medio acuoso produce un incremento de la acidez del soporte, que a su vez provoca una disminución del  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  por lo que la superficie se mantiene con carga neta

negativa en un intervalo de pH más amplio. Este procedimiento favorece el intercambio de los grupos funcionales superficiales con cationes. GRZYBEK y PAPP (1992) oxidaron un carbón activo con  $\text{HNO}_3$  concentrado a temperaturas comprendidas entre 70 y 104°C durante 1 h y observaron que la oxidación generaba grupos carboxílicos en la superficie del carbón activo. Estos autores utilizaron este material como soporte para catalizadores de  $\text{Fe}^{3+}$  observando que los soportes oxidados a temperaturas más elevadas daban lugar a catalizadores con mayor actividad catalítica, la cual fue atribuida a una mejor distribución del  $\text{Fe}^{3+}$ . También realizaron un estudio similar para catalizadores de óxidos de Mn, impregnando carbones activos y carbones activos previamente oxidados (GRZYBEK y col., 1998, 1999) y utilizando  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  como precursores de Mn, y observaron que la oxidación del soporte facilita la dispersión de la fase activa cuando se utiliza  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  como precursor. PASEL y col. (1998) estudiaron el efecto de la oxidación del carbón activo con ácido nítrico concentrado (70-90°C) o aire (200-600°C) sobre la SCR a baja temperatura ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Estos autores observaron que los carbones pretratados con  $\text{HNO}_3$  concentrado presentaban una mayor actividad catalítica que los carbones oxidados con aire.

En nuestro laboratorio se ha estudiado el efecto del acondicionamiento de la superficie carbonosa en la preparación de catalizadores de óxidos de manganeso soportados en monolitos de fibras de carbono activadas obtenidas a partir de fibras Nomex™ (MARBÁN y FUERTES, 2001a, 2001b), efectuando oxidaciones controladas de las fibras con diversos oxidantes en fase líquida ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y realizando un tratamiento con  $\text{NaOH}$  diluido antes de la impregnación de la fase activa por adsorción en el equilibrio. Se observó que la oxidación con  $\text{HNO}_3$  a 90°C originaba un incremento significativo en el contenido de Mn depositado. Por otro lado, el pre-intercambio con  $\text{NaOH}$ , tras la oxidación del soporte, produjo un incremento de la actividad catalítica de estos materiales comprendido entre el 3 y el 6%.

La adición de la fase activa al soporte carbonoso puede llevarse a cabo por distintos métodos; el intercambio iónico o adsorción en el

equilibrio (AE), la impregnación por solución en exceso (SE) y la impregnación por mojado incipiente o por volumen de poros (VP) constituyen los procedimientos más comúnmente utilizados (RADOVIC y RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997).

El método de intercambio iónico es el que depende más de la naturaleza de la superficie de carbono. Básicamente consiste en poner en contacto el material de carbono con la disolución precursora, permitiendo que se alcance el equilibrio. El precursor que no se intercambia, o que no está fuertemente adsorbido, se elimina durante las etapas posteriores de lavado del catalizador. El contenido final en fase activa del catalizador depende entonces de la capacidad de intercambio iónico del soporte y de las condiciones del intercambio (v.g. pH de la disolución).

La impregnación por solución en exceso se basa en la adición de un volumen de disolución que contiene la cantidad de catalizador deseada y en la eliminación posterior del disolvente. Parte del precursor catalítico queda adsorbido en la superficie del carbono y parte permanece simplemente retenido en los poros de la partícula. Tras la etapa de secado la mayor parte del catalizador permanece en la superficie del soporte, tanto fuerte como débilmente adsorbido, obteniéndose una distribución de tamaños de partícula bastante heterogénea.

El método de mojado incipiente requiere conocer el volumen de poros del carbono con el objeto de ajustar la concentración de la disolución precursora en función de la cantidad de fase activa que se desee introducir en el soporte. La solución precursora de catalizador se añade gota a gota hasta que la adición de la última gota da lugar a la formación de una fina película de líquido que indica que el volumen de poros está lleno. Esta técnica produce en general una mejor dispersión y una distribución de tamaño de partícula más homogénea que en el caso de impregnación por solución en exceso.

En relación a la preparación de catalizadores SCR, SINGOREDJO y col. (1992, 1993) y KAPTEIJN y col. (1993) emplearon disoluciones de acetato de Mn (II) y nitrato de Mn (II), adicionando la sal al soporte

cerámico mediante impregnación por volumen de poros. YOSHIKAWA y col. (1998) utilizaron como precursor nitrato de Mn (II) que adicionaron mediante el método de solución en exceso a soportes de carbón activo granular,  $\gamma$ -alúmina o fibras de carbono activadas obtenidas a partir de brea de alquitrán de hulla. En el caso de los catalizadores de baja temperatura a base de vanadio, KASAOKA y col. (1989) dispersaron óxidos de vanadio sobre  $\text{TiO}_2$ , carbón activo (CA) o  $\text{TiO}_2/\text{CA}$ . Los catalizadores fueron preparados por el método de solución en exceso. El precursor de vanadio utilizado consistió en una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . ECONOMIDIS y col. (1999) emplearon una disolución envejecida de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en ácido oxálico, adicionándola por solución en exceso sobre óxidos metálicos de Cr, Zr o W así como  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . ZHU y col. (1999) utilizaron impregnación por volumen de poros para depositar  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre carbón activo.

Como ya ha sido comentado, el método de impregnación por intercambio iónico es el que mejor aprovecha las propiedades específicas del carbono como soporte de catalizadores. Sin embargo, solo ha sido descrito para la preparación de catalizadores en reacciones distintas a la SCR. ROSS y col. (1985) utilizaron este método para preparar catalizadores de óxidos de distintos metales de transición (Mn, Co, Ni y Cu) soportados sobre fibras de carbono para reacciones de oxidación catalítica de hidrocarburos. ARICÒ y col. (1990) lo utilizaron para depositar Pt sobre carbón activo al igual que KIM y col. (1992) que estudiaron el efecto del pH de la disolución precursora sobre la cantidad de Pt depositada. La técnica de intercambio iónico es la más utilizada para la preparación de catalizadores de Pd (TOEBES y col., 2001).

Para obtener la fase activa en el estado de oxidación deseado se emplean, por lo general, tratamientos térmicos en atmósfera inerte, reductora u oxidante. El calentamiento en atmósfera inerte da lugar a la formación del óxido, aunque la temperatura tiene que ser lo suficientemente baja como para evitar la sinterización del metal. ZHU y col. (1999) estudiaron el efecto de la preoxidación por aire sobre catalizadores de vanadio y concluyeron que la preoxidación del catalizador es necesaria tras el proceso de calcinación para mejorar la actividad catalítica. MARBÁN y FUERTES (2001b) utilizaron

calentamiento en atmósfera inerte y tratamiento oxidante a baja temperatura para aumentar el estado de oxidación del manganeso en sus catalizadores de óxidos de dicho metal soportados en fibras de carbono activadas. El tratamiento en He a 400°C parece ser eficaz para mantener una alta conversión que atribuyen a la presencia de  $Mn_3O_4$ .

Los *objetivos* que se plantean en este trabajo son:

- a) Explorar las condiciones óptimas para preparar catalizadores consistentes en óxidos de manganeso y de vanadio depositados en monolitos cerámico-carbono.
- b) Analizar el efecto que las propiedades superficiales del soporte cerámico-carbono tienen sobre la actividad catalítica del material resultante para la SCR de  $NO_x$  a baja temperatura.

## II.2 PARTE EXPERIMENTAL

### II.2.1 Preparación del soporte

La preparación del soporte catalítico cerámico-carbono se realizó según el procedimiento detallado en el Capítulo I. A continuación se describe brevemente la metodología seguida.

Se emplearon soportes monolíticos de cordierita fabricados por Corning Inc. (Celcor<sup>®</sup>), con 31 celdas/cm<sup>2</sup> (200 cpsi). Estos soportes cerámicos se sumergieron en una disolución de resina fenólica de tipo Novolac proporcionada por Fers S.A. Después del contacto, el exceso de solución fue drenado mediante rotación del soporte recubierto a alta velocidad (5000 r.p.m.). Los monolitos impregnados fueron curados a 150°C en aire y posteriormente carbonizados ( $N_2$ , 700°C).

Con el fin de aumentar el contenido de carbono en el monolito se llevaron a cabo ciclos sucesivos de impregnación, curado y carbonización. De este modo se obtuvieron materiales con un 14% de carbono, un volumen de microporos de 0.32 cm<sup>3</sup>/g<sub>C</sub> y un área superficial ( $S_{BET}$ ) de 427 m<sup>2</sup>/g<sub>C</sub>. Los monolitos carbonizados fueron activados mediante gasificación con una mezcla gaseosa de vapor de agua en nitrógeno (25% peso) a 700°C. Se

prepararon materiales con grados de activación entre el 0 y el 40%. Los monolitos activados fueron oxidados con ácido nítrico concentrado (40%) en un autoclave a 90°C durante tiempos comprendidos entre 1 y 4 horas.

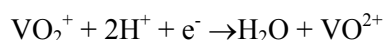
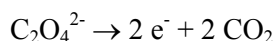
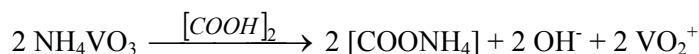
## ***II.2.2 Preparación de los catalizadores***

### *II.2.2.1 Catalizadores de manganeso*

La impregnación se efectuó mediante inmersión de los monolitos cerámico-carbono en una disolución 0.068 M de acetato de manganeso (II) (Prolabo) durante 24 h. Durante esta etapa se hizo burbujear N<sub>2</sub> a través de la cubeta de impregnación para desairear la solución de Mn<sup>2+</sup>. En algunos casos, los grupos protonados de la superficie de los soportes cerámico-carbono oxidados fueron intercambiados con Na<sup>+</sup>, por inmersión de los monolitos en una disolución 0.05 M de NaOH durante 20 horas, antes de llevar a cabo la impregnación con la sal de manganeso por adsorción en el equilibrio. Una vez impregnados, los catalizadores se lavaron abundantemente con agua desionizada y finalmente se secaron en una estufa de convección forzada a 120°C durante una hora. Los catalizadores fueron calcinados a 400°C en atmósfera inerte durante 1 h.

### *II.2.2.2 Catalizadores de vanadio*

En el caso de los catalizadores de vanadio se empleó una disolución de VO<sup>2+</sup>, de concentración 0.034 M preparada a partir de 500 cm<sup>3</sup> de disolución de metavanadato amónico (0.041 M) y 100 cm<sup>3</sup> de disolución de ácido oxálico dihidratado (0.573 M) proporcionadas por Aldrich, siguiendo el método descrito por ECONOMIDIS y col. (1999). Los reactivos se disolvieron por separado y se mezclaron obteniéndose una disolución de color amarillo intenso que cambió a verde en pocos minutos y tras 72 horas adquirió un color azul profundo, indicativo de la presencia de V<sup>4+</sup> en forma de VO<sup>2+</sup>. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



La impregnación se realizó por etapas sucesivas de inmersión en la disolución y secado o por adsorción en el equilibrio sobre el soporte oxidado con  $\text{HNO}_3$ .

En el caso de la preparación por impregnaciones sucesivas, los monolitos activados y oxidados se introdujeron en la disolución de  $\text{VO}^{2+}$  durante 5 min manteniéndolos en un baño de ultrasonidos para favorecer la impregnación. El exceso de líquido se eliminó por rotación a alta velocidad durante 5 segundos. El monolito impregnado se secó a  $120^\circ\text{C}$  durante 1 h antes de repetir el proceso.

Cuando la adición de vanadio se llevó a cabo por adsorción en el equilibrio, los monolitos oxidados se mantuvieron durante 24 h en la disolución de  $\text{VO}^{2+}$ . Posteriormente, los monolitos impregnados fueron lavados abundantemente con agua desionizada y secados a  $120^\circ\text{C}$  durante al menos 1 h.

### ***II.2.3 Caracterización de los catalizadores***

Se empleó un microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope SEM*, Zeiss, DSM 942) dotado con un detector discriminador de energías de rayos X (EDX) para obtener información cualitativa acerca de la distribución de manganeso y vanadio en el monolito.

Con el objetivo de determinar el volumen total y tamaño medio de microporos de las muestras analizadas se realizaron experimentos de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  en una termobalanza (C.I. Electronics Ltd.). El análisis de los datos de la adsorción de  $\text{CO}_2$  fue realizado mediante la ecuación de Dubinin-Raduskevich. Asimismo, se efectuó adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  para determinar el área superficial BET (Micromeritics ASAP 2010) y el volumen de poros (estimado a  $p/p_0=0.95$ ). El volumen correspondiente a los mesoporos se evaluó a partir de la curva KJS.

El contenido en manganeso y vanadio del catalizador se determinó utilizando un espectrómetro de absorción atómica (AAS, IL Video 12). Para llevar a cabo los análisis de absorción atómica fue necesario disolver el metal. Los catalizadores se introdujeron en un autoclave con una mezcla de



HCl (35%) y HNO<sub>3</sub> (60%) en una relación volumétrica 2:1. El autoclave se mantuvo a 50°C durante 24 h con dicha mezcla ácida. Tras separar el residuo sólido, la disolución resultante fue diluida con agua y analizada por absorción atómica.

La acidez superficial del soporte oxidado fue determinada por valoración empleando un electrodo de pH (Orion) para determinar el punto de equivalencia. Se introdujo el monolito en un autoclave de teflón con 40 cm<sup>3</sup> de una disolución de NaOH (0.95 N). El autoclave se mantuvo en agitación durante 24 h, después de las cuales se abrió y se determinó la acidez superficial del soporte cerámico-carbono por valoración inversa con HCl (0.3 N).

#### ***II.2.4 Medida de la actividad catalítica***

Los ensayos de medida de la actividad catalítica se llevaron a cabo en condiciones isotérmicas a 150°C. En cada ensayo, una muestra de catalizador celular conteniendo unos 300 mg de carbono (1.8×1.8×2.5 cm<sup>3</sup>) fue introducida en un reactor de cuarzo calentado por un horno vertical Carbolite. Antes de cada experimento, la muestra fue tratada en He a 200°C durante 20 minutos con el fin de eliminar la humedad y otras sustancias adsorbidas. Durante los experimentos, el flujo de gas se fijó en 300 cm<sup>3</sup>/min (STP). En estas condiciones el parámetro de la velocidad espacial (*GHSV*) se situó en el rango 3500-4500 h<sup>-1</sup> sobre la base del volumen total de monolito celular. La composición del gas reactante en la mayoría de los experimentos fue de aproximadamente 700 ppm NO, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3 vol% O<sub>2</sub> y He hasta balance total.

La concentración de NO/NO<sub>2</sub> de los gases de entrada y salida fue determinada mediante un analizador de quimiluminiscencia (Rosemount Analytical; Model 951A), mientras que la concentración de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O se determinó mediante un cromatógrafo de gases (HP 6890 Series) dotado de un detector tipo TCD.

El grado de reducción de NO medido directamente (conversión) se evaluó como:

$$X = 1 - \frac{C_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}^0} \quad [3]$$

siendo  $C_{\text{NO}}$  la concentración de salida de NO durante la reacción en el estado estacionario (ppm<sub>v</sub>) y  $C_{\text{NO}}^0$  la concentración de NO en la mezcla gaseosa de entrada (ppm<sub>v</sub>).

Se calculó una constante aparente para la velocidad de reacción respecto al volumen del monolito asumiendo reactor de tipo pistón y dependencia de primer orden respecto a la presión parcial de NO,  $k_v$ , según la siguiente ecuación:

$$k_v = - \frac{F_{\text{NO}}^0}{V P_{\text{NO}}^0} \ln(1 - X) \quad [4] \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$$

donde  $F_{\text{NO}}^0$  es el flujo molar de NO a la entrada del reactor (STP),  $V$  el volumen del monolito y  $P_{\text{NO}}^0$  la presión parcial de NO a la entrada del reactor.

De igual modo, se definió una constante aparente referida a la masa de metal del catalizador,  $k_m$ , que se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$k_m = - \frac{F_{\text{NO}}^0}{w_m P_{\text{NO}}^0} \ln(1 - X) \quad [5] \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$$

en la que  $w_m$  es la masa de metal (Mn o V) en el catalizador.

En el caso de los experimentos efectuados con catalizadores de vanadio, se realizaron en un reactor de Vycor de 7 mm de diámetro interno, sobre una porción molida del catalizador celular. En estos experimentos se emplearon masas inferiores de catalizador, con un contenido de carbono del orden de 100 mg.

La selectividad de la reacción deseada [1] fue calculada a partir de la relación entre la producción de  $\text{N}_2\text{O}$  y la eliminación de NO según,

$$S = 1 - \frac{C_{\text{N}_2\text{O}}}{X C_{\text{NO}}^0} \quad [6]$$

donde  $C_{N_2O}$  es la concentración de salida de  $N_2O$  durante la reacción en estado estacionario.

El grado de gasificación del catalizador se expresó a partir de la velocidad de gasificación  $R_0$ , estimada mediante la concentración de  $CO_2$  en el gas de salida ( $C_{CO_2}$  expresada en ppm) durante la reacción en estado estacionario. Esta velocidad fue estimada según la ecuación:

$$R_0 \equiv \left( \frac{dw}{dt} \right)_0 \frac{1}{w_c^0} \cong 8.185 \times 10^{-12} \frac{C_{CO_2} F}{w_c^0} [=] \text{mg}/(\text{mg}\cdot\text{s}) \quad [7]$$

siendo  $F$  el flujo total de gas ( $\text{cm}^3/\text{min}$ , STP) y  $w_c^0$  la masa inicial de carbono (g) del catalizador.

## II.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### II.3.1 Distribución del catalizador en el soporte. Análisis cualitativo

El método desarrollado para la preparación de monolitos cerámico-carbono proporciona una distribución uniforme de carbono sobre el soporte cerámico como se ha comprobado en el Capítulo I. Este hecho está controlado fundamentalmente por dos factores: a) la eliminación del exceso de solución de impregnación mediante rotación a altas velocidades (5000 r.p.m.) y b) el ajuste de la concentración y viscosidad de la solución polimérica y la temperatura de impregnación en valores que aseguren una alta infiltración de la solución en el interior del sustrato cerámico.

En la Figura II.2 se muestra una imagen SEM de un monolito obtenido por este método. Según se puede observar, no se aprecian acumulaciones de carbón en las esquinas de las celdas. Adicionalmente, se ha comprobado que los monolitos impregnados presentan un incremento en la resistencia mecánica (16 MPa) comparada con la del sustrato cerámico original (10 MPa).

En relación con los catalizadores preparados sobre el soporte cerámico-carbono, en este apartado se analiza la distribución cualitativa de

manganeso y vanadio. La distribución cualitativa de manganeso se examinó mediante la técnica SEM-EDX. Este método de análisis permite analizar la composición elemental de la superficie del material observado mediante la discriminación de las energías de Rayos X emitidos por la muestra excitada electrónicamente.

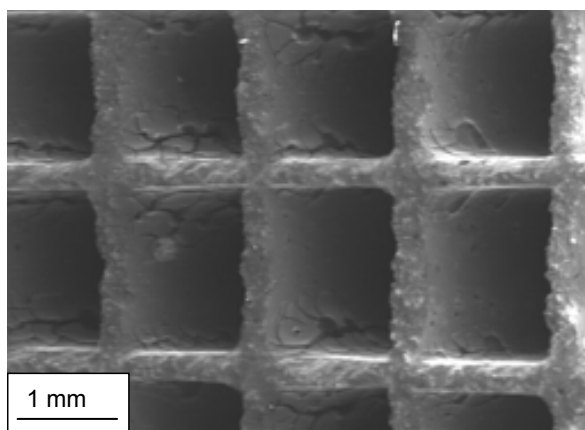


Figura II.2 Imagen SEM de un monolito cerámico-carbono celular (14% de carbono)

En la Figura II.3a se muestra una imagen SEM de la superficie de un monolito cerámico-carbono impregnado con manganeso y en la Figura II.3b un *mapping* de manganeso (puntos blancos) obtenido por EDX. Se observa que el manganeso se encuentra asociado a las zonas carbonosas, representadas en la Figura II.3a por las áreas de color gris oscuro.

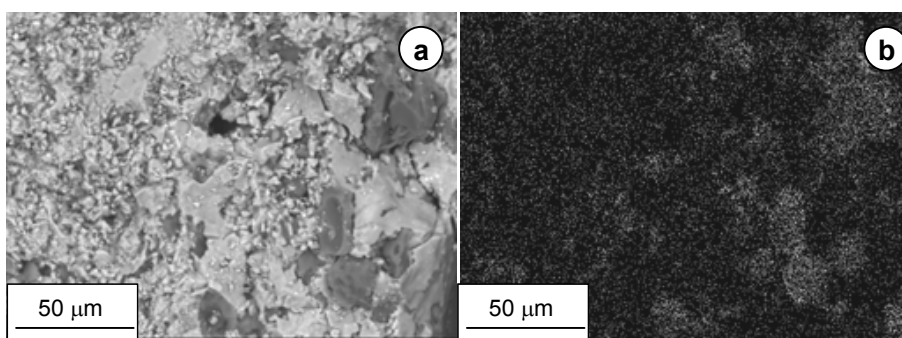


Figura II.3 Imagen SEM de un monolito cerámico-carbono impregnado con manganeso: a) imagen SEM; b) mapping de Mn de la misma vista

Con respecto a los catalizadores de óxidos de vanadio, en la Figura II.4 se muestra una imagen SEM (Figura II.4a) y otra del correspondiente *mapping* de vanadio obtenido por EDX (Figura II.4b). De forma análoga a los catalizadores de Mn, el V (puntos blancos de la Figura II.4b) se encuentra asociado a las partículas de carbono (áreas gris oscuro de la Figura II.4a).

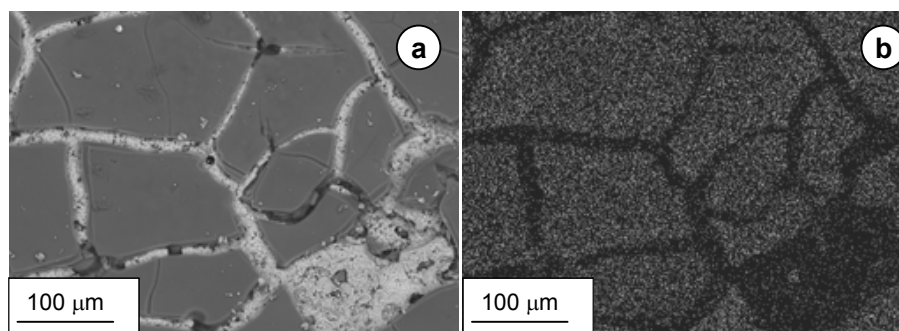


Figura II.4 Imagen SEM de un monolito cerámico-carbono impregnado con vanadio: a) imagen SEM; b) mapping de V de la misma vista

### ***II.3.2 Factores que afectan a la actividad catalítica de los catalizadores de manganeso***

#### ***II.3.2.1 Efecto de la química superficial del soporte***

Una de las características más importantes que tienen los materiales carbonosos a la hora de su utilización como soportes de catalizadores es la posibilidad de usar ventajosamente sus propiedades electrostáticas superficiales durante la etapa de impregnación de la fase activa. Así, la superficie del carbono puede presentar carga eléctrica neta positiva o negativa en función del pH del medio y del punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ). Cuando el pH del medio es inferior al  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  la superficie del carbono tiene carga neta positiva, mientras que si el  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$  la superficie presenta carga neta negativa (RADOVIC y RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997; LEÓN Y LEÓN Y RADOVIC, 1994).

En este trabajo, la introducción del manganeso en el soporte se efectuó a partir de una disolución acuosa de acetato de manganeso (II). Por esta razón, al estar el metal en forma catiónica, resulta ventajoso que la carga



El aumento de la cantidad de Mn depositado al aumentar el tiempo de oxidación y por tanto la acidez del material, se debe a que en los procesos de oxidación se crean principalmente grupos carboxilo que generan acidez de tipo Brönsted (LEÓN Y LEÓN y RADOVIC, 1994) y que facilitan la unión y dispersión de los cationes de  $Mn^{2+}$ . Como ya se comentó anteriormente, la presencia de grupos superficiales de tipo ácido crea cargas negativas en la superficie carbonosa lo que produce una disminución del  $pH_{IEP}$  (SOLAR y col., 1990). Esto hace que la superficie carbonosa se encuentre cargada negativamente en un mayor intervalo de pH por lo que se favorece el intercambio iónico con los cationes.

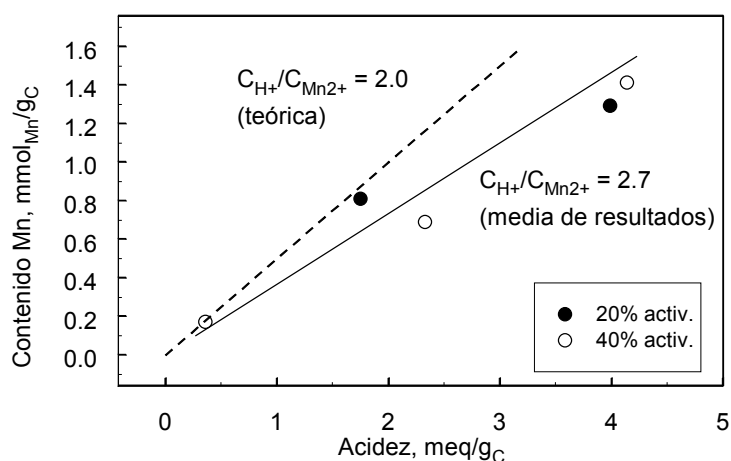


Figura II.5 Relación entre la acidez y el contenido en Mn depositado comparado con el valor teórico. (---) relación  $C_{H^+}/C_{Mn^{2+}}$  teórica; (—) relación  $C_{H^+}/C_{Mn^{2+}}$  experimental

En la Tabla II.1 se indican también los valores de las constantes  $k_m$  y  $k_v$  las cuales se emplean aquí como una medida de la actividad catalítica. En este sentido, se observa que la actividad del catalizador aumenta notablemente al emplear soportes oxidados con respecto a los no oxidados. Este aumento es en parte debido al aumento del contenido de Mn como consecuencia de la oxidación. Sin embargo, el mayor incremento de actividad resulta de un fuerte aumento de la dispersión del catalizador, provocado por la oxidación del soporte, como lo demuestra el marcado aumento de la constante cinética en base al contenido en manganeso ( $k_m$ ) que se indica en la Tabla II.1. Si consideramos únicamente soportes

oxidados se observa que  $k_v$  y  $k_m$  tienen un comportamiento diferente. Así, al aumentar el contenido de Mn se produce un aumento en el valor de  $k_v$ , más importante en el caso de materiales con un grado de activación del 40%, mientras que  $k_m$  disminuye (materiales activados un 20%) o permanece en valores aproximadamente constantes (materiales activados un 40%). Ambas constantes proporcionan información complementaria ya que tienen un significado distinto. La efectividad total del catalizador en las condiciones de operación viene dada por el valor de  $k_v$ , mientras que  $k_m$  da una idea de la efectividad intrínseca del metal disperso en el soporte. Este hecho hace posible considerar  $k_m$  como una medida de la efectividad de utilización del Mn presente (grado de dispersión), si se asume que otros parámetros, como el estado de oxidación del metal, no se ven afectados por los tratamientos llevados a cabo sobre el soporte carbonoso. La disminución que se observa en  $k_m$  con el tiempo de oxidación del soporte para materiales activados un 20% sugiere que para este grado de activación, la dispersión del Mn disminuye con el incremento del contenido del mismo, posiblemente porque este incremento favorece la formación de asociaciones moleculares (sinterización) durante el tratamiento térmico. Esto no ocurre con el material activado al 40%, por lo que *a priori* este material permite obtener dispersiones más estables de la fase activa.

El aumento en el tiempo de oxidación también produce una pequeña disminución de la selectividad. Este parámetro es ligeramente inferior para los monolitos activados un 40% que para aquellos activados un 20%. No obstante, los valores de selectividad obtenidos (Tabla II.1) fueron siempre elevados (superiores a 0.85), obteniéndose los valores más bajos para los materiales no oxidados.

### *II.3.2.2 Efecto de las propiedades texturales del soporte*

El efecto del desarrollo textural del soporte carbonoso en la actividad catalítica se analizó utilizando monolitos cerámico-carbono con distintos grados de activación, entre 0 y 40%. En la Tabla II.2 se recoge información sobre el volumen de poros ( $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ ), área superficial y contenido en Mn de soportes cerámico-carbono y catalizadores preparados con distintos grados de activación y tiempo de oxidación.



Como se observa en la Tabla II.2, el proceso de activación produce un incremento de la porosidad del soporte carbonoso sin oxidar, medida por adsorción de CO<sub>2</sub> ( $W_{CO_2}$ ) que se corresponde con un aumento del volumen de microporos medido por adsorción de N<sub>2</sub> ( $W_{N_2}^{micro}$ ). El material carbonizado presenta una importante diferencia entre los valores de  $W_{CO_2}$  y  $W_{N_2}^{micro}$ , lo cual sugiere la presencia en el mismo de una mayor proporción de poros correspondientes a tamaños de tamiz molecular (inferiores a ~5 Å) que no son detectados por el N<sub>2</sub> pero sí por el CO<sub>2</sub>. También existe un pequeño volumen de mesoporos en el material carbonizado, que aumenta ligeramente con el proceso de activación (desde 0.05 hasta ~0.10 cm<sup>3</sup>/g).

Tabla II.2 Efecto de diversos tratamientos sobre el desarrollo textural y contenido en Mn de los monolitos cerámico-carbono (MnAc: acetato de manganeso (II))

Act. %peso	$t_{ox}$ h	Soporte				Catalizador (NaOH+MnAc)				
		$W_{CO_2}$	$W_{N_2}^{micro}$	$W_{N_2}^{meso}$	$S_{BET}$	Mn	$W_{CO_2}$	$W_{N_2}^{micro}$	$W_{N_2}^{meso}$	$S_{BET}$
0	0	0.32	0.13	0.05	427	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	2.2	-	-	-	-
10	0	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-
	1	-	-	-	-	2.1	-	-	-	-
15	1	-	0.41	0.09	1227	-	-	-	-	-
	0	0.44	0.45	0.10	1453	-	-	-	-	-
20	1	0.37	-	-	-	4.0	0.40	-	-	-
	4	0.46	-	-	-	8.2	0.27	-	-	-
35	1	0.53	0.54	0.12	1637	-	-	-	-	-
	0	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-
40	1	0.45	-	-	-	5.3	0.27	-	-	-
	4	0.58	0.39 <sup>a</sup>	0.09 <sup>a</sup>	1159 <sup>a</sup>	7.5	0.30	0.30	0.11	997

<sup>a</sup> valores obtenidos tras impregnar con NaOH

$W_{CO_2}$  [=] cm<sup>3</sup>/g<sub>C</sub>

$S_{BET}$  [=] m<sup>2</sup>/g<sub>C</sub>

$W_{N_2}$  [=] cm<sup>3</sup>/g<sub>C</sub>

Mn [=] % peso

En la Figura II.6 se representa la distribución de tamaño de poros obtenida por adsorción de N<sub>2</sub> para materiales cerámico-carbono no activados y para materiales activados en diferente extensión.

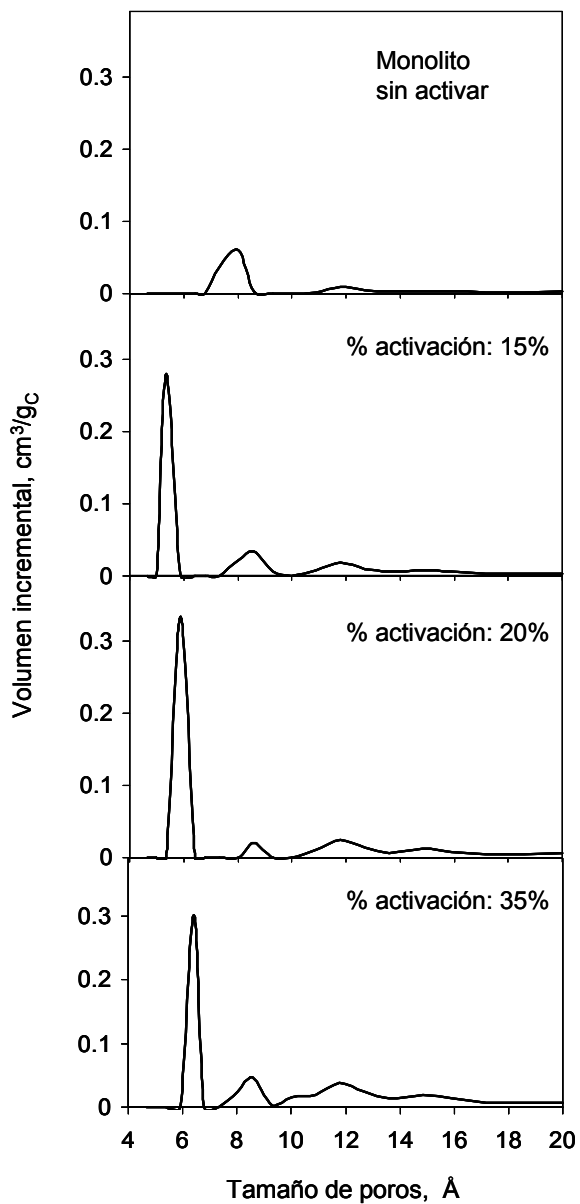


Figura II.6 Curvas de distribución de tamaños de poros estimadas por adsorción de N<sub>2</sub> para el monolito cerámico-carbono no activado y para monolitos con distintos grados de activación

El proceso de activación provoca la aparición en la curva de distribución de tamaños de poros de un pico en el rango 5-7 Å. Este hecho sugiere un ensanchamiento de la ultramicroporosidad del material

carbonizado (detectada por el CO<sub>2</sub> pero no por el N<sub>2</sub>): el tamaño medio de esta fracción de microporos estrechos aumenta con el grado de activación desde ~5.4 Å (15% activación) hasta ~6.4 Å (35% activación). Al activar hasta grados de activación elevados (alrededor del 35%) se produce una ligera disminución del volumen de microporos estrechos (pico ~6 Å, Figura II.6) que podría ser causada por solapamiento parcial de los mismos. El volumen total de poros sigue aumentando sin embargo (Tabla II.2), ya que se produce un aumento del volumen de poros de tamaños superiores a 7 Å (Figura II.6).

El proceso de oxidación con HNO<sub>3</sub> durante una hora del material activado produce una ligera disminución en el volumen de poros del material (Tabla II.2). Sin embargo, la oxidación durante tiempos mayores produce una recuperación del volumen de microporos e incluso un incremento con respecto al material no oxidado. Este hecho podría deberse a que la oxidación durante tiempos cortos produce grupos superficiales que estrechan la entrada de los poros mientras que oxidaciones más enérgicas producen un ensanchamiento de los poros más estrechos por pérdida del carbono superficial. Esto conlleva un aumento del volumen de microporos, que es más importante en el caso de materiales activados al 40% (Tabla II.2).

En la literatura se han descrito ambas tendencias, aumento y disminución del volumen de poros durante la oxidación. Así, PASEL y col. (1998) observaron una ligera reducción del volumen total de poros al oxidar con ácido nítrico concentrado (90°C, 1h) y un aumento del mismo al oxidar con aire (400°C). TENG y col. (2001) y WANG y LU (1998) observaron un ligero incremento del volumen de poros tras tratar un carbón activo con ácido nítrico (2 M) (TENG y col., 2001: 90°C, 2h; WANG y LU, 1998: 24 h). Estas diferencias pueden ser debidas a las diferencias entre materiales de partida y tratamientos. Los autores que utilizan materiales de partida con un volumen de microporos intermedio (TENG y col., 2001: 0.41 cm<sup>3</sup>/g; WANG y LU, 1998: 0.495 cm<sup>3</sup>/g) no observan importantes variaciones en el volumen de microporos al llevar a cabo tratamientos relativamente suaves, al igual que lo observado experimentalmente en este trabajo con los materiales oxidados durante 1 h. Si se parte de materiales con un mayor volumen de

poros (PASEL y col., 1998:  $0.60-0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) se produce una pequeña disminución del mismo al efectuar tratamiento no muy enérgicos, aunque se mantiene en valores superiores a los obtenidos mediante tratamientos más suaves, y un aumento del mismo al llevar a cabo oxidaciones más severas. En este argumento asumimos que un mayor volumen de microporos está asociado a un mayor tamaño medio de microporos estrechos, aunque este dato no viene explícitamente reflejado en los trabajos anteriormente descritos.

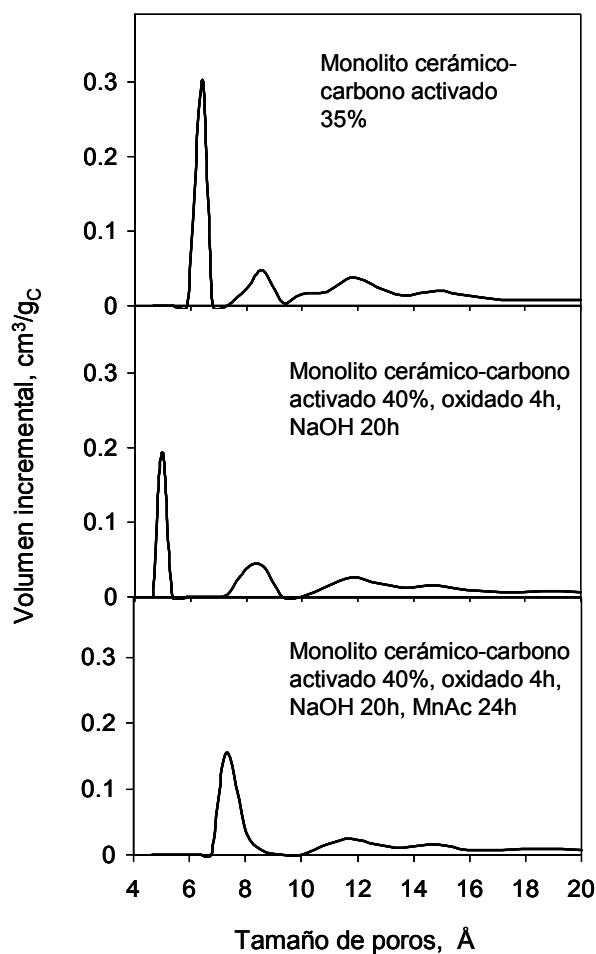


Figura II.7 Curvas de distribución de tamaños de poros para el soporte cerámico-carbono activado al 35%, soportes activado al 40%, oxidado 4h y pre-intercambiado con NaOH y catalizador obtenido por impregnación de dicho soporte

Como se observa en la Tabla II.2, la adición de fase activa (Mn) al soporte activado, oxidado y pre-impregnado con NaOH solo provoca una importante disminución en el volumen de microporos estrechos ( $W_{CO_2}$ ) en los materiales fuertemente alterados, ya sea por oxidación durante 4 h o por activación a altos grados (40%). El hecho de que dicha disminución no se vea acompañada por un decrecimiento paralelo del volumen de poros estimado por adsorción de  $N_2$ , parece indicar que la impregnación con Mn va a modificar sustancialmente la fracción de microporos estrechos del material. Este hecho se pone de manifiesto en la Figura II.7, donde se muestran las curvas de distribución de tamaño de poros para el soporte cerámico-carbono activado al 35%, para el soporte activado al 40%, oxidado 4 h y pre-interambiado con NaOH y para el catalizador obtenido por impregnación del soporte anterior con  $Mn(CH_3COO)_2$ . En dicha figura se observa que la oxidación del soporte activado y el posterior pre-intercambio con NaOH producen una disminución del tamaño medio de la fracción de microporos estrechos hasta  $\sim 5$  Å. Puesto que, como se indicó anteriormente, la oxidación durante 4 h produce un aumento del volumen de microporos estrechos (Tabla II.2), parece lógico suponer que la disminución del tamaño de estos es consecuencia de la introducción de  $Na^+$  en dichos poros. La posterior impregnación con  $Mn^{2+}$  provoca la desaparición del pico correspondiente a la microporosidad estrecha (Figura II.7). Podría pensarse que existe un desplazamiento de dicha fracción de porosidad hacia tamaños inaccesibles al  $N_2$ . Sin embargo, la fuerte disminución de  $W_{CO_2}$  (Tabla II.2) cuyo valor se iguala al de  $W_{N_2}^{micro}$  implica la desaparición de poros estrechos. En este punto surge una pregunta obvia: ¿por qué la impregnación con  $Mn^{2+}$  no afecta al volumen de microporos estrechos de materiales menos alterados (Tabla II.2: 20% activación, 1h oxidación)? La respuesta viene dada por el tamaño iónico del catión  $Mn^{2+}$  solvatado,  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ , que es 4.68 Å. Con este tamaño, el  $Mn^{2+}$  puede penetrar en la porosidad estrecha del material fuertemente alterado y pre-impregnado con NaOH, que tiene un tamaño medio en torno a 5 Å (Figura II.7). Sin embargo, para grados de activación menores y/o tiempos cortos de oxidación el tamaño medio de los poros estrechos es previsiblemente inferior al del catión solvatado, por lo que éste no penetrará en dicha fracción de porosidad. La fracción de Mn

introducida en los poros estrechos del material activado al 40% probablemente no es muy significativa, ya que no afecta en gran medida a la dispersión de la fase activa, como se deduce del aumento del valor de  $k_m$  del catalizador obtenido a partir del soporte activado al 40% con respecto al soportado en el material activado al 20% (Tabla II.1). Este hecho invita a pensar que la pérdida de la porosidad estrecha por impregnación del soporte activado al 40% se produce por taponamiento con unos pocos átomos de manganeso. En este sentido, la carga de manganeso ha de situarse mayoritariamente en poros de tamaño mayor de  $\sim 7 \text{ \AA}$ , correspondientes al soporte activado (Figura II.6). Esta relación se pone de manifiesto en la Figura II.8, donde se representa el porcentaje de Mn en el catalizador en función del volumen de poros mayores de  $7 \text{ \AA}$  en el material activado. Tomando como base el material activado al 35-40%, el volumen de esta fracción de poros disminuye en  $\sim 0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$  tras el intercambio con NaOH y en  $\sim 0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$  tras la impregnación con  $\text{Mn}^{2+}$ . De lo expuesto hasta aquí se deduce que los centros activos del catalizador obtenido por adsorción en el equilibrio de  $\text{Mn}^{2+}$  se encuentran en poros de tamaño superior a  $7 \text{ \AA}$ .

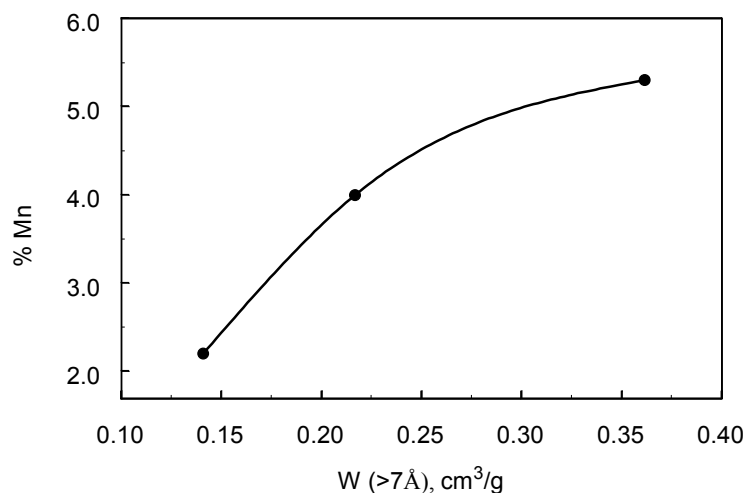


Figura II.8 Relación entre el volumen de poros de tamaños mayores de  $7 \text{ \AA}$  del soporte cerámico-carbono y la cantidad de Mn depositada

La actividad catalítica de los monolitos aumenta con el grado de activación como se observa en la Figura II.9, en la que se representa las

constantes aparentes,  $k_v$  (Fig. II.9a) y  $k_m$  (Fig. II.9b), frente al grado de activación. En ambos casos la constante aumenta al aumentar el grado de activación del material. Este aumento se asocia tanto al incremento en el contenido de Mn presente en el catalizador como a la dispersión en el mismo, tal y como se desprende de la Figura II.9b.

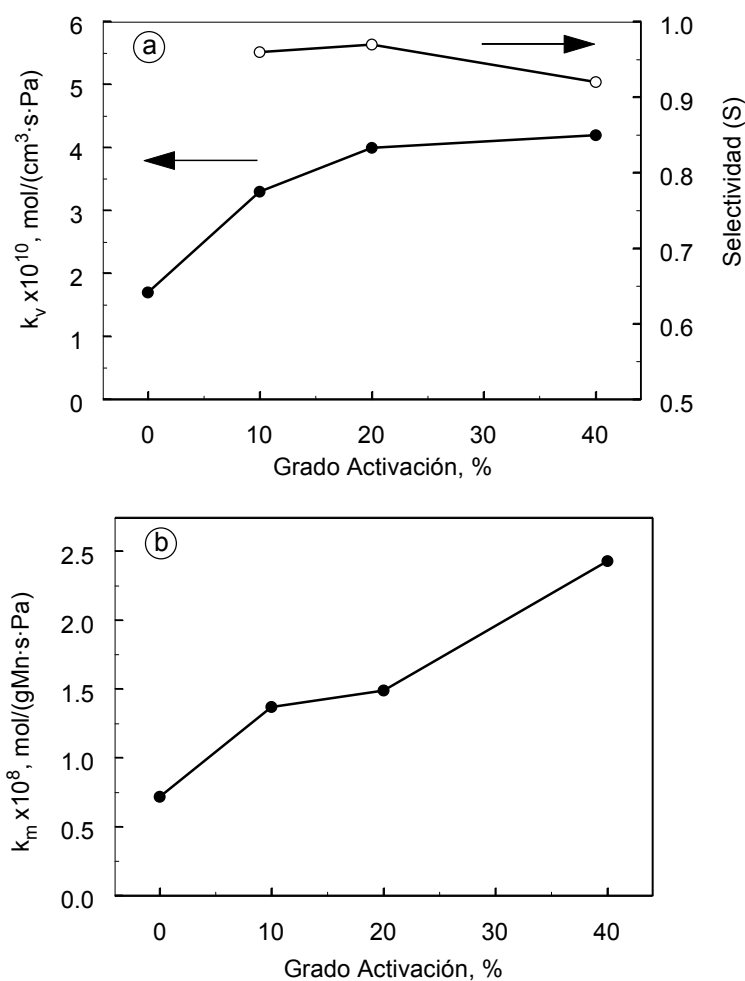


Figura II.9 Efecto del grado de activación sobre la actividad catalítica y la selectividad a 150°C de catalizadores de manganeso (14% C, HNO<sub>3</sub>, 90°C 1h, NaOH 20h)

Los materiales no activados, a pesar de presentar un contenido en Mn similar al de materiales activados un 10%, presentan una actividad

catalítica inferior que puede ser debida a una mala dispersión del catalizador en el soporte cerámico-carbono. En la Figura II.9a se observa también que la selectividad no se ve afectada por el grado de activación del material, manteniéndose siempre en valores superiores al 90%. A partir de los datos de la Tabla II.2 y la Figura II.9 se puede concluir que el aumento de actividad catalítica con el grado de activación es consecuencia del aumento en el contenido de manganeso y de la dispersión del mismo en el soporte.

### *II.3.2.3 Efecto del pre-intercambio con NaOH del soporte oxidado*

El efecto de las modificaciones químicas sobre la superficie de los materiales de carbono ha sido menos estudiado que el proceso de activación, si bien existen algunas revisiones sobre el tema (LEÓN y LEÓN y RADOVIC, 1994; RADOVIC, 1997). Como se indicó en la introducción, en nuestro laboratorio se obtuvo un aumento de la actividad catalítica de la reacción SCR al llevarla a cabo sobre catalizadores de Mn soportados en fibras de carbono activadas, en cuya preparación se introdujo una etapa de pre-intercambio con NaOH (MARBÁN y FUERTES, 2001a, 2001b).

Tal y como ha sido descrito, el método seleccionado en este trabajo para añadir la fase activa al monolito cerámico-carbono es la adsorción en el equilibrio que tiene lugar mediante procesos de intercambio iónico. Las resinas catiónicas de intercambio suelen intercambiar  $H^+$  o cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, siendo el  $Na^+$  el catión más habitual (VIAN y OCÓN, 1969). La facilidad con la que tiene lugar el intercambio iónico depende de una serie de factores entre los cuales destaca la naturaleza de las fuerzas que unen el ion a la red del cristal, la concentración de este ion y su carga, el tamaño del ion, la accesibilidad de los iones en la red y los efectos del disolvente (KIRK-OTHEMER, 1997). En el caso que nos ocupa, el proceso de intercambio  $Mn^{2+}/Na^+$  está favorecido respecto al intercambio  $Mn^{2+}/H^+$  debido a la naturaleza iónica del enlace del  $Na^+$  y a que este ion tiene un radio iónico superior al del  $Mn^{2+}$  ( $Na^+$ : 0.99 Å;  $Mn^{2+}$ : 0.57 Å, CRC, 1998).

En la literatura se han encontrado abundantes referencias sobre el efecto positivo de la sustitución de los grupo superficiales  $H^+$  por  $Na^+$  en la



eliminación de metales divalentes y tóxicos en aguas tanto en el caso de resinas de intercambio iónico (NIWAS y col., 1999; CLEARFIELD y col., 1998; PATNAIK y col., 1997), como en el caso de zeolitas (CURKOVIC y col., 1997; OUKI y col., 1999, MONDALE y col., 1995). En concreto PATNAIK y col. (1997) al tratar una disolución con un contenido de 9.95 mg Mn<sup>2+</sup>/L incrementaron el porcentaje de eliminación de Mn mediante el pre-intercambio de una resina catiónica comercial (Amberlite XAD-7) con NaOH. El porcentaje de eliminación pasó del 20.1% (resina no tratada) al 96.1% (resina tratada con NaOH). Este tratamiento también incrementa notablemente el porcentaje de eliminación de otros iones metálicos tales como Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc.

Con el fin de clarificar este hecho, se efectuó un estudio termodinámico (HSC Chemistry, BALE y ERIKSSON, 1990) sobre moléculas modelo. Se utilizó CH<sub>3</sub>COOM (M= H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) para simular la superficie sólida y Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como precursor de Mn en disolución, relacionados según la ecuación:



Los resultados obtenidos mediante el programa HSC Chemistry muestran que los valores de las constantes son diferentes en función del catión utilizado. El K<sup>+</sup> presenta una constante de  $4.0 \times 10^{14}$  y el H<sup>+</sup> tiene una constante de  $8.6 \times 10^{14}$ , mientras que la constante del Na<sup>+</sup> toma un valor de  $7.5 \times 10^{22}$ . Según estos resultados, el poder de intercambio del acetato de sodio sería superior al del ácido acético o al del acetato de potasio.

Por otro lado, HEINEN y col. (2000) observaron que el tratamiento de carbones activos oxidados con NaOH producía una superficie más hidrófila que la del carbón original oxidado y más hidrófila que la de los carbones tratados con otros hidróxidos de metales alcalinos como LiOH, KOH y CsOH. Estos autores afirman que la hidrofilia aumenta con el grado de oxidación y por tanto con el contenido de sitios ácidos, siendo el carácter hidrófilo de la superficie una característica que deben satisfacer los materiales cambiadores de iones. Por último, la superficie ácida hace disminuir el pH de la disolución de impregnación, mientras que la superficie

intercambiada provoca un aumento del pH, aumento que, en principio, debería favorecer el intercambio.

Cualquiera de estas razones al igual que su combinación podría ser causante de que una superficie ácida tratada con  $\text{Na}^+$  tenga un poder de intercambio superior a la no tratada.

Buscando este efecto, se realizó un tratamiento consistente en un intercambio previo con NaOH (0.05 M) del soporte activado y oxidado. Este tratamiento se empleó sobre materiales con un grado de activación del 20%, oxidados con  $\text{HNO}_3$  durante 2 h y sobre materiales activados un 40%, oxidados durante 4 h. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.3. Como se puede observar, el pre-intercambio de la superficie ácida con  $\text{Na}^+$  produce un incremento en el contenido de Mn del catalizador resultante.

Tabla II.3 Efecto del pre-intercambio con NaOH sobre la actividad catalítica a  $150^\circ\text{C}$  y el contenido en Mn de diversos catalizadores de Mn

Grado activación (t oxidación, h)	No intercambiado con NaOH			Pre-intercambiado con NaOH		
	Mn	$k_v \times 10^{10}$	$k_m \times 10^8$	Mn	$k_v \times 10^{10}$	$k_m \times 10^8$
20 (2)	2.2	3.23	22.9	3.1	3.70	17.7
40 (4)	6.4	3.30	16.9	7.5	7.2	19.9

$k_v$  [=]  $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$

$k_m$  [=]  $\text{mol}/(\text{g}_{\text{Mn}} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$

Mn [=] % peso

Además, el pre-intercambio con NaOH provoca un aumento en la constante cinética aparente referida al volumen,  $k_v$ , del catalizador resultante. La constante cinética  $k_m$  tiene un comportamiento distinto para ambos catalizadores puesto que disminuye para los materiales activados un 20% (oxidados 2 horas) y aumenta ligeramente para los materiales activados un 40% (oxidados 4h). Este resultado, unido a los ofrecidos en la Tabla II.1 permite concluir que las nanopartículas de  $\text{MnO}_x$  que ocupan el sistema poroso de los monolitos activados al 20% interaccionan más fácilmente entre sí durante el calentamiento térmico que las soportadas en el monolito activado al 40%.

El aumento en la actividad catalítica del material al llevar a cabo un pre-intercambio con NaOH no ha sido descrito en trabajos de otros autores

exceptuando en los artículos de nuestro grupo de investigación (MARBÁN y FUERTES, 2001a, 2001b).

### ***II.3.3 Factores que afectan a la actividad catalítica de catalizadores de vanadio***

#### *II.3.3.1 Efecto del grado de activación del soporte y del método de adición de la fase activa*

La preparación de catalizadores de vanadio fue llevada a cabo siguiendo dos procedimientos distintos: i) impregnaciones sucesivas del soporte con secado intermedio y ii) adsorción en el equilibrio. En ambos casos se empleó una disolución de  $\text{VO}^{2+}$  de concentración 0.034 M. Se prepararon catalizadores empleando como método de impregnación el descrito en el apartado II.2.2. El método de impregnaciones sucesivas con secado intermedio, con un número variable de ciclos de impregnación entre 3 y 10 ciclos produjo los resultados que se muestran en la Figura II.10, en la que se observa que el número de ciclos apenas supone variación en el contenido final de vanadio del material, aunque se aprecia un máximo de concentración al llevar a cabo 5 ciclos de impregnación. La disminución del contenido de vanadio al llevar a cabo más ciclos podría deberse a la redisolución parcial del vanadio depositado.

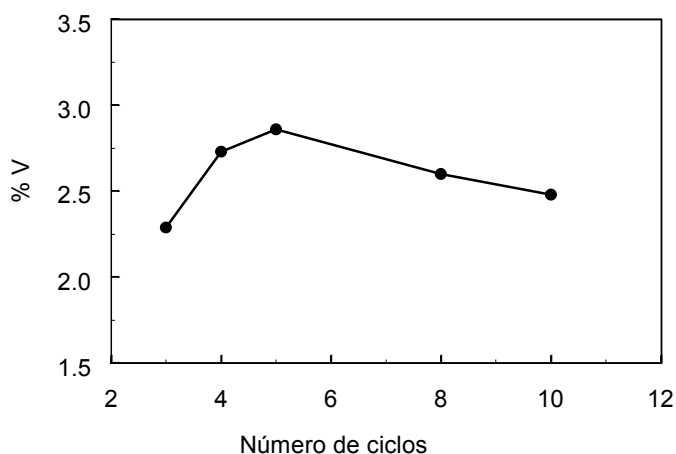


Figura II.10 Variación del contenido en vanadio del catalizador en función del número de ciclos de impregnación y secado (grado activación: 40%, tiempo de oxidación: 4h)

En la Tabla II.4 se recogen los contenidos de vanadio que presentan materiales obtenidos mediante ambos métodos de impregnación, tanto para materiales activados un 40% y oxidados 4 h como para materiales activados un 20% y oxidados 1 h. Los valores mostrados en dicha tabla fueron obtenidos para materiales no pre-intercambiados con NaOH. Se puede observar que el contenido de vanadio aumenta con el grado de activación y que se alcanzan contenidos de vanadio inferiores en el caso de impregnación por adsorción en el equilibrio. Si prestamos atención a los valores de las constantes cinéticas aparentes ( $k_v$ ,  $k_m$ ) recogidas en la Tabla II.4 podemos obtener conclusiones adicionales. Tanto para materiales activados al 20% como para los activados al 40% se obtiene una mayor actividad catalítica para los catalizadores preparados por adsorción en el equilibrio a pesar de que el contenido en vanadio es muy inferior. Los valores de  $k_m$  indican que se obtiene una mayor dispersión de vanadio al utilizar adsorción en el equilibrio como método de impregnación.

Tabla II.4 Efecto del método de preparación de catalizadores de vanadio sobre el contenido en V y la actividad catalítica a 150°C

Método	Grado activación (% peso)	t oxidación (h)	V (% peso)	$k_v \times 10^{10}$	$k_m \times 10^8$
AE	20	1	0.85	3.55	58.9
IS (5 ciclos)	20	1	1.11	2.18	23.6
AE	40	4	1.88	3.76	42.0
IS (5 ciclos)	40	4	2.42	3.44	37.2
AE: adsorción en el equilibrio			$k_v$ [=] mol/(cm <sup>3</sup> ·Pa·s)		
IS: impregnaciones sucesivas con secado intermedio Pretratamiento He, 400°C, 1h			$k_m$ [=] mol/(g <sub>Mn</sub> ·Pa·s)		

### II.3.3.2 Efecto de la oxidación del soporte y del pre-intercambio con NaOH del soporte oxidado

Al igual que en los materiales impregnados con Mn, se evaluó el efecto del tiempo de oxidación del soporte en la actividad catalítica de los catalizadores preparados con vanadio. Este estudio se llevó a cabo empleando materiales con grados de activación del 40%. En la Tabla II.5 se indican los valores del contenido en V y las constantes cinéticas para materiales no oxidados y oxidados durante 1 ó 4 horas e impregnados por impregnaciones sucesivas. Como era de esperar, la oxidación de los soportes

produce un claro incremento en la actividad catalítica asociado a un aumento de la dispersión del metal ( $k_m$ ), ya que la cantidad total de vanadio no varía sustancialmente. El aumento en el tiempo de oxidación entre 1 y 4 h origina un incremento en el contenido de vanadio debido al aumento de la acidez del soporte como se comentó en el apartado II.3.2.1. Para los catalizadores preparados por el método IS este aumento del contenido de vanadio produce un incremento tanto en la actividad catalítica global  $k_v$ , como en la actividad intrínseca  $k_m$ . Esto puede deberse a un aumento en la dispersión del catalizador asociado al proceso de oxidación.

Tabla II.5 Variación del contenido en V y de las constantes cinéticas a 150°C de catalizadores oxidados durante distintos tiempos (Grado de activación: 40%)

<i>Método de preparación (t oxidación, h)</i>	<i>V(% peso)</i>	<i><math>k_v \times 10^{10}</math></i>	<i><math>k_m \times 10^8</math></i>
IS, 3 ciclos (0)	2.29	0.99	9.5
IS, 5 ciclos (1)	1.70	1.87	23.9
IS, 5 ciclos (4)	2.42	3.44	37.2

IS: impregnaciones sucesivas con secado intermedio

Pretratamiento: He, 400°C, 1h

$k_v$  [=] mol/(cm<sup>3</sup>·Pa·s)       $k_m$  [=] mol/(g<sub>Mn</sub>·Pa·s)

Tabla II.6 Efecto del pre-intercambio con NaOH sobre el contenido en V y la actividad catalítica a 150°C de catalizadores de V (Grado activación: 40%, HNO<sub>3</sub>, 90°C, 4 h, adsorción en el equilibrio, He 400°C, 60 min)

<i>Pre-intercambio con NaOH</i>	<i>V(%)</i>	<i><math>k_v \times 10^{10}</math></i>	<i><math>k_m \times 10^8</math></i>
No	1.88	3.76	42.0
Sí	2.49	4.24	42.9

$k_v$  [=] mol/(cm<sup>3</sup>·Pa·s)       $k_m$  [=] mol/(g<sub>Mn</sub>·Pa·s)

El estudio del efecto del intercambio con NaOH se llevó a cabo para materiales activados un 40% y utilizando adsorción en el equilibrio como método de impregnación. En la Tabla II.6 se muestran los valores de las constantes aparentes  $k_v$  y  $k_m$  así como del contenido en V para catalizadores obtenidos tras oxidación con HNO<sub>3</sub> durante 4 h del soporte activado al 40%. De estos valores se deduce que el pre-intercambio con NaOH origina un incremento en el porcentaje de vanadio en torno al 30%. La actividad

catalítica expresada en términos de  $k_v$  también se ve incrementada como consecuencia del pre-intercambio con NaOH. Esto indica que el incremento en el contenido de vanadio es la causa principal del aumento en la actividad catalítica ya que el aumento paralelo de la dispersión no es significativo.

### *II.3.3.3 Efecto del tratamiento térmico del catalizador*

Los procesos de tratamiento térmico del catalizador tienen como objetivo la obtención del óxido metálico activo para la reacción SCR. Para optimizar la actividad catalítica de los catalizadores de vanadio se estudió el efecto sobre el catalizador de tratamientos en He a temperaturas comprendidas entre 200 y 600°C. En la Tabla II.7 se muestran los valores de  $k_v$  y  $k_m$  obtenidos empleando distintos catalizadores y tratamientos. Se observa que el tratamiento a temperaturas hasta 400°C no produce una variación considerable en los valores de  $k_v$  y  $k_m$  para los catalizadores de vanadio. Los tratamientos a temperaturas superiores producen una ligera disminución de la actividad catalítica excepto en el caso de materiales sin oxidar.

Como se comentó anteriormente, los catalizadores preparados a partir de soportes no oxidados presentan una menor dispersión del vanadio en el material (valores de  $k_m$  en Tabla II.5). Esto hace que el tratamiento a alta temperatura no produzca una disminución importante de la superficie activa debida a la sinterización sino que se produce un aumento de la actividad catalítica debido a que se forma el óxido activo en una mayor extensión. Sin embargo, los catalizadores preparados a partir de materiales oxidados presentan antes del tratamiento térmico una alta dispersión de metal lo cual provoca que al llevar a cabo tratamientos a temperaturas elevadas (>500°C) se produzca parcialmente la sinterización del óxido metálico con la consiguiente disminución de la actividad catalítica.

SHIKADA y col. (1981) trabajaron con  $V_2O_5$  soportado sobre  $SiO_2$ - $TiO_2$  y observaron que se producía un aumento de la actividad catalítica con la temperatura de calcinación hasta  $T=350^\circ C$ , mientras que, por el contrario, la actividad disminuía al calcinar el catalizador a temperaturas superiores a 400°C, disminución que atribuyeron a una pérdida de área superficial del

óxido de vanadio. Nuestros resultados están acordes con los de estos autores ya que se observa una disminución de la actividad catalítica a temperaturas por encima de 400°C. Sin embargo, ZHU y col. (1999) estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación (300-600°C) sobre carbones activos oxidados durante 1 hora e impregnados con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5%), observando que no se producía sinterización de los sitios activos a las temperaturas estudiadas. Este hecho puede deberse a la baja superficie específica del soporte oxidado (560 m<sup>2</sup>/g) y al método de impregnación (volumen de poros) que dan lugar a catalizadores con una dispersión del metal inferior a la obtenida con los catalizadores desarrollados en este trabajo.

Tabla II.7 Efecto de los pretratamientos en el catalizador de V sobre la actividad catalítica a 150°C

Grado de activación (%)	Tiempo de oxidación (h)	Impregnación		Tratamiento		$k_v \times 10^{10}$	$k_m \times 10^8$
		Método	V (%)	T(°C)	t (min)		
20	1	IS	1.11	200	10	2.15	23.3
				400	60	2.18	23.6
40	0	IS	2.29	200	10	0.76	7.3
				400	60	0.99	9.5
				500	60	1.42	13.7
				600	60	1.39	13.4
40	1	IS	1.70	200	10	2.19	28.0
				400	60	1.87	23.9
				500	60	1.92	24.5
40	4	IS	2.42	200	10	3.49	37.6
				400	60	3.44	37.1
				500	60	2.74	29.5
				600	60	2.22	23.9
20	1	AE	0.85	200	10	3.27	54.3
				400	60	3.55	58.9
				500	60	2.91	48.4
40	4	AE	1.88	200	10	3.64	40.6
				400	60	3.76	42.0
40	4	NaOH-AE	2.49	200	10	4.72	47.7
				400	60	4.24	42.9

IS: impregnaciones sucesivas con secado intermedio (5 ciclos, materiales no oxidados: 3 ciclos);

AE: Adsorción en el equilibrio;

NaOH-AE: pre-intercambio con NaOH seguido de adsorción en el equilibrio

$k_v$  [=] mol/(cm<sup>3</sup>·Pa·s);  $k_m$  [=] mol/(g<sub>Mm</sub>·Pa·s)

#### *II.3.3.4 Comparación entre los catalizadores de óxido de manganeso y los de óxido de vanadio*

La comparación entre la actividad catalítica de los catalizadores de Mn y V se puede efectuar utilizando los valores de las Tablas II.3 y II.6. El valor de  $k_v$  es similar para ambos materiales cuando no se lleva a cabo intercambio con NaOH. El intercambio con NaOH produce un importante aumento en  $k_v$  del catalizador de Mn, lo cual es consecuencia del aumento en el contenido del metal. En el caso del V se produce un aumento de  $k_v$  al realizar el tratamiento con NaOH si bien el valor de esta constante es menor que la obtenida para el Mn al ser el contenido de V sensiblemente inferior al de Mn. En el caso de  $k_m$ , los valores obtenidos para los catalizadores de V son muy superiores a los obtenidos con los catalizadores de Mn, lo que permite deducir que la actividad intrínseca del V es superior a la del Mn.

Los soportes activados al 40% permiten una elevada dispersión del manganeso y el vanadio incluso para contenidos altos, mientras que los soportes con un grado de activación del 20% dan lugar a una disminución del valor de  $k_m$  para contenidos altos, probablemente producido por procesos de sinterización del metal durante el tratamiento térmico.

## **II.4 CONCLUSIONES**

En este trabajo se ha desarrollado un procedimiento para la preparación de catalizadores monolíticos para la reacción SCR a baja temperatura empleando como soporte los materiales monolíticos cerámico-carbono desarrollados previamente. La fase activa de estos catalizadores consiste en óxidos de manganeso o vanadio. Las conclusiones más relevantes extraídas de este trabajo son:

- El procedimiento óptimo para la preparación de catalizadores consta de las siguientes etapas: oxidación con  $\text{HNO}_3$  a  $90^\circ\text{C}$  durante 4 h del soporte activado al 40%, pre-intercambio con NaOH (0.05M, 20 h) e impregnación por adsorción en el equilibrio con acetato de manganeso (0.068 M, 24 h) o con  $\text{VO}^{2+}$  (0.034 M, 24 h). Este procedimiento da



lugar a una distribución homogénea de Mn o V en el soporte cerámico-carbono.

- La oxidación con  $\text{HNO}_3$  del soporte carbonoso ocasiona un importante aumento de la actividad catalítica de los catalizadores resultantes, debido principalmente al incremento del contenido y de la dispersión del catión activo en el catalizador. Durante esta etapa se crean grupos funcionales de tipo ácido que favorecen el enlace y la dispersión de los cationes metálicos presentes en la disolución de impregnación. El aumento del tiempo de oxidación produce una pérdida de selectividad poco significativa en los catalizadores de óxidos de manganeso.
- El proceso de activación provoca un notable aumento de la actividad catalítica de los catalizadores desarrollados. La etapa de activación origina un aumento del volumen y del tamaño de microporos y del área superficial del soporte lo cual favorece que se deposite una mayor cantidad de metal, con un alto grado de dispersión. Los óxidos de manganeso se localizan principalmente en los poros del soporte de tamaño superior a 7 Å.
- El intercambio de los protones de la superficie carbonosa ácida con cationes  $\text{Na}^+$  como paso previo a la impregnación con la fase activa del catalizador produce un aumento adicional de la actividad catalítica.
- En el caso de los catalizadores de óxidos de vanadio, el método de adsorción en el equilibrio proporciona mayor actividad catalítica que el método de impregnaciones sucesivas debido a una mejor dispersión del óxido de vanadio en la superficie carbonosa.
- Los soportes activados un 40% proporcionan una elevada dispersión del catalizador tras el tratamiento térmico que se mantiene para contenidos de metal elevados. Por el contrario, los catalizadores preparados sobre soportes activados un 20% muestran una disminución de la dispersión con el aumento del contenido en metal debido a que se producen procesos de sinterización de este durante el tratamiento térmico.

## II.5 BIBLIOGRAFÍA

ADDIEGO, WP; LIU, W; BOGER, T, *Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene*, Catal. Today, 69, 25-31, 2001

ARICÒ, AS; ANTONUCCI, V; PINO, L; ANTONUCCI, PL; GIORDANO, N, *The role of Pt-loading, thermal treatment and exposure to air on the acid-base behavior of a Pt/carbon black catalyst*, Carbon 28, 599-609, 1990

BALE, CW; ERIKSSON, G, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 29, 105, 1990

BEERS, AEW; HOEK, I; NIJHUIS, TA; DOWNING, RS; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA, *Structured catalysts for the acylation of aromatics*, Topics in Catalysis, 13, 275-280, 2000

BLANCO, J; ÁVILA, P; SUÁREZ, S; MARTÍN, JA; KNAPP, C, *Alumina- and titania-based monolithic catalysts for low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides*, Appl. Catal. B Environ. 28, 235-244, 2000

BOSCH, H; JANSSEN, FJIG, *Catalytic reduction of Nitrogen Oxides*, Catal. Today, 2, 369-532, 1988

BOSE, TK; CHAHINE, R; ST-ARNAUD, JM, *High density adsorbents and method of producing same*, U.S. Patent N°. 4,999,330, 1991

BUZANOWSKI, MA; YANG, RT, *Simple Design of Monolith Reactor for Selective Catalytic Reduction of NO for Power Plant Emission Control*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2074-2078, 1990

CAMPOS, VJM DE; QUINTA-FERREIRA, RM, *Structured catalysts for partial oxidation*, Catal. Today, 69, 121-129, 2001

CHEN, JP; YANG, RT; BUZANOWSKI, MA; CICHANOWICZ, JE, *Cold Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide for Flue Gas Applications*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1431-1435, 1990

CLEARFIELD, A; BORTUN, AI; KHAINAKOV, SA; BORTUN, LN; STRELKO, VV; KHRYASCHEVSKII, VN, *Spherically granulated titanium phosphate as exchanger for toxic heavy metals*, Waste Manag. 18, 203-210, 1998

- CRC *Handbook of Chemistry and physics*, Ed. DR Lide, 78<sup>a</sup> edición, 1998
- CREZEE, E; BARENDREGT, A; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA, *Carbon coated monolithic catalysts in the selective oxidation of cyclohexanone*, Catal. Today, 69, 283-290, 2001
- CURKOVIC, L; CERJAN-STEFANOVIC, S; FILIPAN, T, *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*, Wat. Res., 31, 1379-1382, 1997
- CURRY-HYDE, HE; BAIKER, A, *Amorphous Chromia for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1985-1989, 1990
- DAWES, SB; GADKAREE, KP; TAO, T, *Method of making activated carbon-supported catalysts*, US Patent N°. 5,998,328, 1999
- DELISO, EM; GADKAREE, KP; MACH, JF; STREICHER, KP, *Carbon coated inorganic substrates*, U.S. Patent N°. 5,597,617, 1997
- ECONOMIDIS, NV, PEÑA, DA; SMIRNIOTIS, PG, *Comparison of TiO<sub>2</sub>-based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: effect of ageing the vanadium precursor solution*, Appl. Catal. B. Environ. 23, 123-134, 1999
- EDVINSSON ALBERS, R; NYSTRÖM, M; SIVERSTRÖM, M; SELLIN, A; DELLVE, AC, ANDERSSON, U; HERRMANN, W; BERGLIN, TH, *Development of a monolithic-based process for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production: from idea to large-scale implementation*, Catal. Today, 69, 247-252, 2001
- GADKAREE, KP, *System and method for adsorbing contaminants and regenerating the adsorbers*, U.S. Patent N°. 5,658,372, 1997
- GRZYBEK, T; KLINIK, J; ROGOZ, M; PAPP, H, *Manganese supported catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia. Part I. Characterization*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 2843-2850, 1998
- GRZYBEK, T; PASEL, J; PAPP, H, *Supported manganese catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia. Part II. Catalytic experiments*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 341-348, 1999

GRZYBEK, T; PAPP, H, *Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on Fe<sup>3+</sup>-promoted active carbon*, Appl. Catal. B: Environ. 1, 271-283, 1992

HECK, RM; GULATI, S; FARRAUTO, RJ, *The application of monoliths for gas phase catalytic reactions*, Chem. Eng. J., 82, 149-156, 2001

HEINEN, AW; PETERS, JA; VAN BEKKUM H, *Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports*, Appl. Catal. A. Gen., 194-195, 193-202, 2000

HILMEN, AM; BERGENE, E; LINDVÅG, OA; SCHANKE, D; ERI, S, HOLMEN, A, *Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials*, Catal. Today, 69, 227-232, 2001

HUCKE, EE, *Methods of producing carbonaceous bodies and the products thereof*, U.S. Patent Nº. 3,895,421, 1975

KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; DEKKER, NJJ; MOULIJN, JA, *Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 445-452, 1993

KASAOKA, S, SASAOKA, E; IWASAKI, H, *Vanadium Oxides (V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>) Catalysts for Dry-Type and Simultaneous Removal of Sulfur Oxides and Nitrogen Oxides with Ammonia at Low Temperature*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 1226-1232, 1989

KIM, KT; CHUNG, JS; LEE, KH; KIM, YG; SUNG, JY, *Preparation of carbon supported platinum catalysts: adsorption mechanism of anionic platinum precursor onto carbon support*, Carbon 30, 467-475, 1992

KIRK-OTHMER, *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> Edition, 1997

LEÓN Y LEÓN, CA; RADOVIC, LR, *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*, in THROWER, PA, ed *Chemistry and Physics of Carbon*, New York, Marcel Dekker, Vol. 24, 213-310, 1994

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported*

*manganese oxides. Part I Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support*, Appl. Catal. B Environ. 34 (1) 43-53, 2001a

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides. Part II Effect of procedures for impregnation and active phase formation*, Appl. Catal. B Environ. 34 (1) 55-71, 2001b

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Kinetics of the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Activated Carbon Fiber Composite-Supported Iron Oxides*, Catalysis Letters, 84(1), 13-19, 2002

MONDALE, KD; CARLAND, RM; APLAN, FF, *The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites*, Minerals Eng. 8, 535-548, 1995

MONTILLA, F; MORALLÓN, E; VÁZQUEZ, JL; ALCAÑIZ-MONGE, J; CAZORLA-AMORÓS, D; LINARES-SOLANO, A, *Carbon-ceramic composites from coal tar pitch and clays: application as electrocatalyst support*, Carbon, 40, 2193-2200, 2002

MORALLÓN, E; VÁZQUEZ, JL; VICENT, F; ALCAÑIZ, J; CAZORLA-AMORÓS, D; LINARES-SOLANO, A, *Performance of conductive carbon-ceramic composites as electrocatalyst supports*, Carbon99, 24<sup>th</sup> Biennial Conference on Carbon, Charlotte, 608-609, 1999

NIWAS, R; KHAN, AA; VARSHNEY, KG, *Synthesis and ion exchange behaviour of polyaniline Sn(IV) arsenophosphate: a polymeric inorganic ion exchanger*, Colloids and Surfaces A: Phys. and Eng. Aspects, 150, 7-14, 1999

NOKAZI, F; YAMAZAKI, K; INOMATA, T, *Low temperature activity of the copper oxide catalyst supported on activated carbon for reduction of nitric oxide with ammonia*, Chemistry Letters, 521-524, 1977

OUKI, SK; KAVANNAGH, M, *Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites*, Wat. Sci. and Tech., 39, 115-122, 1999

PATNAIK, P; YANG, M; POWERS, E, *Removal of toxic metal ions from contaminated waters by NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> treated acrylic ester resins*, American Laboratory Articles, 87-88, 2001

PASEL, J; KAßNER, P; MONTANARI, B; GAZZANO, M; VACCARI, A; MAKOWSKI, W; LOJEWSKI, T; DZIEMBAJ, R; PAPP, H, *Transition metal oxides supported on active carbons as low-temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B Environ. 18, 199-213, 1998

PENG, YL; TAO, T; WILLIAMS, JL, *Activated carbon honeycomb for chemical reactions applications*, Carbon 99, 24th Biennial Conference on Carbon, Charlotte, 450-451, 1999

RADOVIC, LR; RODRÍGUEZ-REINOSO, F, *Carbon Materials in Catalysis*, in THROWER, PA, ed *Chemistry and Physics of Carbon*, New York, Marcel Dekker, Vol. 25, 243-358, 1997

RODRÍGUEZ-REINOSO, F, *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*, Carbon 36, 129-175, 1998

RODRÍGUEZ-REINOSO, F; LINARES-SOLANO, A, *Microporous Structure of Activated Carbons*, in THROWER, PA, ed *Chemistry and Physics of Carbon*, New York, Marcel Dekker, Vol. 21, 1-146, 1989

ROSS, RA; FAIRBRIDGE, C; MACCALLUM, JR, *Carbon fibres as supports for transition metal catalysts in hydrocarbon oxidation reactions*, Carbon 23, 209-213, 1985

SHIKADA, T; FUJIMOTO, K; KUNUGI, T; TOMINAGA, H, *Reduction of Nitric Oxide with Ammonia on Vanadium Oxide Catalysts Supported on Homogeneously Precipitated Silica-Titania*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 91-95, 1981

SINGOREDJO, L; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA; MARTÍN-MARTÍNEZ, JM; BOEHM, HP, *Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>*, Carbon 31, 213-222, 1993

SINGOREDJO, L; KORVER, R; KAPTEIJN, F; MOULIJN, J, *Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Appl. Catal. B, 1, 297-316, 1992

SINGOREDJO, L; SLAGT, M; WEES, F; KAPTEIJN, F; MOULIJN, J, *Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon supported copper catalysts*, Catal. Today 7, 157-165, 1990

SOLAR, JM; LEÓN Y LEÓN, CA; OSSEO-ASARE, K; RADOVIC, LR, *On the importance of the electrokinetic properties of carbons for their use as catalyst supports*, Carbon, 28, 369-375, 1990

TENG, S; TU, YT; LAI, YC; LI, CC, *Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon catalysts. The effect of treating carbon with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>*, Carbon, 39, 575-582, 2001

TOEBES, ML; VAN DILLEN, JA; DE JONG, KP, *Synthesis of supported palladium catalysts*, J. Molec. Catal. A. Chem., 173, 75-98, 2001

VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*, Microp. Mesop. Mater., 43, 113-126, 2001

VERGUNST, Th, *Carbon coated monolithic catalysts. Preparation aspects and testing in the three-phase hydrogenation of cinnamaldehyde*, Ph. D. Thesis, University of Delft, 1999

VIAN, A; OCÓN, J, *Elementos de Ingeniería Química. Operaciones Básicas*, Ed. Aguilar, Madrid, 1969

WANG, S; LU, GQ, *Effect of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon*, Carbon, 36, 283-292, 1998

YOSHIKAWA, M; YASUTAKE, A; MOCHIDA, I, *Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by metal oxides supported on active carbon fibers*, Appl. Catal. A.Gen. 173, 239-245, 1998

ZHU, Z; LIU, Z, LIU, S; NIU, H, *A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures*, Appl. Catal. B. Environ. 23, L229-L233, 1999

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H; HU, T; LIU, T; XIE, Y, *NO reduction with NH<sub>3</sub> over an activated carbon-supported copper oxide catalysts at low temperatures*, Appl. Catal. B 26, 25-35, 2000

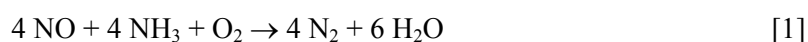


### **III. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES DE ÓXIDO DE MANGANESO EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO A BAJA TEMPERATURA**

#### **III.1 INTRODUCCIÓN**

En los capítulos anteriores se planteó la aplicación de los materiales cerámico-carbono, cuyo proceso de fabricación fue descrito en el Capítulo I, como soporte de catalizadores para la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) con amoníaco a baja temperatura. Para ello se prepararon catalizadores de óxidos de manganeso y vanadio, según el procedimiento descrito en el Capítulo II de esta Tesis. Algunos autores ya han propuesto, con anterioridad a este trabajo, la utilización de óxidos de Mn para llevar a cabo la reacción SCR a baja temperatura (SINGOREDJO y col., 1992; KAPTEIJN y col., 1993; GRZYBEK y col., 1999; YOSHIKAWA y col., 1998; PARK y col., 2001).

Para conocer el comportamiento de los catalizadores desarrollados en condiciones reales de reacción es necesario estudiar la influencia de los distintos gases que participan directamente en el proceso (NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>) en su actividad catalítica. La estequiometría de la reacción en las condiciones SCR típicas es:



En la literatura se encuentran datos de diversos análisis cinéticos de la reacción SCR obtenidos en condiciones cercanas a las reales en cuanto a la composición de los gases reaccionantes y en un amplio intervalo de temperaturas (SINGOREDJO, 1992: 110-150°C; INOMATA y col., 1980: 180-

330°C; TUFANO y TURCO, 1993: 200-350°C). La correlación de los datos cinéticos se efectúa normalmente mediante expresiones empíricas (ecuaciones de tipo potencial) o expresiones obtenidas a partir de un enfoque mecanístico (análisis microcinético). En términos generales podemos decir que la velocidad de conversión de NO en el proceso SCR depende de la temperatura y de las presiones parciales de los reactantes NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>, así como de la presión parcial de vapor de agua, que es un producto de reacción y que está presente en los gases a tratar en las condiciones SCR reales. Sin embargo, aunque se conoce el efecto inhibitorio del agua en la reacción, raramente se incluye en las ecuaciones cinéticas (WILLEY y col., 1985).

Los datos cinéticos pueden ajustarse empíricamente a una ecuación potencial como la siguiente (KAPTEIJN y col., 1993):

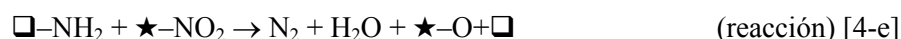
$$r_{\text{NO}} = kP_{\text{NO}}^a P_{\text{NH}_3}^b P_{\text{O}_2}^c \quad [2]$$

En distintos trabajos de revisión bibliográfica llevados a cabo sobre el uso de catalizadores SCR a alta temperatura ( $T > 250^\circ\text{C}$ ) (BOSCH y JANSSEN, 1988; MARANGOZIS, 1992) se indican órdenes aparentes de reacción próximos a cero para el NH<sub>3</sub> y alrededor de 1 para el NO. Para presiones de O<sub>2</sub> superiores a 1 kPa la dependencia respecto a la presión parcial de O<sub>2</sub> puede incluirse dentro de la constante (BOSCH y JANSSEN, 1988), por lo que la ecuación de velocidad de la reacción SCR se simplifica dando lugar a la siguiente expresión:

$$r_{\text{NO}} = kP_{\text{NO}} \quad [3]$$

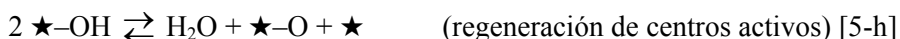
Por otro lado, en condiciones de baja temperatura ( $T < 250^\circ\text{C}$ ), algunos autores como KAPTEIJN y col. (1993, 1994) y SINGOREDJO (1992) obtuvieron órdenes de reacción inferiores a la unidad para el NO. Estos autores utilizaron para sus investigaciones óxidos de Mn (MnO<sub>x</sub>) soportados sobre alúmina y observaron que, en general, la conversión de NO aumentaba con la presión parcial de NO aunque no de forma lineal (KAPTEIJN y col., 1993). También concluyeron que la conversión de NO era independiente de

la presión de  $\text{NH}_3$  a  $150^\circ\text{C}$  aunque observaron una ligera inhibición a  $110^\circ\text{C}$ . La presión de  $\text{O}_2$ , según lo observado por estos autores, tenía una gran influencia en la conversión de  $\text{NO}$ . Para presiones de  $\text{O}_2$  de hasta 10 kPa, su incremento producía un aumento de la conversión de  $\text{NO}$ . SINGOREDJO y col. (1992) observaron que al retirar el oxígeno de la alimentación la reacción se detenía, lo cual indicaba que el  $\text{O}_2$  era fundamental para que se llevara a cabo la reacción, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción (SINGOREDJO, 1992; KAPTEIJN y col., 1993).



donde  $\star$  y  $\square$  son centros activos diferentes. En este mecanismo se asume un proceso de reducción-oxidación en el que el  $\text{O}_2$  juega un papel fundamental ya que es necesario para la adsorción del  $\text{NO}$  y la transformación del  $\text{NH}_3$  adsorbido en el intermedio  $\square\text{-NH}_2$  que es el que reacciona con el  $\text{NO}_2$  adsorbido, regenerándose el centro oxidado  $\star\text{-O}$ . KIJLSTRA y col. (1997, 1999) postularon un mecanismo similar que incluía etapas de desactivación (formación de nitratos) y de reducción de  $\text{NO}$  por mecanismos paralelos de tipo Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinselwood (LH), en las que el papel del  $\text{O}_2$  consistía de nuevo en oxidar los centros activos:





Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en las condiciones de reacción es preciso conocer la influencia que tiene la presencia de otros gases que pueden existir en la mezcla gaseosa, fundamentalmente  $\text{SO}_2$  y vapor de agua. Los gases procedentes de la combustión de carbón contienen pequeñas cantidades de  $\text{SO}_2$  incluso después de la etapa de desulfuración. La presencia de  $\text{SO}_2$  modifica la actividad de los catalizadores de óxidos de Mn soportados. KIJLSTRA y col. (1998) estudiaron el comportamiento de los óxidos de Mn soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$ , observando que se producía una fuerte desactivación para bajas presiones de  $\text{SO}_2$ . Otros autores como ZHU y col. (1999a, 1999b, 2001) realizaron un estudio similar sobre catalizadores de vanadio soportados en carbón activo, observando en este caso un aumento de la actividad catalítica en presencia de  $\text{SO}_2$ .

En los gases de combustión también está presente el vapor de agua como producto de reacción (concentración: 5-25%). En general, la presencia de vapor de agua en el gas produce un incremento de la selectividad de la reacción SCR tal y como observaron KIJLSTRA y col. (1996) y BUSCA y col. (1998). Este aumento en la selectividad va acompañado generalmente de una disminución en la actividad catalítica, siendo este efecto más pronunciado a las temperaturas más bajas. La disminución de la actividad en presencia de vapor de agua se asocia, según ciertos autores, a diversos factores como la adsorción competitiva con el amoníaco y el NO (KIJLSTRA y col., 1996).

En capítulos anteriores se analizó la preparación de catalizadores SCR que pretendían combinar la elevada actividad a baja temperatura de los

óxidos de manganeso como fase activa para la SCR de  $\text{NO}_x$ , con las prestaciones proporcionadas por el soporte cerámico-carbono tales como dispersión, resistencia, permeabilidad, baja caída de presión, etc. El *objetivo* de este capítulo es estudiar la influencia de distintas variables de operación sobre la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de Mn desarrollados y analizar la estabilidad de dichos catalizadores en las condiciones de reacción. Asimismo, se analizará el efecto del  $\text{SO}_2$  y del vapor de agua sobre la actividad catalítica, para conocer la respuesta de los catalizadores en condiciones cercanas a las reales.

## **III.2 PARTE EXPERIMENTAL**

### ***III.2.1 Preparación de los soportes monolíticos cerámico-carbono***

Los soportes cerámico-carbono se prepararon por impregnación de monolitos cerámicos fabricados en cordierita (Corning, Celcor<sup>®</sup>, 200 cpsiceldas/in<sup>2</sup>), con una disolución de resina fenólica líquida de tipo novolac (FERS, de concentración 64% en peso,  $\mu= 103$  cP a 45°C).

El procedimiento empleado para la fabricación de estos materiales se indica detalladamente en el Capítulo I de este trabajo y en el artículo de VALDÉS-SOLÍS y col. (2001a). Básicamente el método comprende la impregnación del monolito cerámico con la disolución polimérica, la eliminación del exceso de disolución por rotación del monolito a alta velocidad, curado en aire a 150°C y carbonización a 700°C (velocidad de calentamiento: 5°C/min) en atmósfera de nitrógeno. Este procedimiento se repitió dos veces con el objetivo de obtener porcentajes de carbono del orden del 14% en peso. Posteriormente, los monolitos carbonizados se sometieron a activación con vapor de agua (700°C, 25% en  $\text{N}_2$ ) hasta un grado de activación del 40%.

### ***III.2.2 Preparación y características del catalizador***

El soporte activado fue oxidado durante 4 h con ácido nítrico concentrado (40% peso, 90°C). Tras lavar el soporte oxidado con agua

desionizada y secarlo a 120°C durante 1 h se llevó a cabo el intercambio con una disolución de NaOH (0.05 M) durante 20 h tras el que se volvió a lavar y secar el soporte cerámico-carbono. El catalizador se preparó por impregnación en el equilibrio del soporte tratado con una disolución de acetato de manganeso (II) (0.068 M). Una vez depositado el manganeso, el catalizador fue lavado con agua desionizada, secado y calcinado a 400°C durante 1 h en N<sub>2</sub> para formar la fase activa de óxido de manganeso.

El contenido medio en Mn de estos catalizadores es del 7.8%, determinado mediante espectrometría de absorción atómica (IL Video 12) según se describe en el Capítulo II.

El procedimiento seguido para la preparación de los catalizadores, así como los resultados de caracterización de los mismos se describen detalladamente en el Capítulo II de esta Tesis y en el artículo de VALDÉS-SOLÍS y col. (2001b).

### ***III.2.3 Medida de la actividad catalítica y selectividad***

Los ensayos de medida de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un horno vertical (Carbolite) empleando para ello reactores de Vycor de 7 mm de diámetro interno. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, tanto en el gas de mezcla como en el de reacción, se midieron en continuo utilizando un analizador de quimiluminiscencia Rosemount Analytical (951A), mientras que las concentraciones en estado estacionario de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O en el gas de reacción se determinaron mediante un cromatógrafo de gases (HP 6890) provisto de una columna Porapak Q. Para preparar la mezcla de gases de reacción se emplearon gases patrones con las siguientes concentraciones: 7360 ppm NH<sub>3</sub> en He; 6620 ppm NO<sub>x</sub> en He (~99.7% NO, resto NO<sub>2</sub>); 19.96% O<sub>2</sub> en He y He (99.995%)

Con el fin de evitar derivaciones de parte del gas de reacción en el reactor, el catalizador monolítico fue molido a tamaños de partícula inferiores a 1 mm. Previamente a la realización de los ensayos de actividad catalítica las muestras se calentaron a 200°C en He durante 20 minutos y se

dejaron enfriar en He hasta la temperatura de reacción deseada. El flujo de gas, temperatura de reacción y las concentraciones estándar empleadas en la mayor parte de las experiencias realizadas fueron respectivamente 300 cm<sup>3</sup>/min STP, 150°C, 700 ppm de NO<sub>x</sub>, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub> y He hasta balance.

En los experimentos llevados a cabo se emplearon muestras de catalizador de aproximadamente 1 g que se corresponden con velocidades espaciales de entre 8000 y 10000 h<sup>-1</sup> referidas al monolito sin moler (velocidad espacial equivalente), y entre 15000 y 22000 h<sup>-1</sup> referidas al monolito molido. Se define la conversión, **X**, como

$$X = 1 - \frac{C_{NO}}{C_{NO}^0} \quad [6]$$

siendo C<sub>NO</sub> la concentración de salida de NO en el estado estacionario y C<sub>NO</sub><sup>0</sup> la concentración de NO en el gas de entrada al reactor.

La actividad catalítica en las experiencias que se describen en este capítulo se evaluó a partir de la constante cinética. Esta se determinó respecto al volumen de catalizador sin moler, asumiendo reactor de tipo pistón y dependencia de primer orden respecto a la presión parcial de NO y de orden cero respecto a la presión de NH<sub>3</sub> (ecuación [3]), k<sub>v</sub>, utilizando la siguiente ecuación:

$$k_v = - \frac{F_{NO}^0}{V P_{NO}^0} \ln(1 - X) \quad [7]$$

donde P<sub>NO</sub><sup>0</sup> es la presión parcial de NO a la entrada, F<sub>NO</sub> el flujo molar de NO y V el volumen del monolito sin moler.

De igual modo se puede definir una constante cinética referida a la masa de Mn, k<sub>m</sub>, y una constante cinética referida a la masa de carbono del monolito, k<sub>c</sub>

$$k_m = - \frac{F_{NO}^0}{w_m P_{NO}^0} \ln(1 - X) [=] \text{mol}/(\text{g}_{Mn} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \quad [8]$$

$$k_c = - \frac{F_{NO}^0}{w_c P_{NO}^0} \ln(1 - X) [=] \text{mol}/(\text{g}_C \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \quad [9]$$

donde  $w_m$  y  $w_c^0$  son la masa de Mn y la masa de carbono, respectivamente.

La velocidad de reacción se calculó ajustando los datos experimentales obtenidos en el reactor integral a la ecuación potencial [2]. De este modo, asumiendo reactor de flujo de pistón en el reactor integral la ecuación de continuidad puede expresarse como:

$$r_{NO}(X_{NO}, P_{NO}, P_{NH_3}, P_{O_2}, T) = \frac{F_{NO}^0 dX}{dw_m} \quad [10]$$

donde  $dw_m$  es la masa de Mn (g) en un elemento diferencial del lecho,  $dX$  es la conversión de NO que se alcanza en el mismo elemento diferencial y  $r_{NO}$  es la velocidad de reacción expresada en unidades de  $\text{mol}_{NO}/(\text{g}_{Mn} \cdot \text{s})$ . En los experimentos llevados a cabo para el estudio cinético se utilizaron condiciones de exceso de  $NH_3$  sobre el NO y consumo despreciable de  $O_2$  al estar este presente en un gran exceso. En estas condiciones, y asumiendo reacción equimolar  $NH_3/NO$  según la ecuación [1], las presiones parciales de los distintos gases se pueden expresar en función de la conversión de NO según las siguientes ecuaciones:

$$P_{NO} = P_{NO}^0 (1 - X) \quad [11]$$

$$P_{NH_3} = (P_{NH_3}^0 - P_{NO}^0) + P_{NO}^0 (1 - X) \quad [12]$$

$$P_{O_2} = P_{O_2}^0 \quad [13]$$

Combinando la ecuación [2] con las ecuaciones [10]-[13] e integrando para todo el lecho se obtiene:



$$\frac{w_m}{F_{NO}^0} = \int_0^X \frac{dX}{k [P_{NO}^0 (1-X)]^a \left[ (P_{NH_3}^0 - P_{NO}^0) + P_{NO}^0 (1-X) \right]^b (P_{O_2}^0)^c} \quad [14]$$

La ecuación [14] fue resuelta numéricamente por medio del programa SOLVER de Microsoft, mediante el ajuste de los datos experimentales de conversión  $X$  obtenidos para las distintas series de concentración de NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> llevadas a cabo a tres temperaturas distintas (125, 150 y 175°C). De este modo se obtuvieron los órdenes aparentes de reacción  $a$ ,  $b$ , y  $c$  para las tres temperaturas, que permitieron determinar los valores de la velocidad de reacción en las condiciones experimentales mediante la ecuación [2]. En el caso de las reacciones llevadas a cabo en ausencia de oxígeno la velocidad de reacción se calculó como las anteriores pero empleando la siguiente ecuación:

$$r_{NO} = k P_{NO}^a \quad [15]$$

La selectividad de la reacción hacia la formación de nitrógeno,  $S$ , así como la velocidad inicial de gasificación,  $R_0$  (g<sub>C</sub>/(g<sub>C</sub>·s)), se evaluaron según las ecuaciones [6] y [7] del Capítulo II.

### ***III.2.4 Medida del efecto del SO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O en la actividad catalítica***

Se estudió la influencia de la presencia de vapor de agua y de SO<sub>2</sub> en el gas de mezcla sobre la actividad catalítica. El efecto del vapor de agua se determinó añadiendo dicho gas a la mezcla reaccionante con una concentración en torno al 2%.

La desactivación por SO<sub>2</sub> se analizó a partir de la comparación de la actividad catalítica del catalizador fresco con la del catalizador previamente tratado con SO<sub>2</sub> durante un cierto tiempo. Este tratamiento se llevó a cabo a 150°C con una corriente de SO<sub>2</sub> (350 ppm) y O<sub>2</sub> (3%), y se efectuó durante tiempos crecientes, evaluando así la variación de la actividad catalítica del catalizador con el tiempo de permanencia en la corriente de SO<sub>2</sub>.

### ***III.2.5 Gasificación del catalizador***

Se realizaron experiencias en termobalanza para evaluar la extensión de la gasificación de los catalizadores en atmósfera oxidante. En estas experiencias se midió la pérdida en peso del catalizador y del soporte durante su tratamiento no isotérmico en una corriente de 3% O<sub>2</sub> (en He). La experiencia se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

### ***III.2.6 Experimentos de desorción térmica programada (TPD) y oxidación de amoníaco***

Se utilizó un espectrómetro de masas (Omnistar 3000, Balzers) en línea con un horno vertical para realizar ensayos de desorción térmica programada (TPD). Se hicieron pasar a través del catalizador distintas mezclas de agua, NH<sub>3</sub> y NO en ausencia y presencia de O<sub>2</sub> a 125 y 175°C, seguido de calentamiento en He con una velocidad de 5°C/min hasta 400°C (TPD) manteniendo durante una hora esta temperatura. La descripción del método empleado para el análisis de los datos y los fragmentos empleados, así como su asignación a los diferentes gases se describirán detalladamente en el capítulo correspondiente al estudio del mecanismo de reacción (Capítulo V). Se empleó el mismo equipamiento para llevar a cabo experimentos de oxidación de NH<sub>3</sub> con O<sub>2</sub> (800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>, He hasta balance) sobre el catalizador. En estos experimentos se aumentó la temperatura de 100 hasta 300°C a una velocidad de 1°C/min, y se analizó la composición en NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> de los gases de salida.

## **III.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***III.3.1 Estabilidad del soporte en condiciones oxidantes***

Las condiciones prácticas de utilización del catalizador están limitadas por la estabilidad del soporte carbonoso en las condiciones de reacción y en concreto por su estabilidad frente al oxígeno. Con el objetivo

de analizar la estabilidad del soporte y del catalizador frente al oxígeno se llevaron a cabo las experiencias específicas descritas en el apartado III.2.5.

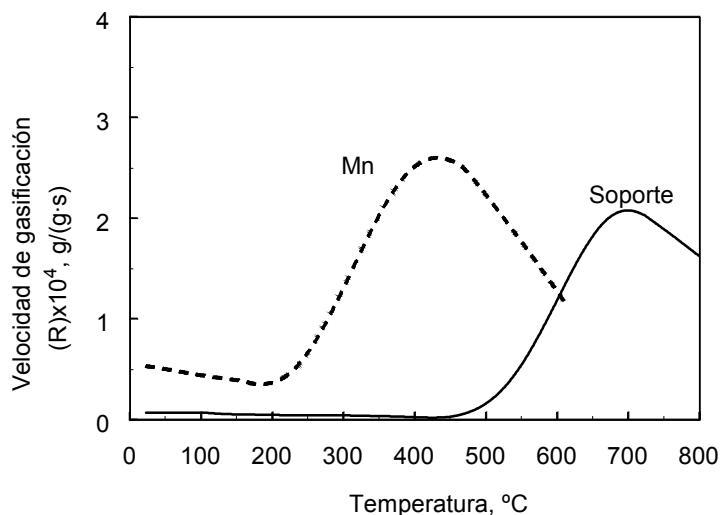


Figura III.1 Modificación de la velocidad de gasificación del catalizador (7.5% Mn) y del soporte con la temperatura (Gas reactivo: 3% O<sub>2</sub> en He, velocidad de calentamiento: 5°C/min)

La modificación con la temperatura de la velocidad de gasificación frente al O<sub>2</sub>, tanto del soporte como del catalizador, se representa en la Figura III.1. Se observa que el soporte cerámico-carbono sin impregnar comienza a gasificarse a una temperatura en torno a 400°C. STEGENGA y col. (1992) realizaron experimentos de oxidación sobre un carbón activado Norit con un 5% de O<sub>2</sub> en Ar observando un comportamiento similar ya que la gasificación del carbón Norit se produce a partir de 500°C, y la reactividad máxima se alcanza para 700°C, al igual que con los materiales cerámico-carbono descritos en este trabajo. La presencia de manganeso produce una disminución notable de la temperatura de iniciación del proceso de gasificación, ocurriendo este de forma significativa a partir de 200°C. Este comportamiento se debe a que la presencia de manganeso cataliza la reacción de gasificación del carbono.

En la Figura III.2 se muestran las velocidades de gasificación de los catalizadores en condiciones de reacción SCR a distintas temperaturas y

presiones de O<sub>2</sub>. Se observa que al aumentar la temperatura de reacción la velocidad de gasificación del soporte experimenta un acusado aumento (Fig. III.2a). Este aumento puede ajustarse a una ecuación exponencial de tipo Arrhenius como la siguiente:

$$R = R_0 e^{-E/RT} \quad [16]$$

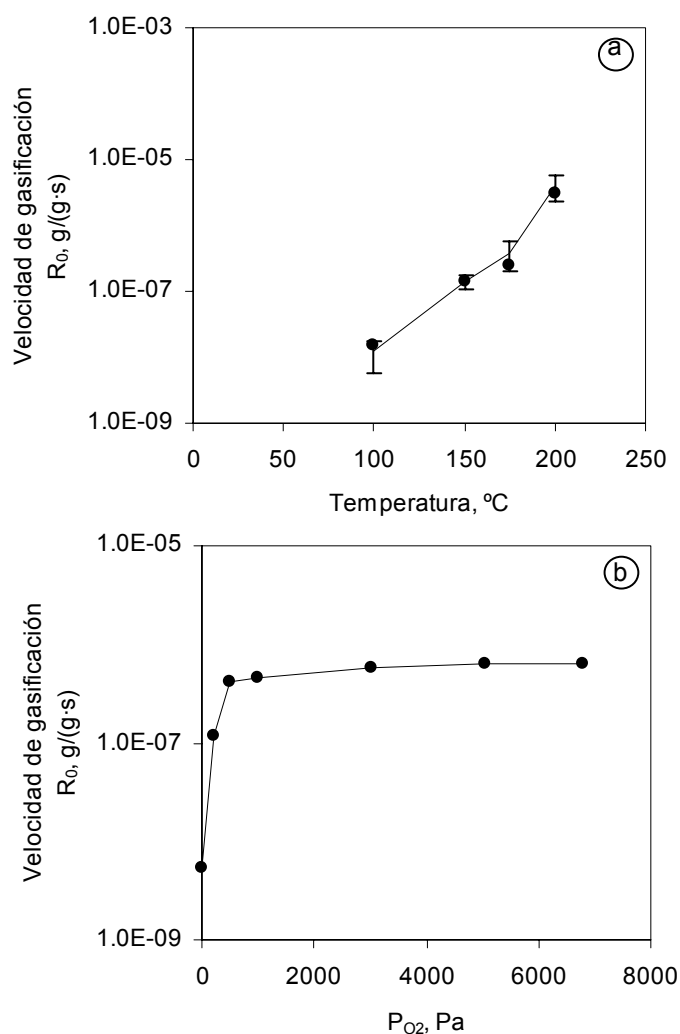


Figura III.2 Modificación de la velocidad de gasificación del catalizador en condiciones SCR para distintas temperaturas de reacción (a) y en función de la presión parcial de oxígeno a 175°C (b) (velocidad espacial equivalente: ~9000 h<sup>-1</sup>)

El valor de E obtenido por ajuste a la ecuación [16] es de 80 kJ/mol. Este valor es muy inferior al obtenido por SMITH (1978) para combustión no catalizada de materiales carbonosos bajo control químico (179 kJ/mol), lo que proporciona una clara idea del efecto catalítico del Mn en la gasificación del soporte. La velocidad de gasificación del soporte también aumenta notablemente con la presión de oxígeno (Fig. III.2b). Esta variación es muy acusada para presiones de O<sub>2</sub> inferiores a 1000 Pa, lo cual se debe a la competencia entre el consumo de O<sub>2</sub> por la reacción SCR y la reacción de gasificación. Para presiones de O<sub>2</sub> mayores de 500 Pa, la dependencia de la gasificación con la presión de oxígeno se puede expresar por la siguiente relación:

$$R = 1.50 \times 10^{-7} P_{O_2}^{0.158} \quad [17]$$

A partir de los resultados anteriores resulta obvio que los catalizadores desarrollados tienen limitada su utilización a temperaturas inferiores a 200°C. Así, a partir de las velocidades de gasificación obtenidas y representadas en la Figura III.2a, el uso continuo del catalizador, a una temperatura de 200°C y en condiciones de SCR (3% O<sub>2</sub>) provocaría que alrededor del 50% del carbono del soporte resultase gasificado en aproximadamente 46 horas.

### ***III.3.2 Velocidad de reacción y selectividad***

En este apartado se pretende estudiar cómo afectan las condiciones de operación (temperatura y presiones parciales de NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>) a la velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores de óxidos de Mn desarrollados previamente.

Las experiencias llevadas a cabo en reactor integral permiten comparar los valores de actividad catalítica y selectividad de la reacción obtenidas en distintas condiciones de temperatura y presión parcial de los distintos gases de reacción. El efecto de la composición de los gases sobre la velocidad de reacción suele estudiarse mediante una expresión de tipo potencial como la descrita por la ecuación [2].

Tabla III.1 Valores de los coeficientes obtenidos mediante ajuste a la ecuación potencial [2] de los resultados experimentales. También se incluyen los valores encontrados por otros autores

Zona	Referencia	T (°C)	a	b	c	Tipo de reactor
Baja temperatura	Este trabajo	125	0.08	0	0.13	Integral
		150	0.27	0	0.09	
		175	0.32	0.08	0.18	
	KAPTEIJN, 1993	115	0.40	0	0.47	Integral
		125	0.39	0	0.47	
		150	0.44	0	0.33	
KIJLSTRA, 1996	150	0.79	-0.04	0.51	Integral	
Alta temperatura	MARANGOZIS, 1992	175-400	1	0	0.05-0.50	Ambos

Por medio del ajuste de los datos experimentales, según el procedimiento descrito en el apartado III.2.3, se obtuvieron los valores de los exponentes  $a$ ,  $b$  y  $c$  recogidos en la Tabla III.1. A partir de estos valores fue posible obtener una conversión calculada  $X_{\text{calc}}$ . En la Figura III.3 se muestran los valores reales de conversión y los calculados con la ecuación [2] mediante los exponentes indicados en la Tabla III.1. Se puede observar que existe un alto grado de coincidencia entre ambos valores, ya que el error máximo  $(|(X_{\text{calc}}-X)|/X) \times 100$  obtenido es inferior al 12%, y el 94% de los valores presentan un error inferior al 6%, homogéneamente distribuido.

En la Tabla III.1 también se recogen los órdenes de reacción para distintos catalizadores de Mn (catalizadores de baja temperatura) y V o Fe (catalizadores de alta temperatura) procedentes de ajustes a ecuaciones de tipo potencial, que han sido tomados de la literatura (KAPTEIJN y col., 1993; KIJLSTRA y col., 1996; MARANGOZIS, 1992). Los catalizadores de alta temperatura presentan una dependencia lineal respecto a la presión parcial de  $\text{NO}_x$  e independencia respecto a la de  $\text{NH}_3$ . Estas relaciones son coherentes con un mecanismo en el que el  $\text{NH}_3$  participa en la reacción desde un estado adsorbido y el  $\text{NO}$  reacciona desde la fase gas con el  $\text{NH}_3$  adsorbido (mecanismo ER). La independencia de la velocidad de reacción respecto a la presión de  $\text{NH}_3$  se observa también en los catalizadores de Mn empleados

para la SCR a baja temperatura, lo cual sugiere que, como era de esperar, el amoníaco se encuentra adsorbido también en estas condiciones y que la reacción de adsorción de  $\text{NH}_3$  es muy rápida, sin que existan centros de adsorción de  $\text{NH}_3$  desocupados.

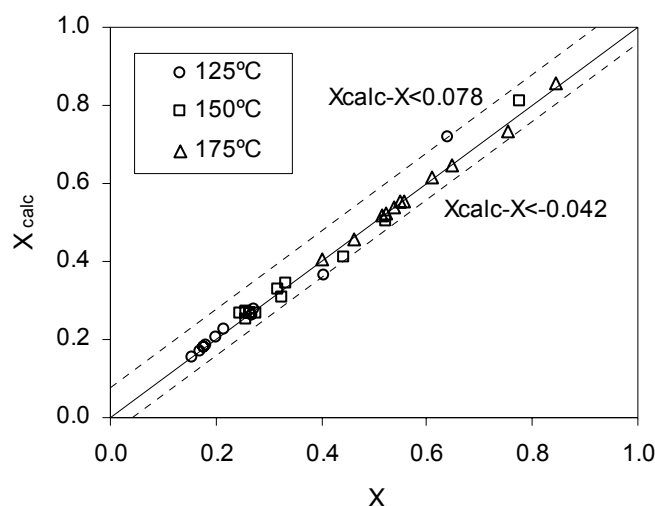


Figura III.3 Relación entre la conversión experimental y la conversión calculada utilizando un ajuste potencial (ecuación [2]) y los exponentes recogidos en la Tabla III.1

Con respecto al efecto de la presión parcial de  $\text{O}_2$  se observa una alta dispersión de valores, entre 0.05 y 0.51, tanto para los catalizadores de alta como de baja temperatura. Existe un acuerdo casi unánime (INOMATA y col., 1980; BUSCA y col., 1998; KAPTEIJN y col., 1993; KIJLSTRA y col., 1997) en que el oxígeno interviene en la reacción principalmente para restaurar de forma cíclica el estado de oxidación de la fase activa (mecanismo redox).

En el caso de los catalizadores de Mn analizados para la SCR a baja temperatura (KAPTEIJN y col., 1993), el orden aparente de reacción respecto al  $\text{NO}$ ,  $a$ , está comprendido entre 0.39 y 0.44 y el orden aparente de reacción  $c$  respecto al  $\text{O}_2$  toma valores comprendidos entre 0.33 y 0.47. Los valores obtenidos en este trabajo discrepan de estos resultados. Los valores obtenidos para  $a$  aumentan con la temperatura de reacción, siendo en todo caso inferiores a los obtenidos por KAPTEIJN y col. (1993). En el caso del  $\text{O}_2$

los valores obtenidos de  $c$  son bastante más bajos que los valores de la literatura. Por último, según los resultados obtenidos en este trabajo, se puede considerar que la conversión de NO es independiente de la presión parcial de  $\text{NH}_3$  ya que el coeficiente de ajuste obtenido es muy bajo ( $b < 0.08$ ).

Aunque en capítulos posteriores se tratará de analizar de forma más específica el mecanismo de reacción por el que tiene lugar la SCR, resulta oportuno realizar aquí un pequeño comentario sobre los distintos mecanismos de reacción a baja temperatura propuestos. En general, se acepta que la reacción SCR comienza con una etapa de adsorción de  $\text{NH}_3$  en centros ácidos, ya sean de tipo Lewis o Brønsted (INOMATA y col., 1980; KAPTEIJN y col., 1994). El equilibrio de adsorción de  $\text{NH}_3$  está muy desplazado hacia la derecha y como resultado el orden de reacción con respecto al amoníaco, determinado en estudios cinéticos, es cero para la mayoría de los catalizadores SCR. Sin embargo, existen criterios dispares sobre si el mecanismo contempla la reacción del NO en fase gas con el  $\text{NH}_3$  adsorbido y la subsiguiente descomposición en  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (mecanismo de tipo Eley-Rideal, ER), o por el contrario empieza con la adsorción de NO en sitios adyacentes al  $\text{NH}_3$  adsorbido, seguido por reacción de ambas especies hacia un estado activado transitorio y descomposición en los productos de reacción (mecanismo Langmuir-Hinselwood, LH). KIJLSTRA y col. (1997) concluyen que el mecanismo de reacción sobre catalizadores  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  sigue una situación intermedia entre los mecanismos anteriores por lo que sugieren que ambos son operativos a baja temperatura, aunque consideran que la reacción tiene lugar principalmente por el mecanismo ER. Por otro lado, KAPTEIJN y col (1993) consideran que el mecanismo principal es de tipo LH y que se puede aplicar tanto a baja como a alta temperatura cuando se utilizan catalizadores de  $\text{MnO}_x/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que para catalizadores  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (KAPTEIJN y col., 1994) extraen las mismas conclusiones que KIJLSTRA y col. (1997).

Como se comentó anteriormente, el análisis del mecanismo de reacción se llevará a cabo en un capítulo posterior mediante experimentos



combinados de desorción térmica programada y espectroscopía de infrarrojos. En este punto es oportuno adelantar una de las conclusiones de dicho estudio, cual es que, con los catalizadores de Mn desarrollados en este trabajo, el NO no reacciona desde un estado adsorbido, sino desde la fase gas (mecanismo ER). El orden aparente de reacción encontrado, que en todo caso es inferior a 1 (0.08-0.32) puede ser explicado por un efecto de desactivación que se origina a partir de reacciones indeseadas del NO adsorbido. Estas reacciones pierden importancia al aumentar la temperatura, lo cual explica el aumento del valor de  $a$  con la temperatura.

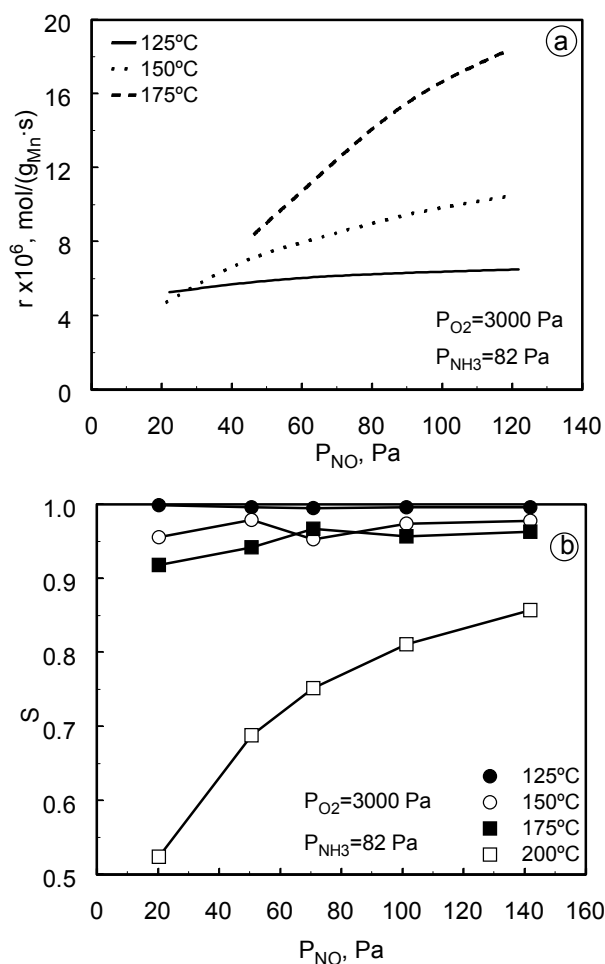


Figura III.4 Variación de la velocidad de reacción (a) y la selectividad (b) con la presión de NO a distintas temperaturas de reacción (velocidad espacial equivalente:  $\sim 9000$  h<sup>-1</sup>)

En la Figura III.4 se representa la variación de la velocidad de reacción (calculada mediante la ecuación potencial [2] y los exponentes de la Tabla III.1) y de la selectividad en función de la presión parcial de NO. En la Figura III.4a se muestra la variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de NO para distintas temperaturas. Los experimentos se realizaron variando la presión de NO entre 21 y 142 Pa. Se observa que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura y la presión parcial de NO en el gas de mezcla, aunque no lo hace de forma lineal. Este comportamiento se corresponde con un orden aparente de reacción, respecto a la presión parcial de NO, inferior a la unidad (0.08-0.32).

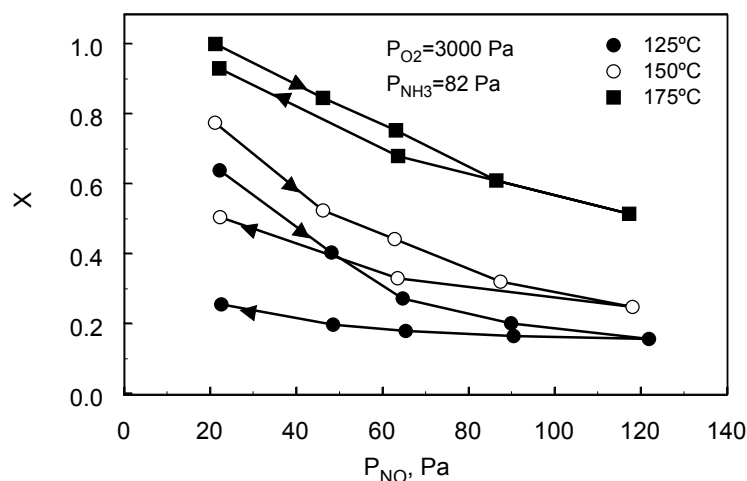
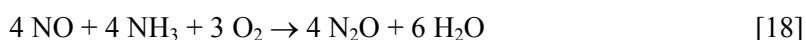


Figura III.5 Variación de la conversión con la presión parcial de NO

En el mecanismo que se postulará en un capítulo posterior se propone la formación de nitratos en presencia de oxígeno en fase gas como la etapa de desactivación responsable de la disminución del orden aparente de reacción. Este efecto ha sido descrito por KIJLSTRA y col. (1997) en relación con catalizadores de óxido de manganeso soportados en alúmina. El efecto de desactivación del NO se observa claramente en la Figura III.5, donde se representa la evolución de la conversión de NO durante la reacción SCR a distintas temperaturas en secuencias en las que primero se aumenta la presión de NO y posteriormente se disminuye. Se observa cómo las conversiones en el segundo tramo (presiones decrecientes) son inferiores a

las del primero (presiones crecientes), siendo las diferencias mucho más notables a medida que disminuye la temperatura. Este resultado evidencia que la desactivación aumenta con la presión parcial de NO y disminuye con la temperatura.

La variación de la selectividad con la presión parcial de NO y la temperatura se muestra en la Figura III.4b. Se observa una disminución de la selectividad con la temperatura, manteniéndose por encima de 0.9 para temperaturas inferiores a 175°C, mientras que a 200°C la selectividad es inferior. A esta temperatura se observa además un importante aumento de la selectividad con la presión de NO. Este hecho puede deberse a que la oxidación del exceso de NH<sub>3</sub> presente en la mezcla de lugar a N<sub>2</sub>O. Sin embargo, según SINGOREDJO (1992), para catalizadores de óxidos de Mn soportados en alúmina, la oxidación de NH<sub>3</sub> contribuye a la formación de N<sub>2</sub>O a temperaturas superiores a 275°C, mientras que a temperaturas entre 175 y 275°C la formación de N<sub>2</sub>O tiene lugar mediante la reacción:



Para comprobar este extremo se llevaron a cabo experimentos no isotérmicos de oxidación de NH<sub>3</sub> con O<sub>2</sub> en ausencia de NO sobre el catalizador desarrollado. En estos experimentos se aumentó la temperatura desde 100°C hasta 300°C, a una velocidad de 1°C/min. En estas condiciones, la oxidación de NH<sub>3</sub> puede producirse por alguna de las siguientes reacciones (BUSCA y col., 1998):



o bien, si se forma paralelamente NO, vía reacción [18].

La Figura III.6 ofrece las curvas de variación de la concentración de los distintos gases en función de la temperaturas de reacción durante el experimento de oxidación de NH<sub>3</sub>. Como se observa, las tres reacciones

anteriores participan en el proceso de oxidación en mayor o menor medida. Sin embargo, se aprecia que el producto principal es  $N_2$  en todo el rango de temperatura. La formación no isotérmica de NO se produce hasta  $\sim 300^\circ\text{C}$ , en cantidades que representan entre el 2 y el 3% del amoníaco introducido. A partir de  $\sim 250^\circ\text{C}$  la formación de  $N_2O$  es evidente en condiciones no isotérmicas, mientras que el NO formado comienza a desaparecer, posiblemente por reducción mediante la reacción [18].

En condiciones isotérmicas el panorama es muy similar en cuanto a la formación de NO y  $N_2$  durante experimentos de oxidación de  $NH_3$ , aunque varía ligeramente en lo referente a la producción de  $N_2O$ .

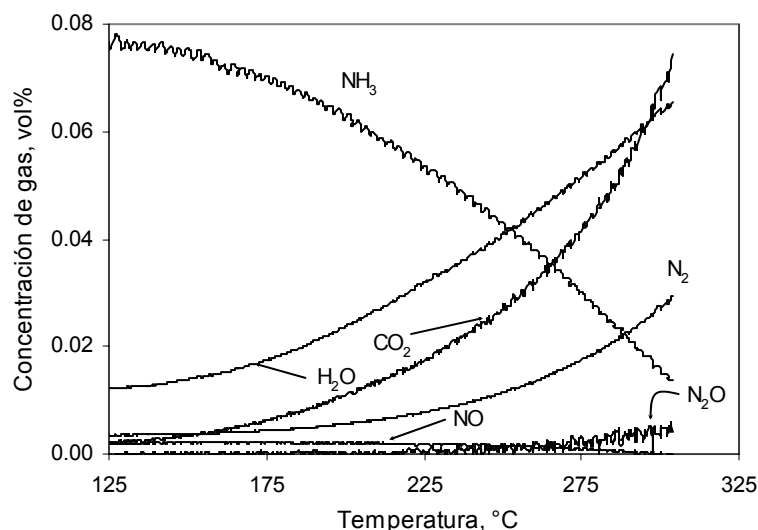


Figura III.6 Evolución de la oxidación de  $NH_3$  con la temperatura de reacción

La Tabla III.2 ofrece valores de formación de  $N_2O$  expresados en términos absolutos (ppm), en base a la cantidad de Mn ( $\text{mol}_{N_2O}/(\text{mol}_{Mn} \text{ s})$ ) y en términos de selectividad (en condiciones SCR) tras 60 min de reacción en atmósfera de  $NH_3+O_2$  o SCR ( $NH_3+NO+O_2$ ). Se puede observar que tanto a  $125^\circ\text{C}$  como a  $175^\circ\text{C}$  la extensión de la formación de  $N_2O$  está muy restringida, aunque el aumento de la concentración de este gas con la temperatura es evidente. Además, en condiciones SCR la cantidad de  $N_2O$  formada es ligeramente superior a la obtenida en los experimentos de

oxidación de amoníaco. Este hecho indica que a  $T < 200^\circ\text{C}$  tanto la reacción [20] como la reacción [18] contribuyen a la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  aunque sus velocidades en dicho rango de temperaturas son insignificantes.

Tabla III.2 Formación de  $\text{N}_2\text{O}$  tras ~60 min de reacción en atmósfera de  $\text{NH}_3+\text{O}_2$  o  $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$

Atmósfera	T (°C)	Formación de $\text{N}_2\text{O}$		
		ppm	$\text{mol}_{\text{N}_2\text{O}}/(\text{mol}_{\text{Mn}} \text{s})$	S
$\text{NH}_3+\text{O}_2$ <sup>(a)</sup>	125	7	$5.4 \times 10^{-6}$	-
	175	19	$14.4 \times 10^{-6}$	-
$\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$ <sup>(b)</sup>	125	14	$13.7 \times 10^{-6}$	0.97
	175	36	$45.6 \times 10^{-6}$	0.94

<sup>(a)</sup> 800 ppm  $\text{NH}_3$ , 3%  $\text{O}_2$  (He hasta balance)

<sup>(b)</sup> 800 ppm  $\text{NH}_3$ , 700 ppm  $\text{NO}$ , 3%  $\text{O}_2$  (He hasta balance)

F=150  $\text{cm}^3/\text{min}$

El efecto que la presión de amoníaco tiene sobre la velocidad de reacción se estudió en el rango de presiones de amoníaco entre 81 y 162 Pa, concentraciones por encima de la estequiométrica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.7, en la que se observa que la velocidad de reacción apenas se modifica con la presión de  $\text{NH}_3$  en el rango de temperaturas entre  $125^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ .

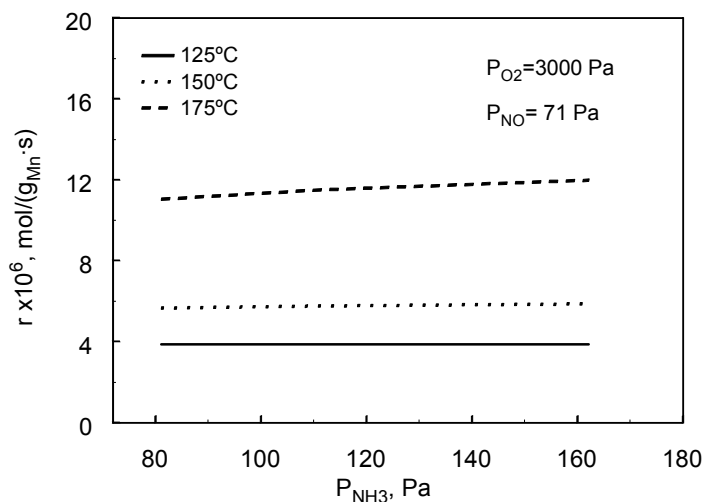


Figura III.7 Variación de la velocidad de reacción de  $\text{NO}$  con la presión de amoníaco a distintas temperaturas (velocidad espacial equivalente:  $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ ).

Este comportamiento ha sido descrito en la literatura (KAMATA y col., 1999; SINGOREDJO y col., 1992, 1993) y se debe a que el equilibrio de adsorción de  $\text{NH}_3$  está muy desplazado hacia la derecha (BUSCA y col., 1998). A  $175^\circ\text{C}$  se observa un ligero aumento en la velocidad de reacción con el aumento de la presión de amoníaco. A esta temperatura la adsorción de  $\text{NH}_3$  está ligeramente menos favorecida, por lo que existe una mayor influencia de la presión de  $\text{NH}_3$  sobre la velocidad de reacción que se traduce en un aumento del coeficiente  $b$  de la ecuación [2] (Tabla III.1). La selectividad no se ve modificada por la presión de amoníaco y permanece en cualquier caso por encima de  $\sim 95\%$  en todo el rango de temperatura estudiado.

La presencia de  $\text{O}_2$  produce un notable incremento de la velocidad de reacción de los catalizadores si bien la reacción de desnitrificación tiene lugar incluso en ausencia de oxígeno. En la Figura III.8 se representa la velocidad de reacción del catalizador de óxido de Mn a  $150^\circ\text{C}$  en presencia y ausencia de  $\text{O}_2$  en función de la presión parcial de NO. En ambas series se observa la misma tendencia, un aumento no lineal de la reactividad catalítica al aumentar la presión parcial de NO.

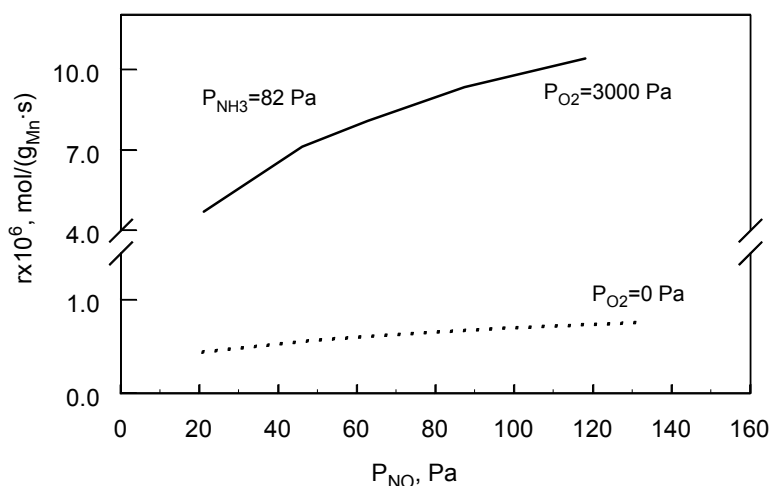
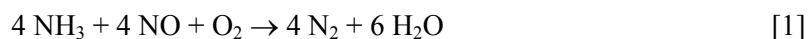


Figura III.8 Variación de la velocidad de reacción con la presión de NO en presencia y ausencia de  $\text{O}_2$  (T:  $150^\circ\text{C}$ , velocidad espacial equivalente:  $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )

La velocidad de reacción para  $P_{O_2}=0$  es un orden de magnitud inferior a la correspondiente en presencia de  $O_2$ . Aún así, los valores de velocidad de reacción en ausencia de  $O_2$  son todavía bastante elevados, hecho que no ha sido descrito por otros autores para temperaturas tan bajas. El mecanismo de reacción en ausencia de  $O_2$  descrito por BUSCA y col. (1998) combina la reducción directa y la reacción SCR expresadas según las siguientes reacciones.



que globalmente dan lugar a



Esto quiere decir que el  $O_2$  necesario para mantener el ciclo redox es aportado por el propio NO. Experimentos realizados en el reactor conectado al espectrómetro de masas mostraron que al retirar el  $O_2$  de la corriente de mezcla  $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2$  prosiguió la formación de  $\text{H}_2\text{O}$ , lo cual implica que, al menos parcialmente, se estaba produciendo la reacción [23].

En la Figura III.9 se muestra la modificación de la velocidad de reacción y la selectividad con la presión de  $O_2$  en la reacción SCR a distintas temperaturas. En la Fig. III.9a se observa que a presión baja de oxígeno un ligero aumento en la misma produce un aumento considerable de la velocidad de reacción, mientras que para presiones más elevadas solo se produce un ligero incremento. El comportamiento señalado coincide con el observado por otros autores (SINGOREDJO y col., 1992, KAPTEIJN y col., 1993) aunque, como se comentó anteriormente, estos autores consideran que no se produce reacción en ausencia de  $O_2$ . Los dos hábitos de la curva pueden ser explicados por diversas hipótesis, como son: a) el  $O_2$  participa en dos procesos con efectos opuestos en la velocidad de reacción, siendo el efecto positivo el de oxidar los centros activos reducidos durante el proceso redox (INOMATA y col., 1980; KAPTEIJN y col., 1993) o b) la reacción de

oxidación de los centros reducidos es el paso controlante del proceso SCR hasta  $P_{O_2} \cong 1000$  Pa. A partir de este valor de la presión de  $O_2$  otras etapas del proceso toman el control, ya que su velocidad se hace más lenta en comparación con la de la reacción de oxidación. Los datos disponibles hasta ahora no permiten concluir si alguna de estas dos opciones es la opción correcta.

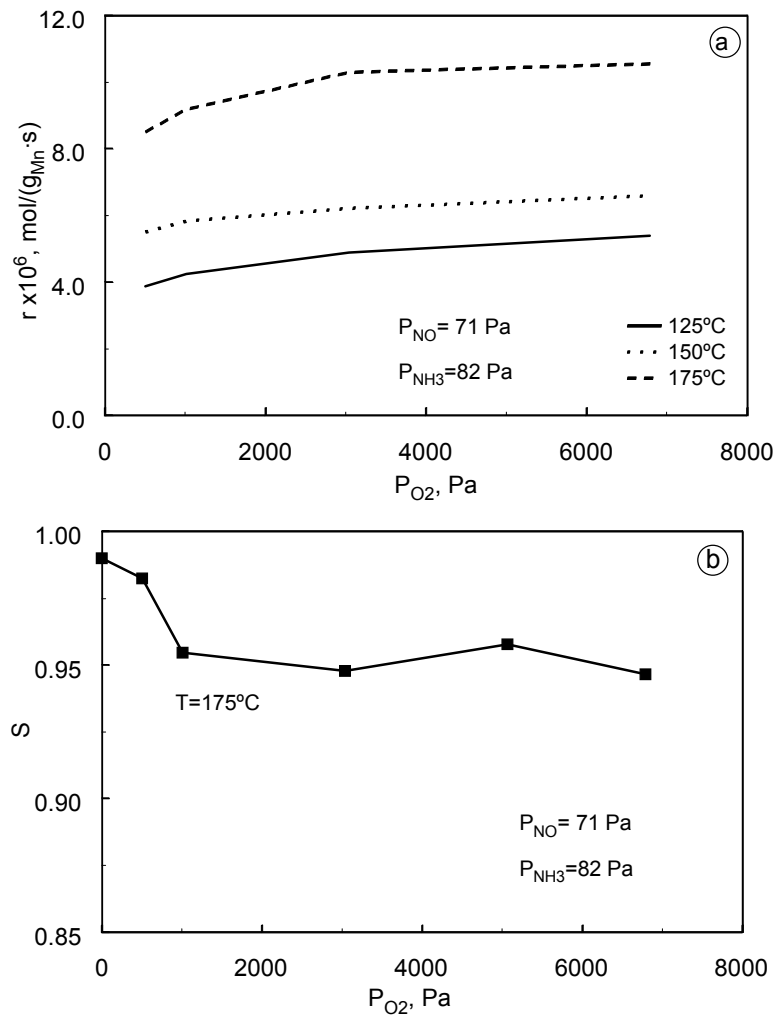


Figura III.9 Variación de la velocidad de reacción (a) y la selectividad (b) con la presión de oxígeno a distintas temperaturas (velocidad espacial equivalente:  $\sim 9000$  h<sup>-1</sup>)



La selectividad de la reacción a 175°C no se ve sustancialmente modificada por la presión de oxígeno en la mezcla para  $P_{O_2} > 1000$  Pa, manteniéndose en valores superiores a ~95% como se observa en la Fig. III.9b. Para presiones inferiores se observa una cierta disminución de la selectividad con la presión de  $O_2$  que podría deberse al aumento de la velocidad de las reacciones [18] y/o [20] con la presión de oxígeno.

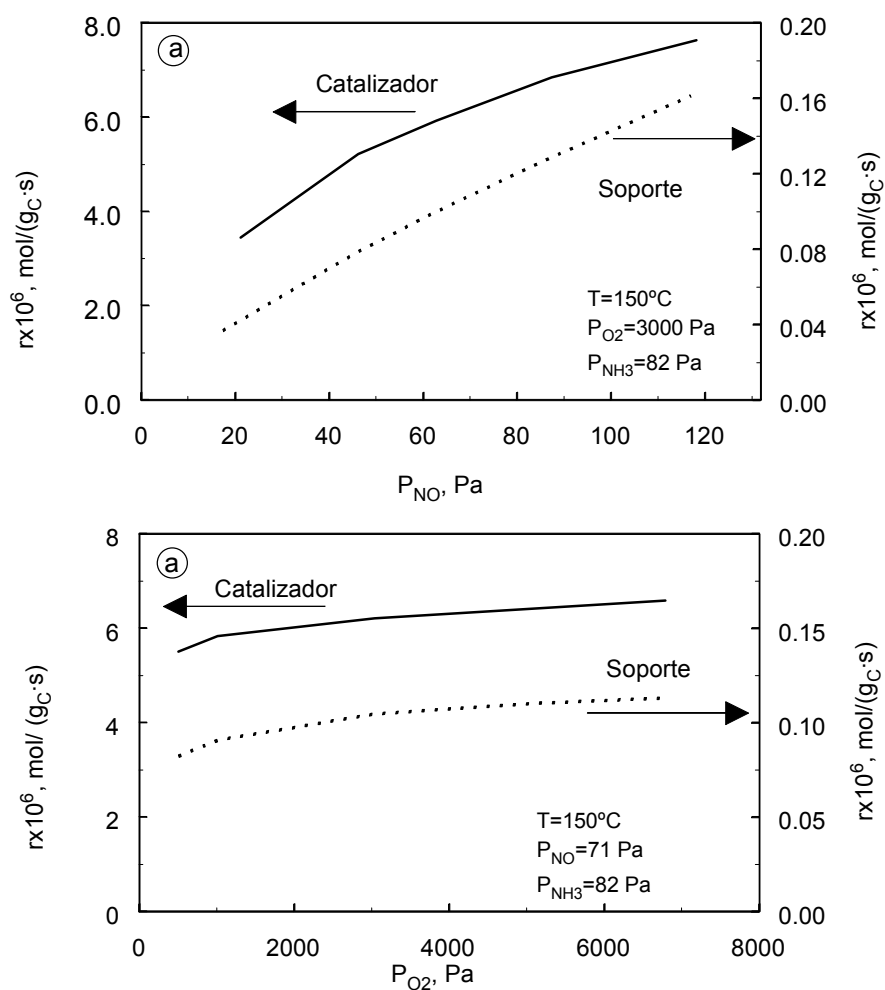


Figura III.10 Comparación de la velocidad de reacción obtenida con soportes cerámico-carbono y catalizadores de Mn, en función de la presión de NO (a) y la presión de  $O_2$  (b) ( $T= 150^\circ\text{C}$ , velocidad espacial equivalente:  $\sim 9000 \text{ h}^{-1}$ )

En la Figura III.10 se compara la velocidad de reacción obtenida para el soporte cerámico-carbono activado y oxidado con las correspondientes a los catalizadores preparados. Desde un punto de vista cualitativo se observa que la variación de la velocidad de reacción con las presiones de NO y O<sub>2</sub> es similar para ambos materiales. La velocidad de reacción de los catalizadores es casi un orden de magnitud superior a la del soporte. En la Figura III.10a se representa la variación de la velocidad de reacción con la presión de NO. Se observa que la influencia de la presión de NO es mayor para el soporte ( $a = 0.77$ ) que para el catalizador ( $a = 0.27$ ), lo cual sugiere que el efecto inhibitor del NO en presencia de O<sub>2</sub> que tiene lugar en los catalizadores de Mn no se produce en el soporte. En el caso del soporte, un orden de reacción inferior a la unidad indica que a estas temperaturas la reacción está gobernada parcialmente por la fisisorción de NO (MUÑIZ, 1997; MUÑIZ y col., 1999; 2000).

En la Figura III.10b se representa la variación de la velocidad de reacción para el soporte y para el catalizador con la presión de oxígeno. Se observa que ambos materiales presentan un aumento significativo en la velocidad de reacción a bajas presiones de O<sub>2</sub> (<500 Pa) siendo dicho aumento mucho menos pronunciado para presiones más elevadas. Diversos estudios llevados a cabo sobre fibras de carbono (MUÑIZ y col., 1999) o carbones activos (RITCHER, 1990) concluyen que la presencia de O<sub>2</sub> es necesaria para que se produzca la adsorción de NO en la superficie del carbón o la fibra y que la reacción tiene lugar por adsorción de NO<sub>2</sub>.

Se evaluó el efecto de la temperatura de reacción sobre la velocidad de reacción de un monolito cerámico carbono no impregnado (20% activación) y del catalizador de manganeso (40% activación, oxidado con HNO<sub>3</sub> 4 h, pre-intercambiado con NaOH, 20 h) en condiciones de reacción diferenciales ( $X < 0.1$ ). Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura III.11a. Como se puede observar, soporte y catalizador muestran tendencias opuestas. Para los materiales no impregnados  $k_v$  disminuye al aumentar la temperatura hasta  $\sim 200^\circ\text{C}$ , para después aumentar, mientras que

para los materiales impregnados aumenta con la temperatura como corresponde a un proceso activado.

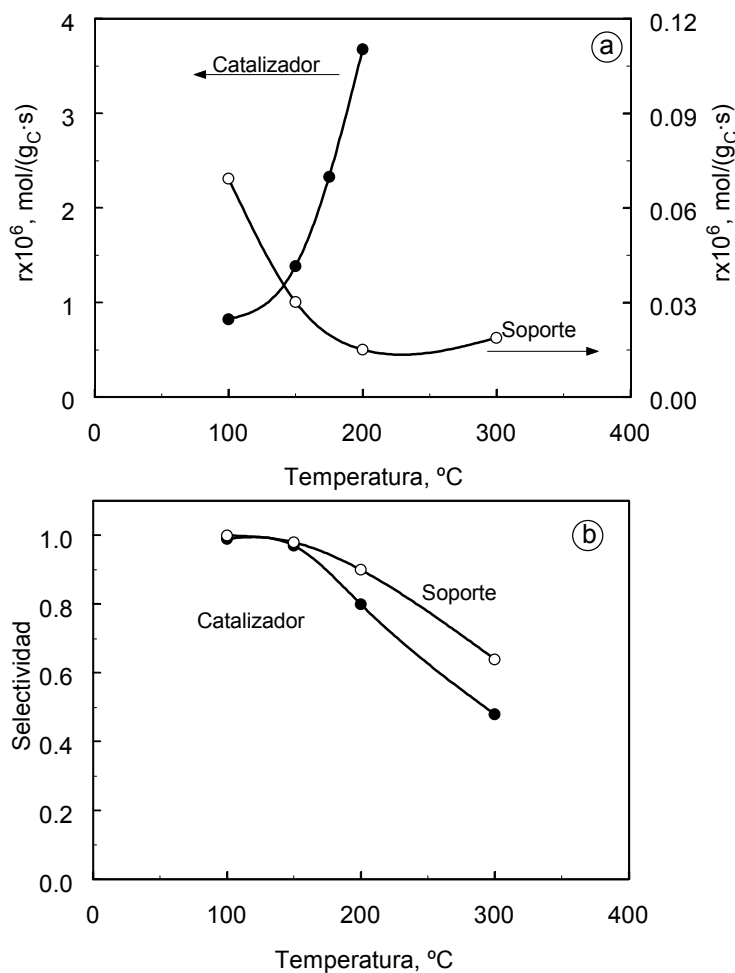


Figura III.11 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción (a) y la selectividad (b) de soportes cerámico-carbono activados y catalizadores de Mn

El mecanismo de conversión de NO para materiales no impregnados a bajas temperaturas ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) incluye adsorción física de NO en la superficie de carbono (SINGOREDJO y col., 1993), especialmente sobre centros de carácter básico (MUÑIZ y col., 1999). El aumento de la temperatura provoca una disminución en la adsorción física y como consecuencia una reducción de la actividad catalítica. A temperaturas

superiores a 200°C, el NO empieza a ser quimisorbido en la superficie carbonosa, lo cual produce un pequeño incremento en la eliminación de NO, que se hace más patente a temperaturas superiores a 300°C (MUÑIZ y col., 1999) aunque la gasificación del carbono aumenta de forma paralela.

La adición del óxido metálico produce un importante aumento en la actividad catalítica, que mejora con la temperatura, como corresponde a un proceso activado. A partir de estos resultados se obtuvieron valores de energías de activación aparentes para los procesos catalizados por carbono y por Mn. Para el soporte se obtuvo una energía de activación de -23 kJ/mol ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) mientras que para el catalizador de Mn esta fue de 33 kJ/mol. La variación de la selectividad de la reacción con la temperatura de reacción se determinó en condiciones de reactor integral, y los resultados se muestran en la Figura III.11b, en la que se observa una disminución de la selectividad para ambos materiales, disminución que es algo más pronunciada en el caso del catalizador, y que puede ser explicada en ambos casos por la ocurrencia de las reacciones [18] y [20] a  $T > 175^\circ\text{C}$ .

Con el fin de confrontar las características de los catalizadores preparados en este trabajo con las de aquellos indicados en la literatura se llevó a cabo una comparación de sus actividades catalíticas. Para ello se asumió un orden de reacción 0 con respecto a la presión parcial de  $\text{NH}_3$  y 1 respecto a la de NO (BOSCH y JANSSEN, 1988). De los valores del coeficiente  $a$  mostrados en la Tabla III.1 se deduce que el orden de reacción del NO es inferior a 1, no obstante, como todos los estudios han sido realizados en condiciones similares, este convenio no es más que una forma de homogeneizar los valores. Considerando que el reactor integral se comporta como un reactor ideal de flujo de pistón se puede utilizar la constante de reacción, referida tanto a la masa de Mn ( $k_m$  ecuación [9]) como a la masa de carbono ( $k_c$ , ecuación [10]). En la Tabla III.3 se comparan los datos de actividad catalítica, representada por las constantes cinéticas  $k_m$  y  $k_c$ , de diferentes catalizadores de Mn descritos en la literatura con los obtenidos en este trabajo.

Todos los catalizadores indicados en la Tabla III.3 están soportados sobre diferentes materiales carbonosos. Se observa que a 150°C los catalizadores de Mn preparados en este trabajo presentan una mayor actividad que la correspondiente a los catalizadores de Mn/C descritos por otros autores. Por otro lado, los valores de  $k_c$  a 125°C son ligeramente inferiores a los estimados a partir de los valores de conversión obtenidos por SINGOREDJO y col. (1992) aunque la actividad catalítica por masa de metal  $k_m$  es muy superior en el catalizador monolítico desarrollado en este trabajo.

Tabla III.3 Comparación entre los valores de la constante cinética calculada para catalizadores de manganeso en distintas condiciones experimentales y los preparados para este trabajo

$T$ (°C)	$P_{NO}$ , Pa	$P_{O_2}$ , Pa	$k_c \times 10^9$	$k_m \times 10^9$	Precursor	Soporte	Referencia
127	51	2000	17.0 <sup>a</sup>	110 <sup>a</sup>	MnN	CA	SINGOREDJO (1992)
<b>125</b>	<b>51</b>	<b>3000</b>	<b>14.6</b>	<b>194</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
150	21	10500	3.1	31	MnN	FCA	YOSHIKAWA (1998)
<b>150</b>	<b>21</b>	<b>3000</b>	<b>42.0</b>	<b>561</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
140	81	3000	11.6 <sup>a</sup>	431 <sup>a</sup>	MnN	CA	GRZYBEK (1999)
151	71	3000	11.6	299	MnA	FCA	MARBÁN (2001)
<b>150</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>16.2</b>	<b>217</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>

<sup>a</sup> Estos valores han de observarse con cautela porque han sido calculados a partir de valores de conversión cercanos a la unidad.

CA: carbón activo FCA: fibras de carbón activo CC: monolito cerámico-carbono

MnN:  $Mn(NO_3)_2$  MnA:  $Mn(OOCCH_3)_2$

$k_m$  [=]  $mol \cdot g_{Mn}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$   $k_c$  [=]  $mol \cdot g_C^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$

En la Tabla III.4 se comparan las constantes cinéticas  $k_c$  y  $k_m$  de los catalizadores desarrollados en este trabajo y los catalizadores basados en otros metales soportados sobre materiales carbonosos y descritos por otros autores para la SCR de NO a baja temperatura. Los valores de las constantes de los catalizadores aquí desarrollados son superiores a los obtenidos con otros catalizadores de óxidos de vanadio (ZHU y col, 1999a), hierro (PASEL y col., 1998; GRZYBEK y col., 1992) o cobre (SINGOREDJO y col., 1990; ZHU y col., 2000).

Tabla III.4 Comparación entre los valores de la constante cinética calculada para catalizadores de diversos metales en distintas condiciones experimentales y los preparados para este trabajo

$T$ (°C)	$P_{NO}$ , Pa	$P_{O_2}$ , Pa	$k_c \times 10^9$	$k_m \times 10^9$	Precursor	Soporte	Referencia
144	55	2000	17.2 <sup>a</sup>	82 <sup>a</sup>	CuN	CA	SINGOREDJO (1990)
150	51	15000	5.6	112	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	CA	ZHU (1999a)
150	51	3300	6.0 <sup>a</sup>	119	CuN	CA	ZHU (2000)
<b>150</b>	<b>51</b>	<b>3000</b>	<b>20.9</b>	<b>279</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
140	81	3000	5.8 <sup>a</sup>	58 <sup>a</sup>	FeN	CA	PASEL (1998)
<b>150</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>16.2</b>	<b>217</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
180	91	1000	1.6 <sup>a</sup>	168	FeN	CA	GRZYBEK (1992)
<b>175</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>34.8</b>	<b>464</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
200	91	1000	2.2	220 <sup>a</sup>	FeN	CA	GRZYBEK (1992)
<b>200</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>67.5</b>	<b>901</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>

<sup>a</sup> Conversiones próximas a 1

CuN: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>      MnA: Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>      FeN: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

CC: monolito cerámico-carbono      CA: carbón activo

$k_c$  [=] mol/(g·s·Pa)

$k_m$  [=] mol/(g·s·Pa)

### III.3.3 Efecto del SO<sub>2</sub> en la actividad catalítica

En las condiciones reales de trabajo del catalizador en una planta de combustión de carbón, pueden existir pequeñas concentraciones de SO<sub>2</sub> en los gases de reacción incluso después de haberse llevado a cabo una etapa de desulfuración. Por esta razón resulta interesante analizar el comportamiento de los catalizadores preparados en presencia de SO<sub>2</sub>. Para evaluar dicho comportamiento se midió la actividad catalítica del catalizador fresco en condiciones estándar (700 ppm NO, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 150°C); posteriormente se trató el catalizador en una corriente de SO<sub>2</sub> durante un cierto tiempo (350 ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 150°C) y a continuación se volvió a medir su actividad catalítica. Esta experiencia se realizó varias veces hasta alcanzar una actividad catalítica constante. Los resultados de estas experiencias se indican en la Figura III.12. En ella se representa la variación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con el tiempo de permanencia en la corriente de SO<sub>2</sub>. Se observa que se produce una rápida desactivación de los catalizadores al ser sometidos a tratamiento con SO<sub>2</sub>, disminuyendo la

conversión a un 75% del valor inicial después de 10 minutos de tratamiento con  $\text{SO}_2$ . Al aumentar el tiempo de permanencia del catalizador en la corriente con  $\text{SO}_2$ , la velocidad de desactivación disminuyó, y así tras 70 minutos la conversión obtenida fue el 25% de la conversión inicial.

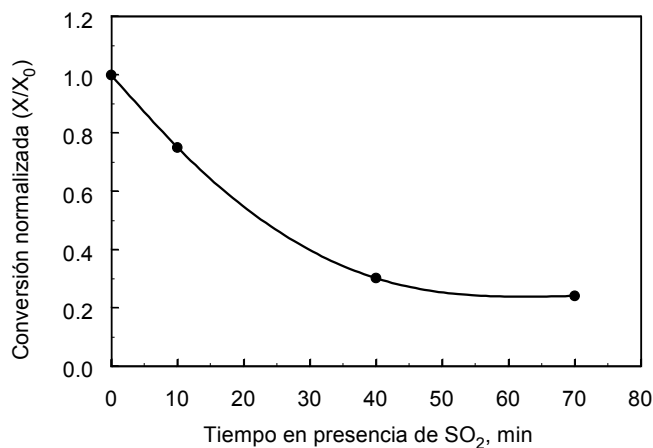


Figura III.12 Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con el tiempo de permanencia del catalizador en una corriente de  $\text{SO}_2$  (350 ppm  $\text{SO}_2$ , 3%  $\text{O}_2$ , 150°C). Actividad catalítica medida a 150°C. ( $X_0 = 0.74$ )

La desactivación que sufre el catalizador al permanecer en una atmósfera con  $\text{SO}_2$  está relacionada con la formación de sulfatos de manganeso en la superficie del catalizador (KIJLSTRA y col., 1998). Se analizaron los materiales desactivados mediante la técnica SEM-EDX, detectándose la presencia de azufre en el catalizador, asociado siempre a zonas portadoras de manganeso.

Se realizó un estudio termodinámico de las posibles reacciones implicadas en la desactivación utilizando el programa HSC Chemistry (BALE y ERIKSSON, 1990). Se observó que, a 150°C, la formación termodinámica de sulfato de manganeso (II) estaba muy favorecida termodinámicamente para los óxidos estudiados ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$ ) con constantes termodinámicas de formación superiores a  $10^{20}$  en todos los casos. Todos estos datos llevan a la conclusión de que la desactivación producida por el azufre se debe a la formación de  $\text{MnSO}_4$ .

Estos resultados indican que para obtener el mejor partido del catalizador es conveniente usarlo en procesos cuyas corrientes de salida estén libres de  $\text{SO}_2$ . Entre estos se puede destacar la combustión de gas licuado de petróleo (LPG) o gas natural licuado (LNG), la producción de ácido adípico o la fabricación de ácido nítrico.

### III.3.4 Influencia de la presencia de vapor de agua en la actividad catalítica

El vapor de agua está presente en el gas de reacción ya que se produce durante la combustión del combustible orgánico. Así, los gases resultantes de la combustión de carbón tienen contenidos en vapor de agua en el rango 5%-25%. Para estudiar cómo afecta la presencia de vapor de agua a la actividad de los catalizadores se realizaron experimentos con la mezcla gaseosa de reacción a la que se añadió un contenido en vapor de agua en torno al 2% por medio de un burbujeador. Se analizó el efecto del vapor de agua sobre la actividad catalítica en el rango de temperaturas 125°C-175°C.

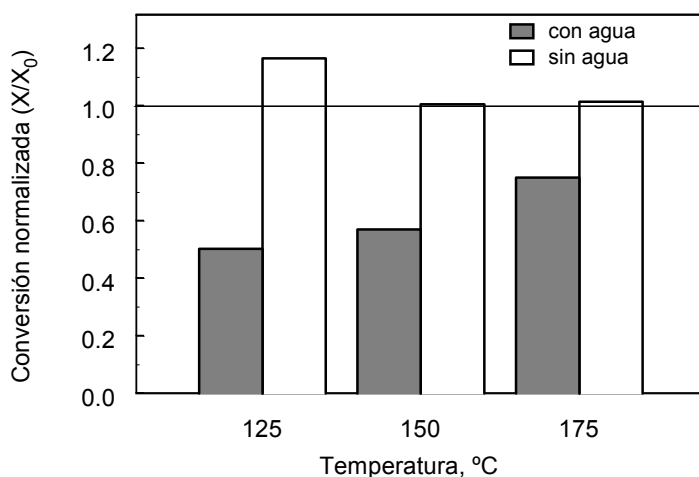


Figura III.13 Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con la presencia de vapor de agua (~2%) en la mezcla de reacción

La secuencia experimental consistió en el análisis de la actividad catalítica con: a) los gases libres de agua; b) añadiendo agua a la corriente



gaseosa y c) retirando finalmente el agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III.13, en la que cada columna indica la relación entre la actividad catalítica alcanzada en cada una de las dos últimas etapas respecto a la conversión inicial (etapa a)). Se observa que la presencia de agua en la mezcla de reacción disminuye la actividad catalítica y que la pérdida relativa de actividad es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de reacción. A pesar de la disminución en la conversión al pasar la mezcla con vapor de agua, se observa que si se retira el agua se recupera la conversión inicial e incluso se mejora ligeramente ( $T=125^{\circ}\text{C}$ ). Esto demuestra que el efecto inhibitor del  $\text{H}_2\text{O}$  es reversible y que por ello no modifica las características del catalizador. Este hecho difiere de los resultados obtenidos por KIJSLTRA y col. (1996) que observaron un cierto grado de desactivación irreversible al hacer pasar una mezcla con vapor de agua sobre catalizadores de Mn soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estos autores atribuyeron este hecho a la formación de hidroxilos superficiales e hidrólisis de enlaces Al-O-Mn que favorecían la sinterización de la fase  $\text{MnO}_x$ . Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican por lo tanto que el catalizador desarrollado posee una ventaja adicional derivada de la utilización del soporte carbonoso.

La cantidad de agua adsorbida depende de la temperatura de reacción. Se realizaron ensayos de adsorción de vapor de agua a distintas temperaturas en termobalanza tanto para el soporte oxidado como para el catalizador. Los resultados se muestran en la Figura III.14, en la que se observa que el catalizador de manganeso adsorbe más cantidad de agua que el soporte a las temperaturas de trabajo (superiores a  $100^{\circ}\text{C}$ ), mientras que a temperatura ambiente el soporte oxidado presenta una mayor capacidad adsorbente. El hecho de que el catalizador adsorba más agua que el soporte a temperaturas elevadas hace pensar que ésta ocupa también los centros activos de manganeso, lo cual sugiere una competencia potencial con la adsorción de  $\text{NH}_3$  y/o  $\text{NO}$  durante el proceso SCR.

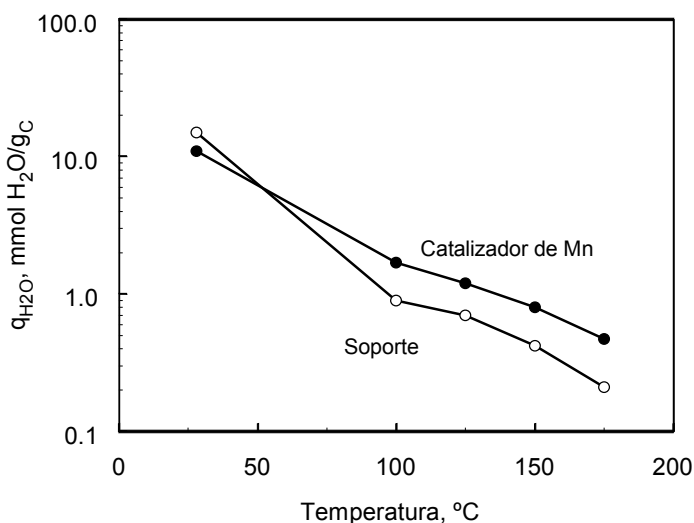


Figura III.14 Agua adsorbida por el catalizador de Mn y el soporte cerámico-carbono a distintas temperaturas (% H<sub>2</sub>O en la corriente ~2%)

Para analizar dicha competencia se llevaron a cabo ensayos de adsorción de agua seguidos de TPD en distintas condiciones. Estos ensayos han sido descritos en el apartado III.2.6. Se efectuaron experiencias a 125°C y 175°C, en presencia de NO y O<sub>2</sub> así como en presencia de NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>.

En la Figura III.15 se muestra la cantidad de NO desorbido, corregida en base a la masa de carbono del catalizador, tras la adsorción a 125°C y 175°C de una mezcla de NO y O<sub>2</sub> en ausencia y presencia de agua. A 125°C, la presencia de H<sub>2</sub>O produce una importante disminución de la cantidad de NO adsorbida (Fig. III.15a), disminución que también se observa a 175°C (Fig. III.15b) aunque en este caso la cantidad total de agua adsorbida es muy inferior. Esto permite suponer que la adsorción de agua bien se produce en los mismos centros activos en los que se adsorbe el NO en presencia de O<sub>2</sub>, o perjudica de algún modo la formación de compuestos superficiales estables de NO. En el Capítulo V se tratarán estos hechos en mayor profundidad.

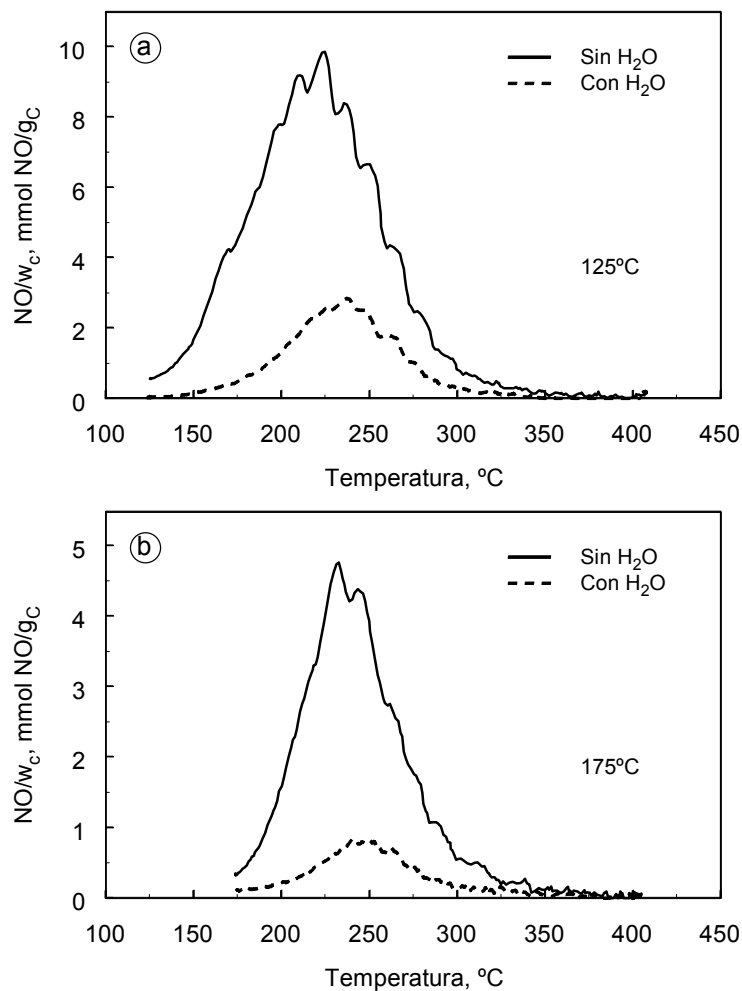


Figura III.15 Experimentos TPD efectuados tras la adsorción de NO y O<sub>2</sub> en presencia y ausencia de H<sub>2</sub>O y posterior desorción física (en He) a la temperatura de trabajo. (a) Desorción de NO tras adsorción a 125°C; (b) Desorción de NO tras adsorción a 175°C

En la Figura III.16 se representa la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido tras la adsorción de NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> en presencia y ausencia de agua, a 125°C y 175°C. La presencia de H<sub>2</sub>O disminuye también la adsorción de NH<sub>3</sub> tanto a 125°C (Fig. III.16a) como a 175°C (Fig. III.16b). Esto lleva a la conclusión de que el H<sub>2</sub>O también compite con el NH<sub>3</sub> por los centros de adsorción de este.

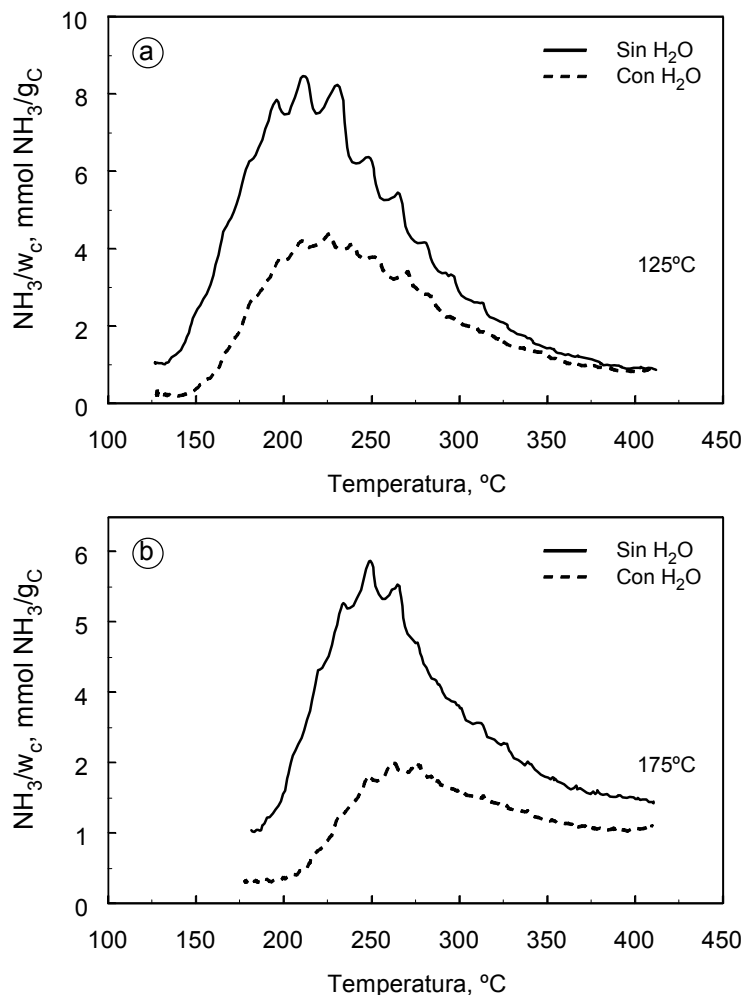


Figura III.16 Experiencias TPD efectuadas tras la adsorción de NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> en ausencia y presencia de H<sub>2</sub>O (a) Desorción de NH<sub>3</sub> tras adsorción a 125°C; (b) Desorción de NH<sub>3</sub> tras adsorción a 175°C

Los experimentos realizados en el masas y la termobalanza ofrecen resultados complementarios. La adsorción de agua se produce de forma preferente en los centros activos de Mn, disminuyendo la adsorción de NH<sub>3</sub> y NO. La adsorción de NH<sub>3</sub> es un paso fundamental del mecanismo de reacción por lo que la adsorción de agua produce una inhibición de la reacción SCR según los experimentos descritos anteriormente y recogidos en la Fig. III.13. Como se verá en el capítulo correspondiente, la quimisorción

de NO en los centros activos perjudica la reacción SCR. En este sentido, la adsorción de H<sub>2</sub>O podría producir una limpieza de parte del NO quimisorbido en la superficie del catalizador, lo cual posiblemente provoca la sobre-recuperación de la actividad catalítica al retirar el agua de la corriente gaseosa (Fig. III.13).

### III.4 CONCLUSIONES

Se ha analizado la influencia de diferentes variables sobre la actividad catalítica y la selectividad de catalizadores de Mn soportados sobre monolitos cerámico-carbono activados. De este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El catalizador estudiado presenta una elevada actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva de NO a baja temperatura, superior a la de otros catalizadores de Mn y de otros metales (V, Fe, Cu) soportados sobre materiales carbonosos.
- Las presiones de NO y O<sub>2</sub> influyen notablemente sobre la actividad catalítica. En ambos casos se produce un incremento de la velocidad de reacción al aumentar la presión parcial de los gases. Se ha comprobado que la variación de la presión de NH<sub>3</sub> no modifica de forma sustancial la actividad catalítica del catalizador. En presencia de O<sub>2</sub> se produce quimisorción de NO sobre el catalizador que da lugar a la desactivación parcial del mismo.
- La selectividad del catalizador desarrollado con respecto a la reacción SCR es elevada. A temperaturas inferiores a 175°C se mantiene por encima del 90%. A temperaturas superiores se produce una disminución importante de esta selectividad. La disminución de la selectividad se produce principalmente por la formación de N<sub>2</sub>O vía oxidación directa de NH<sub>3</sub> y reacción entre NO y NH<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub>.
- La oxidación de NH<sub>3</sub> a temperaturas comprendidas entre 125 y 300°C produce principalmente N<sub>2</sub>.

- En ausencia de O<sub>2</sub> también se produce reacción entre el NO y el NH<sub>3</sub>. En este caso, el oxígeno necesario para que la reacción tenga lugar es aportado por el propio NO.
- La adición del óxido de manganeso al soporte cerámico-carbono produce un importante aumento de la actividad catalítica, que aumenta con la temperatura de reacción, al contrario de lo que ocurre con el soporte cerámico-carbono. La presencia de Mn cataliza además la reacción de gasificación del carbono, por lo que la utilización de estos catalizadores está limitada a temperaturas inferiores a 200°C.
- El SO<sub>2</sub> produce desactivación del catalizador, con pérdidas del 75% de la conversión debido a la formación de especies sulfatadas de Mn.
- El catalizador de manganeso presenta una mayor capacidad de adsorción de agua que el soporte cerámico-carbono, lo que se asocia a la adsorción en centros activos de Mn. La presencia de vapor de agua produce una disminución de la cantidad de NO y NH<sub>3</sub> adsorbida. El efecto inhibitor del vapor de agua se debe principalmente a la adsorción competitiva con el NH<sub>3</sub>.

### III.5 BIBLIOGRAFÍA

BALE, CW; ERIKSSON, G, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 29, 105, 1990

BOSCH, H; JANSSEN, FJIG, *Catalytic reduction of Nitrogen Oxides*, Catal. Today, 2, 369-532, 1988

BUSCA, G; LIETTI, L; RAMIS, G; BERTI, F, *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review*, Appl. Catal. B. Environ. 18, 1-36, 1998

GRZYBEK, T; PAPP, H, *Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on Fe<sup>3+</sup>-promoted active carbon*, Appl. Catal. B Environ. 1, 271-283, 1992

GRZYBEK, T; PASEL, J; PAPP, H, *Supported manganese catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia*, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 341-348, 1999

INOMATA, M; MIYAMOTO, A; MURAKAMI, Y, *Mechanism of the Reaction of NO and NH<sub>3</sub> on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition*, J. Catal. 62, 140-148, 1980

KAMATA, H; TAKAHASHI, K; ODENBRAND, CUI, *Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(WO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> Commercial SCR Catalyst*, J. Catal. 185 106-113, 1999

KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; DEKKER, NJJ; MOULIJN, JA, *Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 445-452, 1993

KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; VAN DRIEL, M; ANDREINI, A; MOULIJN, JA; RAMIS, G; BUSCA, G, *Alumina supported Manganese Oxide Catalysts. II Surface Characterization and Adsorption of Ammonia and Nitric Oxide*, J. Catal. 150, 105-116, 1994

KASAOKA, S; SASAOKA, E; IWASAKI, H, *Vanadium Oxides (V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>) Catalysts for Dry-Type and Simultaneous Removal of Sulfur Oxides and Nitrogen Oxides with Ammonia at Low Temperature*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1226-1232, 1989

KIJLSTRA, WS; DAAMEN, JCML; VAN DE GRAAF, JM; VAN DER LINDEN, B; POELS, EK; BLIEK, A, *Inhibiting and deactivating effects of water on the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B Environ. 7, 337-357, 1996

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I. Adsorption and desorption of the single reaction components*, J. Catal., 171, 208-218, 1997a

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Reactivity of adsorbed NH<sub>3</sub> and NO complexes*, J. Catal., 171, 219-230, 1997b

KIJLSTRA, WS; BIERVLIET, M; POELS, ED; BLIEK, A, *Deactivation by SO<sub>2</sub> of MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures*, Appl. Catal. B Environ. 16, 327-337, 1998

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at low temperature*, Catal. Today, 50, 133-140, 1999

MARANGOZIS, J, *Comparison and Analysis of Intrinsic Kinetics and Effectiveness Factors for the Catalytic Reduction of NO with Ammonia in the Presence of Oxygen*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 987-994, 1992

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides. Part II. Effect of procedures for impregnation and active phase formation*, Appl. Catal. B Environ. 34 (1) 55-71, 2001

MUÑIZ, J, *Retención de SO<sub>2</sub> y reducción catalítica selectiva de NO a baja temperatura mediante fibras de carbono activadas*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1997

MUÑIZ, J; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide-based fibres*, Appl. Catal. B. Environ., 23, 25-35, 1999

MUÑIZ, J; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres*, Appl. Catal. B. Environ., 27, 27-36, 2000

PARK, TS; JEONG, SK; HONG, SH, HONG, SC, *Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH<sub>3</sub> over Natural Manganese Ore at Low Temperature*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 4491-4495, 2001

PASEL, J; KAßNER, P; MONTANARI, B; GAZZANO, M; VACCARI, A; MAKOWSKI, W; LOJEWSKI, T; DZIEMBAJ, R; PAPP, H, *Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B Environ. 1, 199-213, 1998



- RICHTER, E, *Carbon catalysts for pollution control*, Catal. Today, 7, 93-112, 1990
- SINGOREDJO, L, *Low Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of nitric oxide with ammonia*, Tesis Doctoral, Universidad de Amsterdam, 1992
- SINGOREDJO, L; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA; MARTÍN-MARTÍNEZ, JM; BOEHM, HP, *Modified Activated carbons for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub>*, Carbon 31, 213-222, 1993
- SINGOREDJO, L; KORVER, R; KAPTEIJN, F; MOULIJN, J, *Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Appl. Catal. B Environ. 1, 297-316, 1992
- SINGOREDJO, L; SLAGT, M; WEES, F; KAPTEIJN, F; MOULIJN, J, *Selective Catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon supported copper catalysts*, Catal. Today 7, 157-165, 1990
- SMITH, IW, *The intrinsic reactivity of carbons to oxygen*, Fuel, 57, 409-414, 1978
- STEGENGA, S; VAN WAVEREN, M; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, JA, *Stability of Carbon-supported Catalysts in an oxidizing environment*, Carbon 30, 577-585, 1992
- TUFANO, V; TURCO, M, *Kinetic modelling of nitric oxide reduction over a high-surface area V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst*, Appl. Catal. B. Environ., 2, 9-26, 1993
- VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*, Microp. Mesop. Mat. 43, 113-126, 2001a
- VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Carbon-Ceramic Cellular Monolith-supported Manganese Oxides*, Catalysis Today 69, 259-264, 2001b
- WILLEY, RJ; ELRIDGE, JW; KITTRELL, JR, *Mechanistic model of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 226-, 1985

YOSHIKAWA, M; YASUTAKE, A; MOCHIDA, I, *Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by metal oxides supported on active carbon fibers*, Appl. Catal. A.Gen. 173, 239-245, 1998

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H, *A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures*, Appl. Catal. B Environ. 23, L229-L233, 1999a

ZHU, Z; LIU, Z; NIU, H; LIU, S, *Promoting Effect of SO<sub>2</sub> on Activated Carbon-Supported Vanadia Catalyst for NO Reduction by NH<sub>3</sub> at Low Temperatures*, J. Catal. 187, 245-248, 1999b

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H; HU, T; LIU, T; XIE, Y, *NO reduction with NH<sub>3</sub> over an activated carbon-supported copper oxide catalysts at low temperatures*, Appl. Catal. B 26, 25-35, 2000

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H, *Catalytic NO reduction with ammonia at low temperatures on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalysts: effect of metal oxides addition and SO<sub>2</sub>*, Appl. Catal. B. Environ., 30, 267-276, 2001

## **IV. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO A BAJA TEMPERATURA MEDIANTE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO SOPORTADOS SOBRE MONOLITOS CELULARES CERÁMICO-CARBONO**

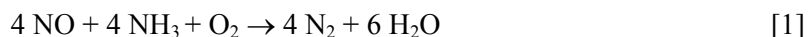
### **IV.1 INTRODUCCIÓN**

Los materiales cerámico-carbono, cuyo proceso de fabricación se describe en el Capítulo I, han sido utilizados como soporte de catalizadores de manganeso y vanadio, preparados según el procedimiento descrito en el Capítulo II de esta Tesis. Estos catalizadores resultan interesantes para su utilización en procesos de reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) con amoníaco a baja temperatura.

En los Capítulos II y III de esta Tesis se señaló el interés de desarrollar catalizadores para la SCR de  $\text{NO}_x$  que sean eficaces a temperaturas inferiores a  $250^\circ\text{C}$ . A tal efecto, en la literatura se describen catalizadores de óxidos de manganeso (SINGOREDJO y col., 1992; KAPTEIJN y col., 1993; YOSHIKAWA y col., 1998; GRZYBEK y col., 1999; PARK y col., 2001; MARBÁN y FUERTES, 2001; VALDÉS-SOLÍS y col., 2001b), catalizadores de fibras de carbono o carbones activos (SINGOREDJO y col., 1993; MARTÍN-MARTÍNEZ y col., 1994; MUÑIZ y col., 1999, 2000; TENG y col., 1999) y catalizadores de otros óxidos de metales como níquel (CHEN y col., 1990), hierro (GRZYBEK y PAPP, 1992; YOSHIKAWA y col., 1998; PASEL y col., 1998), cobalto (YOSHIKAWA y col., 1998), cromo (CURRY-HYDE y BAIKER, 1990; PASEL y col., 1998), cobre (SINGOREDJO y col., 1990; PASEL y col., 1998; ZHU y col., 2000a) y vanadio (INOMATA y col., 1980; KASAOKA y col., 1989; TUFANO y TURCO, 1993; KAMATA y col., 1999; ZHU y col., 1999).

El pentóxido de divanadio está considerado como uno de los mejores catalizadores para la SCR de NO con  $\text{NH}_3$  debido a su alta actividad y

selectividad así como a su elevada resistencia al envenenamiento por óxidos de azufre (BOSCH y JANSSEN, 1988; BUSCA y col., 1998; PÂRVULESCU y col., 1998; FORZATTI, 2001). En los catalizadores para la reducción catalítica selectiva la reacción global del proceso es:



En la literatura se encuentran datos de diversos análisis cinéticos de la reacción SCR referidos a catalizadores de vanadio, tanto soportados en  $\text{TiO}_2$  como sin soportar, obtenidos en condiciones cercanas a las reales, en cuanto a la composición de los gases reaccionantes y en un amplio intervalo de temperaturas (KAMATA y col., 1999:  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$  240-280°C; INOMATA y col., 1980:  $\text{V}_2\text{O}_5$  180-330°C;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  TUFANO y TURCO, 1993: 200-350°C). La correlación de los datos cinéticos se efectúa normalmente mediante expresiones empíricas (ecuaciones de tipo potencial) o expresiones obtenidas a partir de un enfoque mecanístico (análisis microcinético). En cualquier caso, la velocidad de conversión de NO en el proceso SCR depende de la temperatura y de las presiones parciales de los reactantes NO,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ , así como de la presión parcial de vapor de agua, que es un producto de reacción y que está presente en los gases a tratar en las condiciones SCR reales. Sin embargo, aunque se conoce el efecto inhibitorio del agua en la reacción, raramente se incluye en las investigaciones cinéticas (WILLEY y col., 1985).

Los datos cinéticos expresados en forma de velocidad de reacción pueden ajustarse empíricamente a una ecuación potencial como la siguiente (KAPTEIJN y col., 1993):

$$r_{\text{NO}} = k P_{\text{NO}}^a P_{\text{NH}_3}^b P_{\text{O}_2}^c [\text{=}] \text{ mol}/(\text{g}\cdot\text{s}) \quad [2]$$

Existen varias revisiones bibliográficas sobre el uso de catalizadores SCR a alta temperatura ( $T > 250^\circ\text{C}$ ), principalmente basados en óxidos de vanadio soportados sobre  $\text{TiO}_2$  (BOSCH y JANSSEN, 1988; BUSCA y col., 1998; MARANGOZIS, 1992), en los que se indican órdenes aparentes de reacción próximos a cero para el  $\text{NH}_3$  ( $b=0$ ) y cercanos a 1 para el NO ( $a=1$ ).

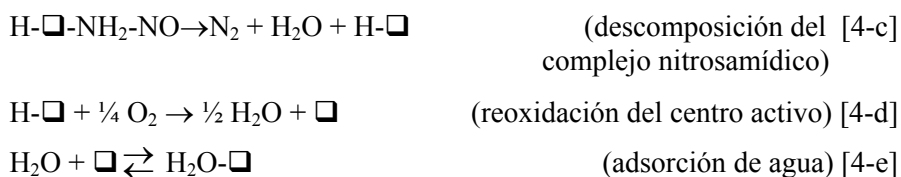
Para presiones de O<sub>2</sub> superiores a 1 kPa la dependencia respecto a la presión parcial de O<sub>2</sub> puede incluirse dentro de la constante ( $c=0$ ) (BOSCH y JANSSEN, 1988), por lo que la ecuación de velocidad de la reacción SCR se simplifica dando lugar a la siguiente expresión:

$$r_{\text{NO}} = kP_{\text{NO}} \quad [3]$$

Por otro lado, en condiciones de baja temperatura ( $T < 250^\circ\text{C}$ ), diversos autores como KAMATA y col. (1999) obtienen órdenes de reacción respecto al NO inferiores a la unidad (0.6-0.8) para catalizadores de V-W soportados sobre TiO<sub>2</sub>. Estos autores consideran que la velocidad de reacción es independiente de la presión parcial de NH<sub>3</sub> a bajas temperaturas al igual que ocurría en el régimen de alta temperatura. La velocidad de reacción aumenta con la presión de O<sub>2</sub> a presiones parciales bajas, y se torna independiente de la misma al aumentar la presión de O<sub>2</sub>. INOMATA y col. (1980) efectuaron un estudio cinético con catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no soportados. Los resultados de estos autores mostraron que la velocidad de reacción era de primer orden respecto a la presión parcial de NO y de orden cero respecto a la del NH<sub>3</sub> para temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C. Estos autores propusieron un mecanismo en el cual el NH<sub>3</sub> es adsorbido como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en un centro ácido de tipo Brønsted V(4+)-OH adyacente a un sitio V(5+)=O. El NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reacciona con NO gaseoso de acuerdo con un mecanismo de tipo Eley-Rideal, dando lugar a N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y V(4+)-OH, que es reoxidado por el O<sub>2</sub> a V(5+)=O, cerrándose así el ciclo catalítico.

RAMIS y col. (1990) propusieron un mecanismo diferente, denominado mecanismo amida-nitrosamida que consiste en la adsorción disociativa del NH<sub>3</sub> en un centro ácido de tipo Lewis, formando una amida que reacciona con el NO, dando lugar a un compuesto nitrosamídico, que se descompone finalmente en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El mecanismo propuesto es:





TUFANO y TURCO (1993), apoyándose en datos experimentales y basándose en el mecanismo de reacción propuesto por RAMIS y col. (1990) consideraron que la reacción SCR en catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , tenía lugar mediante dos vías diferentes en función de las condiciones de reacción. Para altas temperaturas la reacción tiene lugar según un mecanismo de tipo Eley-Rideal (ER), y la velocidad de reacción está limitada por la reacción entre el NO en fase gas y el  $\text{NH}_3$  adsorbido (reacción [4-b]). Por otro lado, a baja temperatura la descomposición del intermedio nitrosamídico es el paso limitante del proceso (reacción [4-c]).

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en las condiciones de reacción es preciso conocer la influencia que tienen otros gases que pueden estar presentes en la mezcla gaseosa, fundamentalmente  $\text{SO}_2$  y vapor de agua. Los gases que proceden de los procesos de combustión de carbón contienen cantidades pequeñas de  $\text{SO}_2$  (100-1000 ppm), incluso después de la etapa de desulfuración. En el capítulo anterior se comprobó que el  $\text{SO}_2$  producía una importante desactivación de los catalizadores de óxidos de manganeso soportados en monolitos cerámico-carbono. Esta desactivación también se produce para catalizadores de otros óxidos metálicos soportados en carbono, como óxidos de cobre (PASEL y col., 1998; ZHU y col., 2000a) o níquel (MARBÁN y col., 2003). Por otro lado, los catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  presentan un comportamiento diferente, siendo más resistentes al efecto negativo del  $\text{SO}_2$  que otros catalizadores (BOSCH y JANSSEN, 1998). Esta resistencia al envenenamiento por  $\text{SO}_2$  depende también del soporte sobre el que se deposita el óxido de vanadio, siendo  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  uno de los catalizadores más efectivos en cuanto a la resistencia al envenenamiento (BOND y TAHIR, 1991; ZHU y col. 1999b). Sin embargo, estos catalizadores son sólo eficaces para procesos a temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$ . Recientemente ZHU y col. (1999a, 1999b, 2000b, 2001a)

desarrollaron catalizadores de  $V_2O_5$  soportados sobre carbón activo que presentaban una alta estabilidad en presencia de  $SO_2$ , produciéndose incluso un aumento de su actividad catalítica al llevarse a cabo la SCR en presencia de dicho gas a temperaturas relativamente bajas (180-250°C). Estos mismos autores (ZHU y col., 2001b) analizaron el mecanismo por el que se producía este efecto promotor del  $SO_2$  a bajas temperaturas, asociándolo a la creación de nuevos centros ácidos que favorecían la adsorción del  $NH_3$ .

En los gases de combustión también está presente el vapor de agua como producto de la reacción de combustión, en una concentración volumétrica entre 5 y 25%, cuyo efecto inhibitor sobre catalizadores de óxidos de vanadio ha sido estudiado por diversos autores (AMIRIDIS y col., 1996; WILLI y col., 1996). Según estos autores, el  $H_2O$  presente en el gas de reacción disminuye la actividad catalítica de los catalizadores debido a la adsorción competitiva con el  $NH_3$  (ODENBRAND y col., 1991; AMIRIDIS y col., 1996; WILLI y col., 1996). Existe un acuerdo generalizado en que la presencia de agua mejora la selectividad de la reacción en catalizadores de  $V_2O_5-TiO_2$  (ODENBRAND y col., 1991; TUFANO y TURCO, 1993; BUSCA y col., 1998).

En capítulos anteriores se analizó la preparación de catalizadores SCR que pretendían combinar la elevada actividad a baja temperatura de los óxidos de manganeso y vanadio como fase activa para la SCR de  $NO$ , con las prestaciones proporcionadas por el soporte cerámico-carbono tales como dispersión, resistencia, permeabilidad, baja caída de presión, etc. Además, en el Capítulo III se analizó la influencia de diversos factores (presión parcial de  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ; temperatura; presencia de  $SO_2$  y vapor de agua) sobre la actividad catalítica y la selectividad de catalizadores de óxidos de manganeso, observándose que en presencia de  $SO_2$  se producía una importante desactivación de los catalizadores. El *objetivo* de este capítulo es estudiar la influencia de las distintas variables de operación (presión parcial de  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ; temperatura) sobre la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de  $VO_x$  soportados sobre monolitos celulares cerámico-carbono. Asimismo, se analizará la estabilidad de dichos catalizadores en las

condiciones de reacción. Por otro lado, se estudiará el efecto del SO<sub>2</sub> y del vapor de agua sobre la actividad catalítica, para conocer la respuesta de los catalizadores en condiciones cercanas a las reales. A partir de los resultados obtenidos se propondrá un mecanismo de reacción cuya ecuación cinética ajuste los datos experimentales. Finalmente, con el objetivo de evaluar el comportamiento de estos catalizadores en condiciones reales de utilización, se estudiará la evolución de su actividad catalítica durante su permanencia en el conducto de salida de gases de una central térmica.

## **IV.2 PARTE EXPERIMENTAL**

### ***IV.2.1 Preparación del soporte monolítico cerámico-carbono***

Los soportes cerámico-carbono se prepararon por impregnación de monolitos cerámicos fabricados en cordierita (Corning, Celcor<sup>®</sup>, 200 cpsi), con una disolución de resina fenólica líquida de tipo novolac (FERS, de concentración 64% en peso,  $\mu= 103$  cP a 45°C).

El procedimiento empleado para la fabricación de estos materiales se indica detalladamente en el Capítulo I de este trabajo y en el artículo de VALDÉS-SOLÍS y col. (2001a).

### ***IV.2.2 Preparación y caracterización del catalizador***

El soporte activado al 40% fue oxidado durante 4 h con ácido nítrico concentrado (40% peso, 90°C). Tras lavar el soporte oxidado con agua desionizada y secarlo a 120°C durante 1 h se llevó a cabo el intercambio con una disolución de NaOH (0.05 M) durante 20 h tras las que se volvió a lavar y secar el soporte cerámico-carbono. El catalizador se preparó mediante impregnación por adsorción en el equilibrio. Para ello, el soporte se sumergió en una disolución de metavanadato amónico envejecido de concentración 0.034 M durante 24 h. La disolución se preparó según el procedimiento descrito por ECONOMIDIS y col. (1999) y detallado en el Capítulo II de esta Tesis. Posteriormente, los monolitos impregnados se



lavaron abundantemente con agua desionizada, se secaron a 120°C durante 1 h y se calcinaron a 400°C durante 1 h.

El contenido medio en vanadio de estos catalizadores fue del 2.5 % respecto a la masa de carbono, determinado mediante espectrometría de absorción atómica (IL Video 12). El procedimiento seguido para la preparación de los catalizadores así como los resultados de caracterización de los mismos se describen detalladamente en el Capítulo II de esta Tesis.

#### ***IV.2.3 Medida de la actividad y la selectividad***

Los ensayos de medida de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un horno vertical (Carbolite) empleando para ello reactores de Vycor de 7 mm de diámetro interno. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, tanto en el gas de mezcla como en el de reacción, se midieron en continuo utilizando un analizador de quimiluminiscencia Rosemount Analytical (951A), mientras que las concentraciones en estado estacionario de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O en el gas de reacción se determinaron mediante un cromatógrafo de gases (HP 6890) provisto de una columna Porapak Q. Para preparar la mezcla de gases de reacción se emplearon gases patrones con las siguientes concentraciones: 7360 ppm NH<sub>3</sub> en He; 6620 ppm NO<sub>x</sub> en He (99.7% NO, resto NO<sub>2</sub>); 19.96% O<sub>2</sub> en He y He (99.995%).

Con el fin de evitar derivaciones de parte del gas de reacción en el reactor, el catalizador monolítico fue molido a tamaños de partícula inferiores a 1 mm. Previamente a la realización de los ensayos de actividad catalítica las muestras se calentaron a 200°C en He durante 20 minutos y se dejaron enfriar en He hasta la temperatura de reacción deseada. El flujo de gas, temperatura de reacción y las concentraciones estándar empleadas en la mayor parte de las experiencias realizadas fueron respectivamente 300 cm<sup>3</sup>/min STP, 150°C, 700 ppm de NO, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub> y He hasta balance. En los experimentos llevados a cabo se emplearon muestras de catalizador de aproximadamente 1 g que se corresponden con velocidades espaciales de entre 9000 y 12000 h<sup>-1</sup> referidas al monolito sin moler

(velocidad espacial equivalente), y entre 18000 y 30000 h<sup>-1</sup> referidas al monolito molido. Se define la conversión, **X**, como

$$X = 1 - \frac{C_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}^0} \quad [5]$$

siendo  $C_{\text{NO}}$  la concentración de salida de NO en el estado estacionario y  $C_{\text{NO}}^0$  la concentración de NO en el gas de entrada al reactor.

A efectos de comparación entre distintos catalizadores, la actividad catalítica se expresó en forma de constantes cinéticas. Para ello se calculó la velocidad de reacción asumiendo reactor con flujo de tipo pistón y dependencia de primer orden respecto a la presión parcial de NO y de orden cero respecto a la presión de NH<sub>3</sub> según la ecuación [2]. Las constantes cinéticas aparentes  $k_v$ ,  $k_m$  y  $k_c$  referidas al volumen, masa de metal y masa de carbono del catalizador, respectivamente, fueron calculadas mediante las ecuaciones [7], [8] y [9] del Capítulo III.

El efecto de la composición de los gases y la temperatura sobre la reacción SCR se visualiza más claramente por medio de la velocidad de reacción que a través de los valores de conversión. De este modo se evaluó la velocidad de reacción considerando los órdenes reales de dependencia con las distintas presiones parciales ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  en ecuación [2]) calculados numéricamente como se describe a continuación. Asumiendo reactor de flujo de pistón en el reactor integral la ecuación de continuidad puede expresarse como

$$r_{\text{NO}}(X_{\text{NO}}, P_{\text{NO}}, P_{\text{NH}_3}, P_{\text{O}_2}, T) = \frac{F_{\text{NO}}^0 dX}{dw_m} \quad [6]$$

donde  $dw_m$  es la masa de V (g) en un elemento diferencial del lecho,  $dX$  es la conversión de NO que se alcanza en el mismo elemento diferencial y  $r_{\text{NO}}$  es la velocidad de reacción expresada en mol NO/(g<sub>v</sub> s). En los experimentos llevados a cabo para el estudio cinético se utilizaron condiciones de exceso

de  $\text{NH}_3$  sobre el  $\text{NO}$  y consumo despreciable de  $\text{O}_2$  al estar este último presente en un gran exceso. En estas condiciones, y asumiendo reacción equimolar  $\text{NH}_3/\text{NO}$  según la ecuación [1], las presiones parciales de los distintos gases se pueden expresar en función de la presión parcial inicial de cada gas y de la conversión de  $\text{NO}$  según las ecuaciones [11]-[13] definidas en el Capítulo III. A partir de estas ecuaciones, e integrando para todo el lecho se obtiene:

$$\frac{w_m}{F_{\text{NO}}^0} = \int_0^X \frac{dX}{k [P_{\text{NO}}^0 (1-X)]^a \left[ (P_{\text{NH}_3}^0 - P_{\text{NO}}^0) + P_{\text{NO}}^0 (1-X) \right]^b (P_{\text{O}_2}^0)^c} \quad [7]$$

La ecuación [7] fue resuelta numéricamente por medio del programa SOLVER de Microsoft, mediante el ajuste de los datos experimentales de conversión  $X$  obtenidos para las distintas series de concentración de  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  llevadas a cabo a tres temperaturas distintas (125, 150 y 175°C). De este modo se obtuvieron los órdenes aparentes de reacción  $a$ ,  $b$ , y  $c$  para las tres temperaturas, que permitieron determinar los valores de la velocidad de reacción en las condiciones experimentales mediante la ecuación [2]. En el caso de las reacciones llevadas a cabo en ausencia de oxígeno la velocidad de reacción se calculó de igual forma pero empleando la siguiente ecuación:

$$r_{\text{NO}} = k P_{\text{NO}}^a \quad [8]$$

La selectividad de la reacción,  $S$ , y la velocidad inicial de gasificación del catalizador  $R_0$ , se calcularon según se indica en el Capítulo II (ecuaciones [6] y [7]).

Por otro lado, se llevaron a cabo experiencias en condiciones diferenciales ( $X < 0.1$ ) a distintas temperaturas de reacción para obtener datos de energías de activación aparentes del proceso SCR, tanto para el soporte cerámico-carbono como para los catalizadores de  $\text{Mn}$  y  $\text{V}$ . En estas condiciones la velocidad de reacción se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$r_{\text{NO}} = \frac{F_{\text{NO}}^0 X}{w_m} \quad [9]$$

#### ***IV.2.4 Medida del efecto del SO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O en la actividad catalítica***

Se estudió la influencia de la presencia de vapor de agua y de SO<sub>2</sub> en el gas de reacción sobre la actividad catalítica. El efecto del vapor de agua se determinó añadiendo a la mezcla reaccionante una concentración de vapor de agua en torno al 2%.

La desactivación por SO<sub>2</sub> se analizó a partir de la comparación de la actividad catalítica del catalizador fresco con la del catalizador previamente tratado con SO<sub>2</sub> durante un cierto tiempo. Este tratamiento se llevó a cabo a 150°C con una corriente de SO<sub>2</sub> (350 ppm) y O<sub>2</sub> (3%), y se efectuó durante tiempos crecientes, evaluando así la variación de la actividad catalítica del catalizador con el tiempo de permanencia en la corriente de SO<sub>2</sub>.

#### ***IV.2.5 Gasificación del catalizador***

Se realizaron experiencias en termobalanza para evaluar la extensión de la gasificación de los catalizadores en atmósfera oxidante. En estas experiencias se midió la pérdida en peso del catalizador y del soporte durante su tratamiento no isotérmico en una corriente que contenía un 3% O<sub>2</sub> (en He). La experiencia se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

#### ***IV.2.6 Experimentos de desorción térmica programada (TPD)***

Se utilizó un espectrómetro de masas (Omnistar 3000, Balzers) en línea con un horno vertical para realizar ensayos de desorción térmica programada (TPD). Se hicieron pasar a través del catalizador distintas mezclas de agua, NH<sub>3</sub> y NO en ausencia y presencia de O<sub>2</sub> a 125°C, seguido de calentamiento en He con una velocidad de 5°C/min hasta 400°C (TPD) manteniendo durante una hora esta temperatura.

#### IV.2.7 Experimentos en condiciones reales de utilización

Se introdujeron una serie de catalizadores monolíticos en el conducto de salida de gases de una central térmica convencional (C.T. Aboño, Grupo I) para estudiar cómo afectan las condiciones reales de las centrales térmicas a la actividad catalítica de los catalizadores de vanadio. Los catalizadores se prepararon según el método descrito anteriormente, con unas dimensiones medias de  $1.8 \text{ cm} \times 1.8 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ . Cada uno de estos monolitos se dividió en dos partes de iguales dimensiones ( $\sim 1.8 \text{ cm} \times 1.8 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$ ). Una de estas mitades se introdujo en el conducto de gases de la central mientras que la otra se almacenó utilizándose como referencia para evaluar posteriormente la pérdida de actividad catalítica. La localización de los catalizadores en el sistema se muestra en la Figura IV.1. En esta zona, situada tras el precipitador electrostático (la central no dispone de sistema de desulfuración), la temperatura se sitúa en un rango comprendido entre  $135$  y  $175^\circ\text{C}$ , por lo que esta zona sería la más idónea para emplazar este tipo de catalizadores. Estos fueron situados en una parrilla metálica de 16 celdas, cubiertas por una malla metálica extraíble, que facilitó su introducción en el sistema y su extracción del mismo. Dicha parrilla se ubicó en la zona central del conducto, perpendicularmente a la corriente de gases.

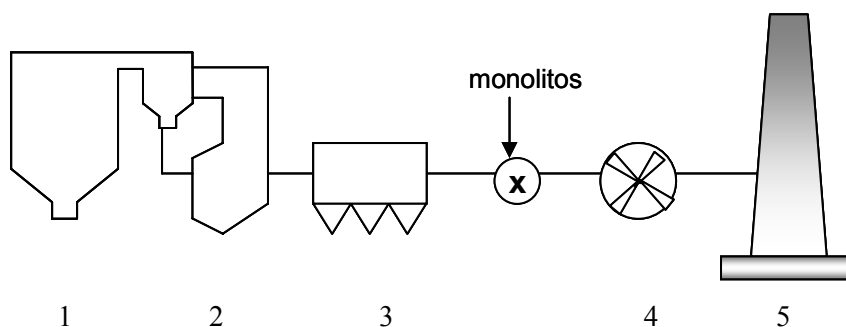


Figura IV.1 Localización de los monolitos en la C.T. Aboño (x). 1) Caldera; 2) Economizador y calentador de aire primario; 3) Filtros electrostáticos; 4) Ventilador de tiro inducido; 5) Chimenea. X: punto de colocación del catalizador

Sobre estos catalizadores se realizaron además distintos ensayos de caracterización como la determinación del contenido en vanadio por espectrofotometría de absorción atómica (AAS), microscopía (análisis SEM-

EDX), experimentos de desorción térmica programada (TPD, espectrómetro de masas) y determinación de As por espectrofotometría de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-Masas).

### IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### IV.3.1 Estabilidad del catalizador en condiciones oxidantes

El rango de utilización de los catalizadores de vanadio está limitado por la estabilidad del soporte carbonoso en las condiciones de reacción y en concreto, por su estabilidad frente al oxígeno. Para estudiar esta estabilidad se llevó a cabo una experiencia de gasificación, cuyo procedimiento se describe en el apartado experimental.

En la Figura IV.2 se representa la variación de la velocidad de gasificación con la temperatura para el soporte cerámico-carbono (sin catalizador) y para los catalizadores de vanadio y manganeso soportados sobre monolitos cerámico-carbono.

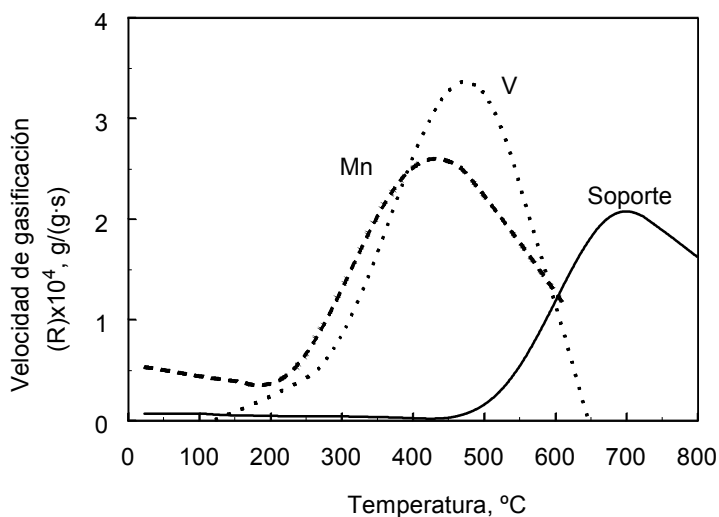


Figura IV.2 Modificación con la temperatura de la velocidad de gasificación del catalizador de Mn (7.5% Mn), de V (2.5% V) y del soporte cerámico-carbono activado (Gas reactivo: 3% O<sub>2</sub> en He, velocidad de calentamiento: 5°C/min)

En esta figura se observa que la gasificación del catalizador de vanadio comienza a producirse a temperaturas bajas, alrededor de 150°C, inferiores a las correspondientes al manganeso. Por el contrario, la velocidad máxima de gasificación de los catalizadores de vanadio está ligeramente desplazada a temperaturas más elevadas que la observada para los catalizadores de manganeso, situándose en torno a los 450°C. En el caso del soporte cerámico-carbono, la gasificación comienza a producirse a temperaturas más elevadas, alrededor de 400°C, observándose la reactividad máxima a 700°C aproximadamente, temperaturas similares a las obtenidas por STEGENGA y col. (1992) al estudiar la estabilidad de un carbón activado (Norit) en condiciones oxidantes (5% O<sub>2</sub> en Ar), como se comentó en el Capítulo III. Estos resultados indican que la presencia de vanadio, al igual que la de manganeso, cataliza la reacción de gasificación del carbono, aunque la velocidad de dicha reacción es despreciable por debajo de 150°C.

Las velocidades de gasificación obtenidas durante las experiencias SCR se muestran en la Figura IV.3, en la que se representa la reactividad obtenida en las condiciones estándar de reacción (700 ppm NO, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>) a distintas temperaturas. Se puede observar cómo la reactividad aumenta con la temperatura de reacción de forma aproximadamente lineal. Si comparamos este valor con el obtenido para los catalizadores de manganeso (Capítulo III) se deduce que, en las condiciones de reacción, los catalizadores de vanadio presentan una menor velocidad de gasificación. En la Figura IV.3b se representa la dependencia de la velocidad de gasificación con la concentración de O<sub>2</sub>. Al igual que ocurría con los catalizadores de manganeso se observa que al aumentar la presión parcial de O<sub>2</sub> se produce un aumento de la velocidad de gasificación de los catalizadores, aunque se mantiene en valores inferiores a los de los catalizadores de manganeso descritos en el Capítulo III.

Una evaluación más realista de la estabilidad de estos catalizadores frente al O<sub>2</sub> se realizó a partir de los catalizadores ubicados en el conducto de salida de gases de una central térmica convencional. Las condiciones reales del sistema y un análisis más exhaustivo de estos experimentos se

describirán en el apartado IV.3.6 de este capítulo. La estabilidad frente al  $O_2$  se determinó midiendo la pérdida de carbono de un catalizador que se mantuvo  $\sim 5000$  h en el conducto ( $T$ :  $135-175^\circ C$ ;  $\%O_2$ :  $6-10\%$ ,  $Q$ :  $1300$   $NDm^3/h$ ). Al cabo de este tiempo y como consecuencia de la gasificación, la pérdida de carbono del soporte fue aproximadamente de un  $30\%$  en peso.

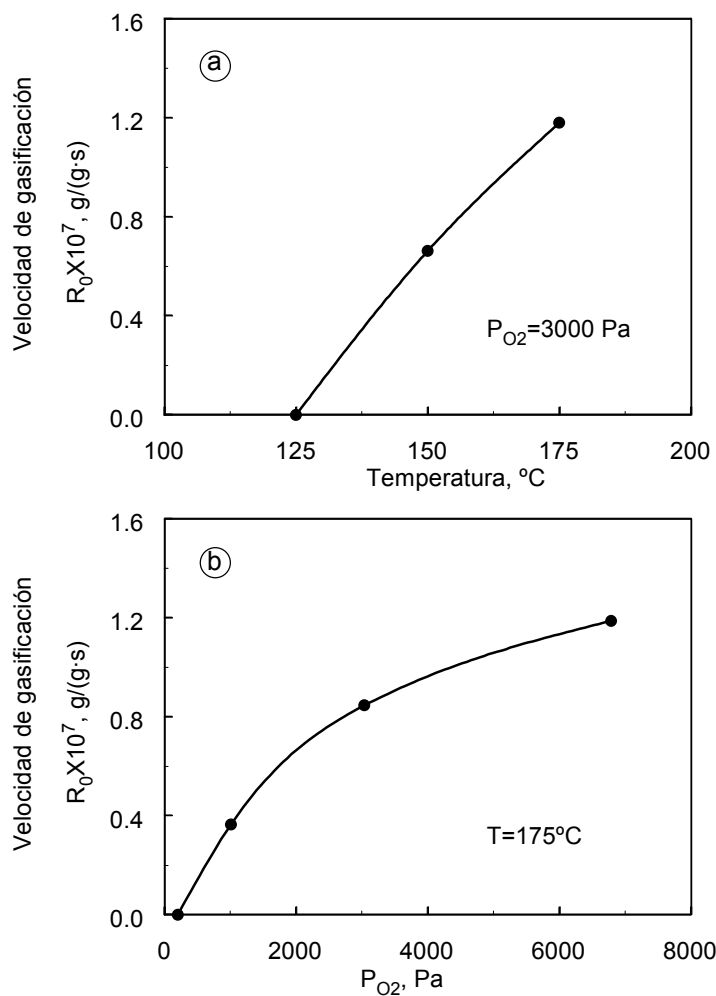


Figura IV.3 (a) Modificación de la velocidad de gasificación del catalizador en condiciones SCR para distintas temperaturas de reacción, (b) variación de la velocidad de gasificación con la presión de  $O_2$



### IV.3.2 Velocidad de reacción

En este apartado se analiza el efecto de las condiciones de operación, tanto temperatura como presión parcial de los distintos gases ( $O_2$ ,  $NO$  y  $NH_3$ ), en la velocidad de reacción y en la selectividad de los catalizadores de vanadio, en un rango de temperaturas comprendido entre 125 y 175°C. La presión de  $O_2$  se modificó entre 0 y 6800 Pa; la presión de  $NO$  entre 21 y 142 Pa y la presión de  $NH_3$  entre 81 y 182 Pa. Es de destacar que en todas las condiciones analizadas el valor de selectividad fue siempre 1.

Tabla IV.1 Comparación de los órdenes de reacción (a, b, c) obtenidos en este trabajo mediante ajuste a la ecuación potencial [2] a partir de los resultados experimentales, con los obtenidos por otros autores para catalizadores de óxido de vanadio

Zona	Ref.	T (°C)	a	b	c	Reactor
Baja T	Este trabajo	125	0.42	0	0.29	Integral
		150	0.50	0	0.33	
		175	0.45	0	0.25	
Alta T	TUFANO y TURCO, 1999 <sup>a</sup>	200-300	0.85-1.00	0	-	Ambos
	KAMATA, 1999 <sup>a</sup>	240-280	0.60-0.80	0	-	Diferencial
	ODENBRAND y col, 1991 <sup>a</sup>	220-310	0.74-0.79	0	-	Integral
	LINTZ, 1992 <sup>a</sup>	250	0.59	-	-	Diferencial
	LINTZ, 1992 <sup>a</sup>	350	0.70	-	-	Diferencial
	SZAKACS, 1993 <sup>b</sup>	250-300	0.70	0	0	Integral
	WONG, 1984	350	1.00	0	0.25-0.50	Diferencial
	INOMATA, 1980 <sup>a</sup>	206-313	1.00	0	-	Integral
MARANGOZIS, 1992	175-400	1.00	0	0.05-0.50	Ambos	

<sup>a</sup> Estimados a partir de la ecuación  $r_{NO} = kP_{NO}^a P_{NH_3}^b$  (experiencias en exceso de  $O_2$ )

<sup>b</sup>  $P_{O_2}/P_{NO} \geq 9$

En estos rangos se obtuvo la velocidad de reacción tal y como se describe en el apartado experimental a partir de la evaluación numérica de los coeficientes *a*, *b* y *c* de la ecuación [2]. Los valores de dichos exponentes se recogen en la Tabla IV.1. A partir de estos valores se obtiene una conversión calculada  $X_{calc}$ , la cual se compara con la conversión experimental en la Figura IV.4. Se puede comprobar que existe un alto grado

de coincidencia entre ambos valores, siendo la diferencia máxima entre ellos inferior al 1.6%.

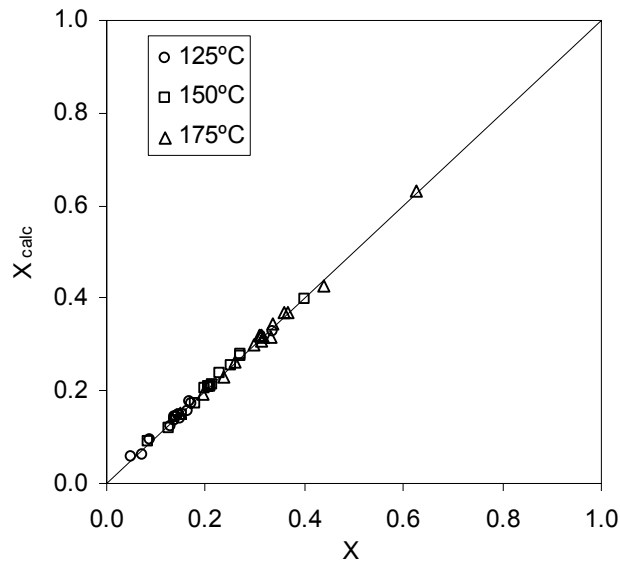


Figura IV.4 Comparación entre la conversión calculada ( $X_{\text{calc}}$ ) y la conversión experimental ( $X$ ) para catalizadores de óxido de vanadio.  $X_{\text{calc}}$  se calculó utilizando la ecuación [2] y los exponentes de la Tabla IV.1 (velocidad espacial equivalente:  $11000 \text{ h}^{-1}$ )

En la Tabla IV.1 también se recogen los órdenes de reacción, procedentes de ajustes de tipo potencial, para distintos catalizadores de óxido de vanadio descritos en la literatura. Los resultados obtenidos inicialmente por algunos autores indicaban que la reacción era de primer orden respecto al NO y de orden cero respecto al  $\text{NH}_3$  (INOMATA y col., 1980; WONG y NOBE, 1984, 1986). Sin embargo, posteriormente otros autores obtuvieron órdenes de reacción respecto al NO inferiores a la unidad (ODENBRAND y col., 1991; LINTZ y TUREK, 1992; TUFANO y TURCO, 1993; SZAKACS y col., 1993; KAMATA y col., 1999). En la mayoría de estos experimentos no se tiene en cuenta el efecto del oxígeno y las experiencias se realizan en exceso de este gas, ajustándose posteriormente los resultados experimentales a la ecuación [10].

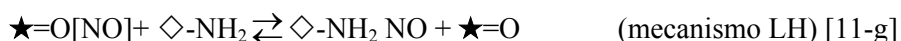
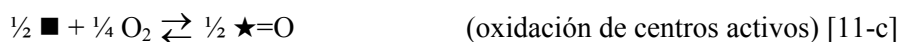
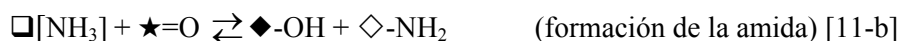
$$r_{\text{NO}} = k P_{\text{NO}}^a P_{\text{NH}_3}^b \quad [10]$$

El único análisis cinético que considera el efecto del  $O_2$  es el efectuado por WONG y NOBE (1984). Posteriormente MARANGOZIS (1992), en una revisión bibliográfica, estudió el efecto del  $O_2$  a partir de datos cinéticos publicados por otros autores, estimando el exponente  $c$  de la ecuación [2] para diversos catalizadores de óxidos de vanadio, soportados sobre distintos materiales y en diversas condiciones de reacción. Los valores de  $c$  así obtenidos oscilaban entre 0.05 y 0.5.

Todos los catalizadores que se comparan en la Tabla IV.1 muestran independencia de la reactividad respecto a la presión de  $NH_3$ , lo cual indica que el  $NH_3$  reacciona desde un estado fuertemente adsorbido. Esta unanimidad no existe en el caso del NO. En la literatura se encuentran una gran variedad de valores de  $a$  comprendidos entre 0.59 y 1. Los catalizadores desarrollados en este trabajo presentan un orden de reacción respecto al NO,  $a$ , entre 0.4 y 0.5, menor que cualquiera de los recogidos en la Tabla IV.1. Estos valores no presentan una tendencia clara respecto a la temperatura de reacción, como ocurría en los catalizadores de Mn, sino que se observa un máximo en el orden de reacción respecto al NO a 150°C aunque todos los valores son muy similares. Desde un punto de vista mecanístico, un valor de  $a$  igual a la unidad indica que el NO reacciona desde la fase gas con el  $NH_3$  adsorbido (reacción de tipo ER) (INOMATA y col., 1980; TUFANO y TURCO, 1993). KAMATA y col. (1999) obtuvieron un orden de reacción respecto a la presión parcial de NO inferior a uno y dependiente de la presión de  $O_2$ . Estos autores no detectaron la existencia de NO adsorbido en la superficie del catalizador por lo que sugirieron que la disminución del orden de reacción podía ser debida a la variación del estado de oxidación de la superficie del catalizador causado por las condiciones de reacción, entre ellas la presión parcial de  $O_2$ . Por otro lado, KOEBEL y ELSENER (1998) y TUFANO y TURCO (1993) consideraron que la reacción estaba controlada por la descomposición de un intermedio nitrosamídico, en el que el NO estaba enlazado a un grupo ( $-NH_2$ ). Este tipo de control también haría disminuir el valor de  $a$ .

El orden de reacción respecto al  $O_2$ ,  $c$ , calculado en este trabajo está comprendido entre 0.25 y 0.33, y hace que la velocidad de reacción esté fuertemente afectada por la presión parcial de dicho gas. A pesar de la dispersión de los valores de  $c$  presentes en la literatura, existe un acuerdo generalizado en que el oxígeno interviene principalmente para restaurar de forma cíclica el estado de oxidación de la fase activa según un mecanismo redox (INOMATA y col., 1980; KAPTEIJN y col., 1993; BUSCA y col., 1998). Además, KAPTEIJN y col. (1993) consideran que el oxígeno también permite la adsorción de NO en centros activos oxidados. En los catalizadores de Mn desarrollados en este trabajo, y como se demostrará en el siguiente capítulo, la presencia de  $O_2$  favorece la quimisorción irreversible de NO.

Teniendo en cuenta los mecanismos propuestos en la literatura se puede postular un mecanismo aglutinador en el que intervengan pasos de: i) formación de la amida a partir de  $NH_3$  adsorbido; ii) reacción de NO en fase gas; iii) reacción de NO desde un estado adsorbido; iv) descomposición del intermedio nitrosamídico formado por la reacción del NO con la amida, y v) restauración del estado de oxidación de los centros activos reducidos durante el proceso. El mecanismo puede también considerar la existencia de dos centros activos distintos (BOSCH y JANSSEN, 1988; PÂRVULESCU y col., 1998 y referencias incluidas) para la adsorción de NO y  $NH_3$ . Este mecanismo general se podría esquematizar mediante el siguiente conjunto de reacciones:





En estas ecuaciones se consideran dos tipos de centros activos (representados por símbolos rellenos o huecos) en distintos estados de oxidación relativos ( $\blacksquare, \square$ :+0;  $\blacklozenge, \lozenge$ :+1;  $\star$ :+2). En este mecanismo general se tiene en cuenta la posible desactivación parcial del catalizador por adsorción irreversible de NO, reacción [11-e], apuntada en la literatura por ciertos autores (MARBÁN y FUERTES, 2001; KIJLSTRA y col., 1997)

A partir de este conjunto de reacciones de carácter general, y en función de las velocidades relativas de las mismas, es posible deducir todos los mecanismos habitualmente empleados para explicar la reacción SCR tanto a baja como a alta temperatura. Así, si la reacción [11-h] es lenta, la descomposición del intermedio nitrosamídico será la etapa controlante de la velocidad de reacción. Por el contrario, si la etapa [11-h] es rápida y asumimos que la velocidad de la reacción [11-g] es mayor que la velocidad de la reacción [11-f], entonces existen dos posibilidades en función de la velocidad de la reacción de adsorción del NO [11-d]. Si la velocidad de la reacción de adsorción del NO [11-d] es rápida, la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de tipo Langmuir-Hinselwood (LH), en el que el NO y el NH<sub>3</sub> reaccionan desde la fase adsorbida (BOSCH y JANSSEN, 1988; PÂRVULESCU y col., 1998 y referencias contenidas en ambos artículos). Sin embargo, si la velocidad de la reacción [11-d] es lenta, la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de tipo Eley-Rideal (ER), en el que el NO reacciona desde la fase gaseosa y el NH<sub>3</sub> desde la fase adsorbida (INOMATA y col., 1980; referencias en BOSCH y JANSSEN, 1988 y PÂRVULESCU y col., 1998). Parece obvio que estas circunstancias se producirán a altas temperaturas. La hipótesis mencionada anteriormente, de que la velocidad de la reacción [11-g] ha de ser mayor que la de la reacción [11-f] se establece por el hecho de que, de no ser así, el mecanismo sería siempre de tipo ER.

En las Figuras IV.5, IV.6 y IV.7 se representa la variación de la velocidad de reacción (calculada según la ecuación [2] y los coeficientes de

la Tabla IV.1) respecto a la presión parcial de NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente.

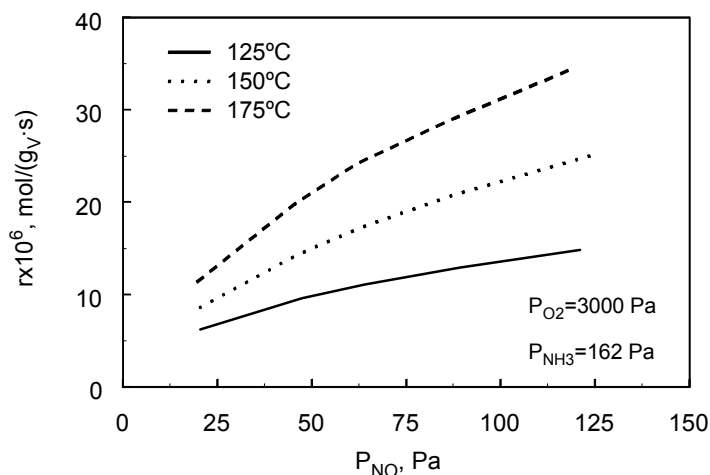


Figura IV.5 Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de NO para catalizadores de óxido de vanadio (velocidad espacial equivalente: 11000 h<sup>-1</sup>)

En la Figura IV.5 se observa que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura y la presión de NO, aunque no de forma lineal. Como se comentó, este comportamiento es asociado por algunos autores a la existencia de un intermedio nitrosamídico cuya descomposición (reacción [11-h]) ejerce el control a baja temperatura (TUFANO y TURCO, 1993; KOEBEL y ELSENER, 1998). A temperaturas elevadas su descomposición es rápida y el mecanismo es de tipo ER (controlado por la reacción [11-f]). Los resultados de SRNAK y col. (1992) llevaron a estos autores a considerar que el mecanismo de reacción era de tipo ER (reacción [11-f]) o de tipo LH (reacción [11-g]) según las condiciones de reacción. También WILLI y col. (1996) obtuvieron un buen ajuste de los datos cinéticos de reducción de NO para temperaturas inferiores a 200°C añadiendo al modelo ER un camino adicional de tipo LH, mientras que para temperaturas superiores a 200°C y condiciones típicas de reacción SCR el mecanismo ER era suficiente para describir el comportamiento. Existe pues unanimidad en adscribir un mecanismo de tipo ER a un valor unidad de  $a$ , mientras que para  $a < 1$  se establece la disyuntiva entre control ejercido por la descomposición del

intermedio nitrosamídico (reacción [11-h]) o por la intervención de la reacción desde el estado adsorbido (reacción [11-g]). Esta disyuntiva toma forma también para el catalizador de vanadio desarrollado en este trabajo y será estudiada en la sección correspondiente al análisis cinético del catalizador (sección IV.3.5).

El efecto de la presión de  $\text{NH}_3$  sobre la velocidad de reacción se representa en la Figura IV.6, para temperaturas comprendidas entre 125 y 175°C, y una relación  $P_{\text{NH}_3}/P_{\text{NO}} > 1$ . Como se comentó anteriormente, los resultados experimentales de los distintos autores coinciden al considerar un orden de reacción cero respecto al  $\text{NH}_3$ . Esto se debe a que el equilibrio de adsorción de  $\text{NH}_3$  está fuertemente desplazado hacia la derecha, lo que hace que apenas haya centros de adsorción desocupados ( $K_{11-a} p_{\text{NH}_3} \gg 1$ ). Nuestros resultados experimentales también muestran independencia de la velocidad de reacción con respecto a la presión de  $\text{NH}_3$ .

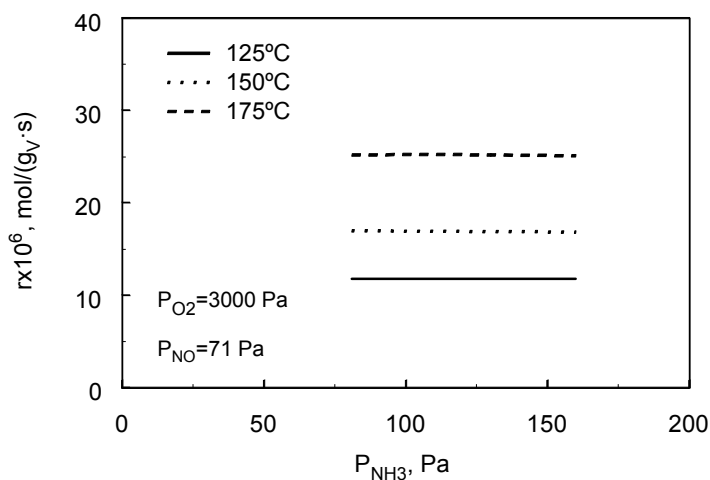


Figura IV.6 Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de  $\text{NH}_3$  para catalizadores de óxido de vanadio (velocidad espacial equivalente:  $11000 \text{ h}^{-1}$ )

En la Figura IV.7 se representa el efecto de la presión de  $\text{O}_2$  sobre la velocidad de reacción. Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas comprendidas entre 125 y 175°C, con presiones de  $\text{O}_2$  entre 0 y 6800 Pa. El

aumento de la presión parcial de  $O_2$  produce un claro aumento en la velocidad de reacción, especialmente a concentraciones bajas.

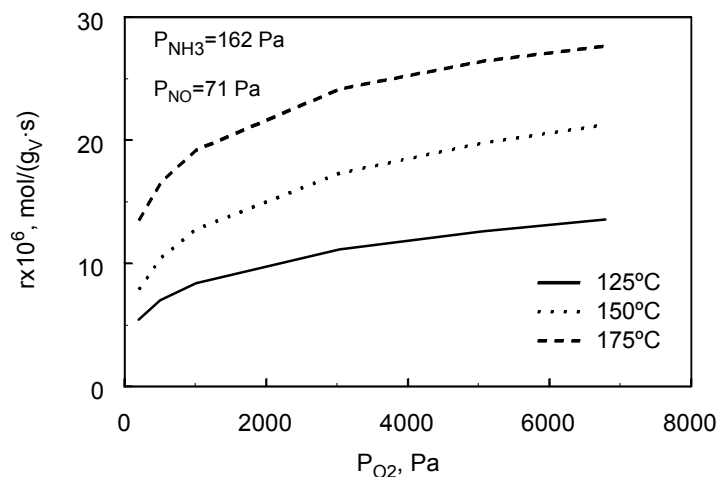


Figura IV.7 Variación de la velocidad de reacción con la presión parcial de  $O_2$  para catalizadores de óxido de vanadio (velocidad espacial equivalente:  $11000 \text{ h}^{-1}$ )

En la literatura existen diversos datos del orden de reacción respecto al oxígeno, generalmente comprendidos entre 0 y 0.5 como se comentó anteriormente, aunque normalmente se considera que el  $O_2$  está presente en exceso, por lo que no se incluye su efecto en los análisis cinéticos. INOMATA y col. (1980) no incluyeron el  $O_2$  en la etapa de limitación de velocidad de reacción, sin embargo mostraban que la velocidad de reacción dependía del número de sitios activos  $V=O$ , que a su vez era proporcional a la presión parcial de  $O_2$ . WILLI y col. (1996) afirmaron que la presión de oxígeno tenía gran influencia en la concentración de estos centros activos, sobre todo para presiones de  $O_2$  bajas, por lo que en estas condiciones era necesario tenerlo en consideración al llevar a cabo la modelización cinética. En el conjunto de reacciones [11-a]-[11-i] comentadas con anterioridad, se muestra que el oxígeno tiene dos funciones: i) la de restaurar el estado de oxidación de los centros de adsorción de  $NH_3$ , común a todos los mecanismos propuestos y ii) la de permitir la adsorción de  $NO$  (reacciones [11-c] y [11-d]), que cobra importancia en el caso de que la reacción tipo LH (reacción [11-g]) controle el proceso global.



El efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de los catalizadores de vanadio se muestra en la Figura IV.8. En este caso, la velocidad de reacción fue calculada a partir de datos obtenidos en condiciones diferenciales ( $X < 0.1$ , ecuación [9]). En la Figura IV.8 se muestran conjuntamente las variaciones de la velocidad de reacción con la temperatura para el soporte cerámico-carbono activado sin impregnar, para el catalizador de óxido de Mn y para el catalizador de óxido de V. Como se puede observar, soporte y catalizadores muestran tendencias opuestas. Para el soporte cerámico-carbono, la velocidad de reacción disminuye al aumentar la temperatura hasta  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ , para después aumentar. Para los catalizadores soportados la velocidad de reacción aumenta con la temperatura como corresponde a un proceso activado. Dichas tendencias fueron analizadas en el Capítulo III.

La velocidad de reacción es mayor para el catalizador de manganeso que para el de vanadio. A partir de los valores representados en la Figura IV.8 se obtuvieron valores de energías de activación aparentes para los procesos catalizados por carbono, por Mn y por V. Para el soporte se obtuvo una energía de activación es  $-23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $T < 200^{\circ}\text{C}$ ) mientras que para el catalizador de óxido de manganeso esta fue de  $33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y para el catalizador de óxido de vanadio fue de  $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

El mayor valor de energía de activación aparente para el catalizador de óxido de manganeso puede estar relacionado en parte con la fuerte desactivación producida por la coadsorción de NO y O<sub>2</sub> a baja temperatura. Dicha desactivación disminuye con el aumento de la temperatura, lo que hace que el aumento paralelo de la velocidad de reacción sea mayor que para el catalizador de óxido de vanadio, que no sufre desactivación por formación de nitratos (MARBÁN y col., 2003).

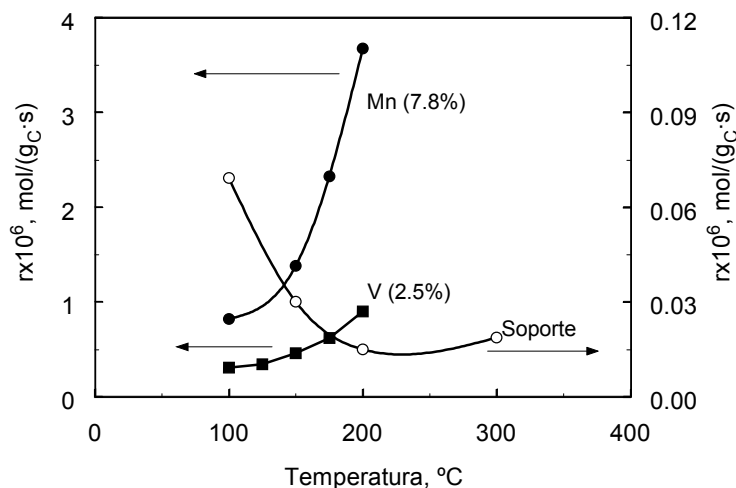


Figura IV.8 Efecto de la temperatura de reacción sobre la velocidad de eliminación de NO (referida a la masa de carbono) para el soporte cerámico-carbono y los catalizadores de vanadio y manganeso. Entre paréntesis se indica el porcentaje en peso de metal en los catalizadores

En la Tabla IV.2 se compara la actividad catalítica ( $k_c$  y  $k_m$ ) medida para diversos catalizadores (Mn, V, Cu, Fe) descritos en la literatura con respecto a los desarrollados en este trabajo, para distintas condiciones de temperatura, presión de NO y presión de  $O_2$ . En general, los catalizadores desarrollados en este trabajo proporcionan valores superiores de actividad catalítica con respecto a otros catalizadores descritos con anterioridad. La comparación entre los catalizadores de Mn y V preparados en este trabajo puede efectuarse también a partir de los valores de dicha tabla. Se puede observar que los valores de  $k_m$  son muy superiores para los catalizadores de óxido de vanadio, lo que indica la mayor actividad intrínseca de este metal, mientras que la constante referida a la masa de carbono ( $k_c$ ) es superior en el caso de los catalizadores de Mn, dado que el contenido en Mn (7.8%) es bastante superior al de V (2.5%). Esta diferencia de actividad global se ve más claramente reflejada en la Figura IV.8.

Tabla IV.2 Comparación de la actividad catalítica de diversos catalizadores soportados sobre materiales carbonosos (carbón activo, CA; fibras de carbón activadas, FCA; monolitos cerámico-carbono, CC) en la SCR de NO a baja temperatura (MnN:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , CuN:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , MnA:  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ , FeN:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $k_c$  [=]  $\text{mol}\cdot\text{g}_c^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ,  $k_m$  [=]  $\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Mn}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ )

$T$ (°C)	$P_{\text{NO}}$	$P_{\text{O}_2}$	$k_c \times 10^9$	$k_m \times 10^9$	Precursor	Soporte	Referencia
127	51	2000	17.0 <sup>a</sup>	110 <sup>a</sup>	MnN	CA	SINGOREDJO (1992)
<b>125</b>	<b>51</b>	<b>3000</b>	<b>14.6</b>	<b>194</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
<b>125</b>	<b>51</b>	<b>3000</b>	<b>7.2</b>	<b>290</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub></b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
150	21	10500	3.1	31	MnN	FCA	YOSHIKAWA (1998)
<b>150</b>	<b>21</b>	<b>3000</b>	<b>42.0</b>	<b>561</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
<b>150</b>	<b>21</b>	<b>3000</b>	<b>15.7</b>	<b>629</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub></b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
144	55	2000	17.2 <sup>a</sup>	82 <sup>a</sup>	CuN	CA	SINGOREDJO (1990)
150	51	15000	5.6	112	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	CA	ZHU (1999a)
150	51	3300	6.0 <sup>a</sup>	119	CuN	CA	ZHU (2000)
<b>150</b>	<b>51</b>	<b>3000</b>	<b>20.9</b>	<b>279</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
<b>150</b>	<b>51</b>	<b>3000</b>	<b>10.4</b>	<b>416</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub></b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
140	81	3000	5.8 <sup>a</sup>	58 <sup>a</sup>	FeN	CA	PASEL (1998)
140	81	3000	11.6 <sup>a</sup>	431 <sup>a</sup>	MnN	CA	GRZYBEK (1999)
151	71	3000	9.0	233	MnA	FCA	MARBÁN (2001)
150	71	3000	8.3	295	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	FCA	MARBÁN (2003)
<b>150</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>16.2</b>	<b>217</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
<b>150</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>9.1</b>	<b>365</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub></b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
180	91	1000	1.6 <sup>a</sup>	168	FeN	CA	GRZYBEK (1992)
<b>175</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>34.8</b>	<b>464</b>	<b>MnA</b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>
<b>175</b>	<b>71</b>	<b>3000</b>	<b>10.0</b>	<b>539</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub></b>	<b>CC</b>	<b>Este trabajo</b>

<sup>a</sup> Estos valores han de observarse con cautela porque han sido calculados a partir de valores de conversión cercanos a la unidad

### IV.3.3 Efecto de la presencia de SO<sub>2</sub>

En las condiciones reales de trabajo del catalizador en una planta de combustión de carbón pueden existir pequeñas concentraciones de SO<sub>2</sub> en los gases de reacción incluso después de haberse llevado a cabo una etapa de desulfuración. Por esta razón resulta interesante analizar el comportamiento de los catalizadores preparados en presencia de SO<sub>2</sub>. Para evaluar este aspecto se midió la actividad catalítica del catalizador fresco en condiciones

estándar (700 ppm NO<sub>x</sub>, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 150°C); posteriormente se trató el catalizador en una corriente de SO<sub>2</sub> durante un cierto tiempo (350 ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 150°C) y a continuación se volvió a medir su actividad catalítica. Esta experiencia se realizó varias veces hasta alcanzar una actividad catalítica constante. Los resultados de estas experiencias se muestran en la Figura IV.9a, en la que se representa la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) frente al tiempo de permanencia del catalizador en la corriente de SO<sub>2</sub>. Se observa que tras un periodo corto (unos 20 minutos) se alcanza un valor  $X/X_0=0.8$  que se mantiene aproximadamente constante para tiempos mayores.

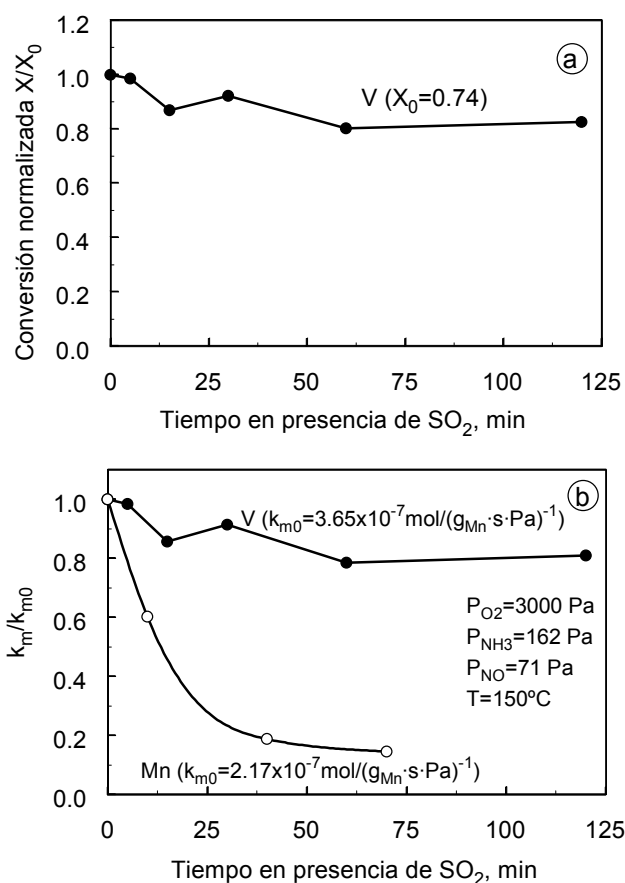
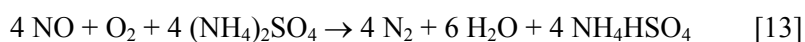
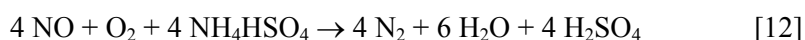


Figura IV.9 (a) Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) de los catalizadores de vanadio y (b) de la actividad catalítica respecto a la inicial ( $k_m/k_{m0}$ ) de los catalizadores de vanadio y manganeso con el tiempo de permanencia del catalizador en una corriente de SO<sub>2</sub> (350 ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub>, 150°C) (velocidad espacial equivalente: 10000 h<sup>-1</sup>)

Existen diversos estudios sobre la actividad catalítica del óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) en condiciones en las que está presente  $SO_2$ . Así, AMIRIDIS y col. (1996) utilizaron catalizadores de alta temperatura  $V_2O_5$ - $TiO_2$ , que presentaban un máximo en su actividad catalítica para contenidos en vanadio de aproximadamente media monocapa. Estos autores observaron que la presencia de  $SO_2$  en la mezcla reaccionante (800 ppm  $SO_2$ ) producía un efecto distinto dependiendo del grado en que la superficie cerámica se encontrara recubierta de  $V_2O_5$ . Así, cuando la superficie estaba cubierta con aproximadamente media monocapa de  $V_2O_5$  la actividad catalítica aumentaba respecto a la que se obtenía en ausencia de  $SO_2$ , mientras que para recubrimientos mayores de una monocapa la presencia de  $SO_2$  no tenía ningún efecto sobre la actividad catalítica. Cuando la reacción se llevaba a cabo en presencia de  $SO_2$  y vapor de agua (8%  $H_2O$ ) se observaba una disminución continua de la actividad catalítica al aumentar el contenido de vanadio en la superficie del catalizador. Estos autores atribuyeron el efecto positivo del  $SO_2$  a la formación de sulfatos superficiales asociados al soporte de  $TiO_2$ . Por otro lado, KASAOKA y col. (1989) estudiaron la eliminación simultánea de  $NO_x$  y  $SO_2$  en presencia de vapor de agua (10%  $H_2O$ ) sobre catalizadores de vanadio soportados sobre  $TiO_2$  o carbón activo. Según estos autores, en los catalizadores soportados sobre carbón activo la eliminación de  $SO_2$  tiene lugar por oxidación a  $SO_3$  y fijación en el soporte como  $NH_4HSO_4$  y  $(NH_4)_2SO_4$ . El  $NO$  reacciona con los sulfatos formados según las siguientes reacciones:



SHIKADA y col. (1981) realizaron experimentos similares sobre  $V_2O_5$  soportado sobre  $Al_2O_3$  observando la formación de  $NH_4Al(SO_4)_2$  y  $Al_2(SO_4)_3$ . Estas sustancias bloquean los microporos del catalizador haciendo que disminuya su actividad catalítica. En el caso de catalizadores soportados sobre  $SiO_2$ - $TiO_2$ , se observa una menor desactivación en presencia de  $SO_2$ ,

observándose una menor disminución de la actividad catalítica y del volumen de poros.

En general, los materiales soportados sobre  $\text{TiO}_2$  pierden actividad en presencia de  $\text{SO}_2$  para temperaturas inferiores a  $300\text{-}350^\circ\text{C}$ , debido a que a dichas temperaturas el NO presenta una baja reactividad con el  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  según la reacción [12] (ZHU y col., 2000b). En el caso de los materiales soportados sobre carbón activo, cuando el contenido en vanadio es bajo, el  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  presenta una elevada reactividad con NO a bajas temperaturas (del orden de  $180\text{-}250^\circ\text{C}$ ). En este sentido, los catalizadores desarrollados en este trabajo presentarían una ventaja respecto a los catalizadores convencionales soportados sobre  $\text{TiO}_2$ .

El efecto de la presencia de  $\text{SO}_2$  sobre catalizadores de vanadio soportados sobre carbón activo ha sido exhaustivamente analizado por ZHU y col. (1999a, 1999b, 2000b, 2001a, 2001b). Estos autores realizaron experiencias en las que se estudió el efecto de la adición de  $\text{SO}_2$  (400 ppm) a la corriente gaseosa sobre la conversión de NO a temperaturas comprendidas entre  $150$  y  $250^\circ\text{C}$ . La adición de  $\text{SO}_2$  produjo un incremento en la conversión de NO para contenidos de vanadio comprendidos entre el 1 y el 7% en peso, siendo más importante este aumento para los contenidos más bajos (ZHU y col. 1999a). Por otro lado, se observaron diferencias importantes en el comportamiento de estos catalizadores dependiendo de la temperatura. Así, cuando la reacción se llevó a cabo a  $150^\circ\text{C}$ , la desactivación del catalizador se inició al cabo de 20 minutos después de la introducción del  $\text{SO}_2$ . Este hecho puede relacionarse con el taponamiento de los poros por parte del  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (temperatura de fusión:  $147^\circ\text{C}$ ) Sin embargo, a  $180^\circ\text{C}$  la adición de  $\text{SO}_2$  produjo un aumento de la actividad catalítica, y la desactivación comenzó a producirse 4 horas después de la adición del  $\text{SO}_2$ . A temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$  no se observó desactivación y el efecto promotor del  $\text{SO}_2$  se mantuvo durante periodos largos de tiempo (a  $250^\circ\text{C}$  el catalizador funcionó más de 260 h sin variaciones en la conversión). Estos autores asociaron el incremento de la actividad catalítica en presencia de  $\text{SO}_2$ , para contenidos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  bajos y a

temperaturas comprendidas entre 180 y 250°C, a que las especies sulfatadas formadas en la superficie del catalizador actuaban como centros ácidos para la adsorción de  $\text{NH}_3$ . El aumento de la cantidad de  $\text{NH}_3$  adsorbido, en forma de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , producía así un aumento de la actividad catalítica.

Las experiencias en presencia de  $\text{SO}_2$  descritas en este apartado (Figura IV.9) se llevaron a cabo a 150°C, como se comentó anteriormente, obteniéndose un valor  $X/X_0 = 0.8$  aproximadamente constante para tiempos de exposición a  $\text{SO}_2$  superiores a una hora. Esta variación es coherente con los resultados de ZHU y col. (1999a) obtenidos a esta misma temperatura. La pérdida de actividad es muy inferior a la que se producía en los catalizadores de Mn (Capítulo III) como se observa en la Figura IV.9b, en la que se compara la pérdida de actividad catalítica de ambos catalizadores (expresada mediante  $k_m/k_{m0}$ ), en función del tiempo de permanencia del catalizador en la corriente de  $\text{SO}_2$ . El catalizador de vanadio muestra una mayor estabilidad en presencia de este gas que el catalizador de manganeso. El tratamiento con  $\text{SO}_2$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  no produce resultados diferentes a los obtenidos en ausencia de vapor de agua en la mezcla gaseosa por lo que la posible formación de ácido sulfúrico en los poros del catalizador no repercute en un descenso de la actividad catalítica.

El efecto del  $\text{SO}_2$  sobre la adsorción de  $\text{NH}_3$  se muestra en la Figura IV.10, en la que se representa la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido tras llevar a cabo la reacción SCR a 150°C sobre un catalizador fresco y un catalizador tratado con  $\text{SO}_2$  durante 120 minutos. En esta figura se observa que el tratamiento con  $\text{SO}_2$  produce un importante aumento de la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido, lo cual concuerda con los resultados de ZHU y col. (2001b), y es debido a que el tratamiento con  $\text{SO}_2$  produce un aumento del número de centros activos de tipo ácido en los que se adsorbe fuertemente el  $\text{NH}_3$ . Este aumento de la cantidad de  $\text{NH}_3$  adsorbida no se corresponde con un aumento paralelo de la velocidad de reacción, lo cual indica que la reacción no tiene lugar por medio de un mecanismo de tipo ER en el que el NO reacciona desde la fase gas, ya que de ser así la actividad catalítica se vería fuertemente incrementada. Por otro lado, la presencia de  $\text{SO}_2$  en el catalizador no produce

modificaciones significativas en la cantidad de NO adsorbido en el catalizador. Este hecho confirma que el mecanismo por el cual tiene lugar la reducción del NO es de tipo LH.

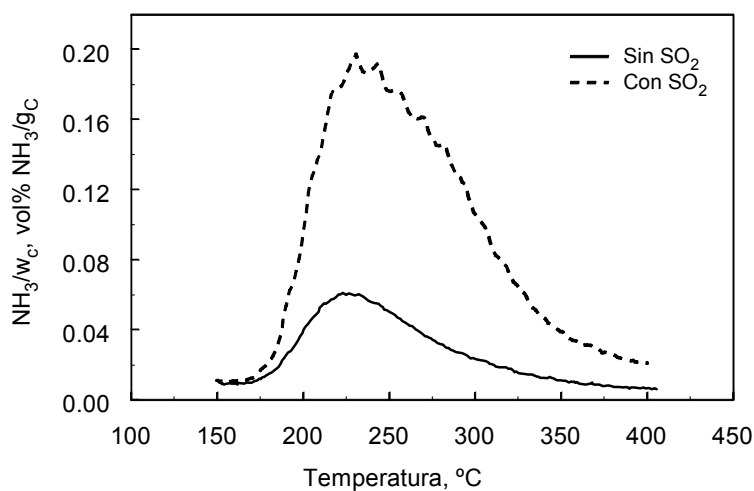


Figura IV.10 Evolución de NH<sub>3</sub> desorbido durante la TPD efectuada tras la SCR (150°C) sobre un catalizador fresco de óxido de vanadio y un catalizador tratado con SO<sub>2</sub> (350 ppm) durante 120 minutos

#### IV.3.4 Influencia de la presencia de vapor de agua sobre la actividad catalítica

En condiciones reales, el vapor de agua está presente en el gas de reacción dado que se produce durante los procesos de combustión. Para evaluar el efecto de la presencia de vapor de agua en la actividad de los catalizadores se realizaron experimentos con la mezcla gaseosa de reacción a la que se añadió un contenido en vapor de agua en torno al 2% por medio de un burbujeador. Se analizó el efecto del vapor de agua sobre la actividad catalítica en un rango de temperaturas comprendidas entre 125°C a 175°C.

La secuencia experimental consistió en el análisis de la actividad catalítica en tres etapas consecutivas: a) análisis con los gases de reacción libres de agua; b) análisis tras la adición de vapor de agua a la corriente gaseosa y c) análisis tras retirar el vapor de agua de la corriente gaseosa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.11, en la que cada columna indica la relación entre la conversión alcanzada en cada una de las dos



últimas etapas respecto a la conversión inicial (etapa a) representada por la línea horizontal continua.

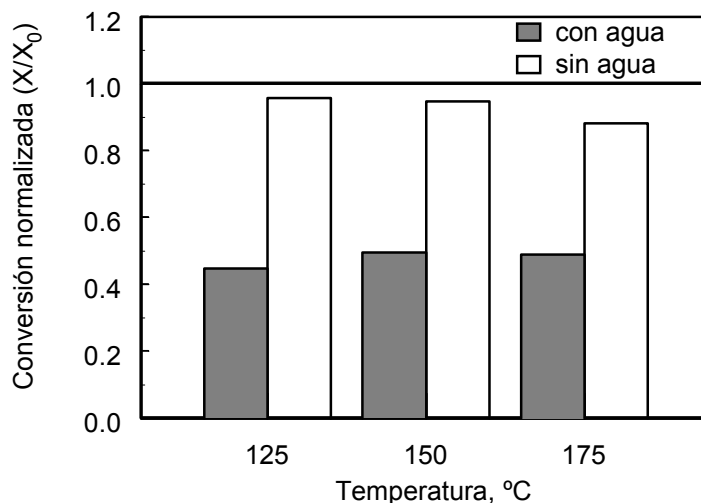


Figura IV.11 Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) con la presencia de vapor de agua (~2%) en los gases de reacción, en función de la temperatura de reacción

Se observa que la presencia de agua en la mezcla de reacción disminuye la actividad catalítica entre un 45 y un 50%, y que dicha pérdida es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de reacción. A pesar de la disminución en la conversión al pasar la mezcla con vapor de agua, se observa que si se retira el agua se recupera casi en su totalidad la conversión inicial. Esto demuestra que el efecto inhibitor del  $H_2O$  es prácticamente reversible. AMIRIDIS y col. (1996) observaron una pérdida de entre el 40 y el 50% de la actividad catalítica al hacer pasar la mezcla reaccionante conteniendo un 8% de  $H_2O$  sobre un catalizador de  $V_2O_5/TiO_2$ . Estos valores son similares a la pérdida de actividad catalítica que presentan los catalizadores desarrollados en este trabajo. En general, la disminución de la actividad catalítica en presencia de vapor de agua se atribuye a la adsorción competitiva del  $H_2O$  sobre el vanadio, que produce una reducción del número de centros activos disponibles para la adsorción y reacción de  $NH_3$  y  $NO$  (AMIRIDIS y col., 1996; TUFANO y TURCO, 1993). Algunos autores (KOEDEL y ELSENER, 1998; WILLI y col., 1996) observaron que para

concentraciones superiores al 1% de agua, la actividad catalítica ya no se ve modificada. La parte de la actividad catalítica no recuperada tras la retirada del vapor de agua de la corriente gaseosa (fundamentalmente a 175°C) podría deberse a la formación irreversible de un cierto número de grupos hidroxilo aislados que no podrían por tanto participar en la reacción directa [11-j].

Para analizar más en profundidad el efecto del vapor de agua se realizaron a cabo ensayos de adsorción de agua seguidos de TPD en distintas condiciones. La metodología de estos experimentos se describió en el apartado IV.2.6. En la Figura IV.12a se representa la cantidad de NO desorbida tras un experimento que consistió en la adsorción a 125°C de 700 ppm NO + 3% O<sub>2</sub> en ausencia y presencia de 2% H<sub>2</sub>O seguida de desorción en atmósfera de He a la misma temperatura y posterior desorción térmica programada hasta 400°C (TPD). De forma análoga, en la Figura IV.12b se representa la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbida tras la adsorción, a 125°C, de 800 ppm NH<sub>3</sub>+ 3% O<sub>2</sub> en ausencia y presencia de 2% H<sub>2</sub>O seguido de desorción a la misma temperatura y de TPD (hasta 400°C).

En estas figuras se observa que la cantidad de NO adsorbido en presencia de vapor de agua es considerablemente inferior a la adsorbida en ausencia de dicho gas (Figura IV.12a). Por el contrario, la presencia de H<sub>2</sub>O no afecta a la adsorción de NH<sub>3</sub> como lo demuestra el hecho de que las curvas de desorción obtenidas tras la adsorción de NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> en presencia y ausencia de H<sub>2</sub>O son prácticamente idénticas (Figura IV.12b). Estos resultados, junto con los de la Figura IV.11 comentados anteriormente, muestran que el agua afecta fundamentalmente a la adsorción de NO originando una disminución en la concentración de NO superficial y provocando una disminución de la actividad catalítica. Estos hechos refuerzan la teoría de que, a estas temperaturas, el NO reacciona desde el estado adsorbido (mecanismo LH).

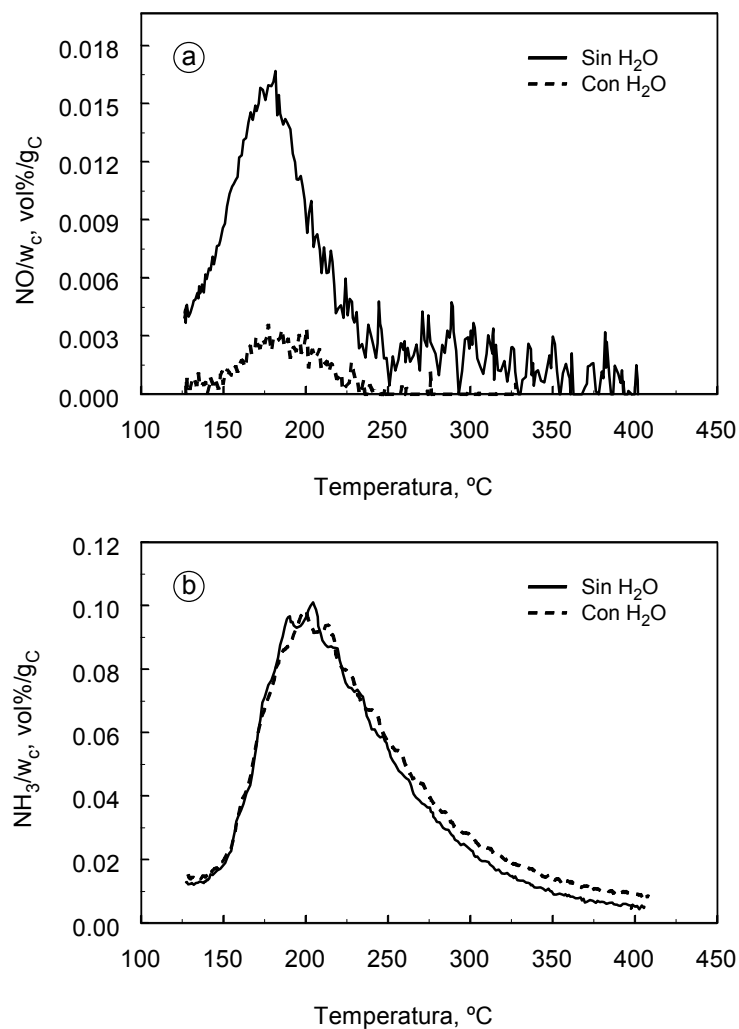


Figura IV.12 Experimentos TPD efectuados tras la adsorción de  $\text{NO}+\text{O}_2$  y  $\text{NH}_3+\text{O}_2$  en ausencia y presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . (a) Desorción de  $\text{NO}$  tras adsorción a  $125^\circ\text{C}$ ; (b) Desorción de  $\text{NH}_3$  tras adsorción a  $125^\circ\text{C}$

#### IV.3.5 Mecanismo de reacción y ajuste cinético

Los resultados de las secciones anteriores señalan hacia un mecanismo de tipo Langmuir-Hinselwood para la reacción SCR sobre los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre monolitos cerámico-carbono. Además, el hecho de que el vapor de agua entre en competencia

con el NO adsorbido y no con el NH<sub>3</sub> adsorbido (Fig. IV.12) parece indicar que la adsorción de ambos gases tiene lugar sobre centros activos diferentes.

En principio, estos resultados permiten simplificar el mecanismo general [11] a un mecanismo tipo LH sobre dos centros activos como el propuesto por SINGOREDJO (1992). Sin embargo, para mantener el rigor científico, en esta sección se va a efectuar un estudio sistemático de posibles mecanismos de reacción con el fin de comparar las predicciones de las ecuaciones cinéticas derivadas de dichos mecanismos con los resultados cinéticos experimentales obtenidos para el catalizador objeto de estudio con el reactor integral (Figs. IV.5, IV.6 y IV.7; Tabla IV.1). Se han considerado los siguientes mecanismos:

- M1: Reacción catalizada por un solo centro activo (símbolos rellenos) donde se adsorbe NH<sub>3</sub>
  - M1-I: Mecanismo Eley-Rideal
  - M1-II: Control ejercido por la descomposición del intermedio nitrosamídico
- M2: Reacción en la que intervienen dos centros activos para la adsorción de NO (símbolos rellenos) y NH<sub>3</sub> (símbolos vacíos):
  - M2-I: Mecanismo Langmuir-Hinselwood
  - M2-II: Control ejercido por la descomposición del intermedio nitrosamídico

La descripción de todos estos mecanismos se detalla en la Tabla IV.3. En ella se ha tenido en cuenta el balance de cargas eléctricas, tanto para especies gaseosas y adsorbidas como para centros activos. Este punto es obviado en algunos trabajos, lo que genera cierta confusión en la lectura de los mecanismos derivados, como apuntan BUSCA y col. (1998). De hecho el mecanismo M2-I coincide con el propuesto por SINGOREDJO (1992) con la salvedad de que esta autora introduce una especie  $\star\text{-NO}_2$  de carga no definida en lugar de  $\star\text{=O[NO]}$  como reactivo en la reacción SCR. A pesar

de ello, la ecuación cinética derivada de este mecanismo es idéntica a la obtenida por SINGOREDJO (1992).

Las ecuaciones cinéticas obtenidas para los mecanismos de un solo centro (M1) tienen en común la presencia de términos dependientes de la presión parcial de amoníaco. Sin embargo, los resultados experimentales muestran claramente que la velocidad de reacción es independiente de dicha presión ( $b=0$ ; Tabla IV.1). Este hecho puede conciliarse con los mecanismos de un solo centro si se considera que los términos independientes de la presión de amoníaco en el denominador de las ecuaciones cinéticas son despreciables frente a los que dependen de dicha presión. De este modo, la presión de amoníaco se simplifica del numerador y del denominador de las ecuaciones cinéticas, quedando finalmente una ecuación del tipo:

$$r = \frac{A p_{\text{NO}}}{1 + B p_{\text{NO}}} \quad (B=0 \text{ para M1-Ia}) \quad [14]$$

Esta ecuación es independiente de la presión de oxígeno, resultado contrario al obtenido experimentalmente ( $c=0.25-0.33$ ; Tabla IV.1) por lo que, como era de esperar, los mecanismos de un solo centro activo no pueden ser aplicados al sistema objeto de estudio.

Tabla IV.3 Ecuaciones cinéticas derivadas de los distintos mecanismos propuestos (Estados de oxidación: ■, □: +0; ◆, ◇: +1; ★: +2)

Cód.	Condiciones	Velocidad de reacción
		$K_j = k_j / k_{-j}$ $C_0 = C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar) + C(\blacksquare + \blacklozenge)$
<b>M1 <u>Reacción catalizada por un solo centro de adsorción</u></b>		
<b>M1-I Mecanismo ER</b>		
(a)	$\frac{1}{2} \blacksquare + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \blackstar = \text{O}$	
(b)	$\blackstar = \text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{NH}_3] \blackstar = \text{O}$	
(c)	$[\text{NH}_3] \blackstar = \text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2 - \blackstar - \text{OH}$	
(d)	$\text{NH}_2 - \blackstar - \text{OH} + \text{NO} \rightarrow \blacklozenge - \text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
(e)	$\blacklozenge - \text{OH} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \blacksquare + \frac{1}{2} \blackstar = \text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	

Tabla IV.3 Continuación

1-Ia	(a)-(c) y (e) en equilibrio $r = r_d$	$r = \frac{C_0 k_d K_a^2 K_b K_c p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{1 + K_a^2 p_{\text{O}_2}^{0.5} \left[ 1 + K_b p_{\text{NH}_3} (1 + K_c) \right] + K_e^{-1} K_a p_{\text{O}_2}^{0.25} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}$
1-Ib	(a),(b) y (e) en equilibrio $r = r_c = r_d$	$r = \frac{k_1 p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} \left[ 1 + K_3 p_{\text{NH}_3} \left( 1 + \frac{k_4}{p_{\text{NO}}} \right) \right] + K_5 p_{\text{O}_2}^{0.25} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}$ $k_1 = C_0 k_c K_a^2 K_b \quad K_2 = K_a^2$ $K_3 = K_b \quad k_4 = k_c/k_d$ $K_5 = K_a/K_e$
1-Ic	(a) y (b) en equilibrio $r = r_c = r_d = r_e$	$r = \frac{k_1 p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} \left[ 1 + K_3 p_{\text{NH}_3} \left( 1 + k_4 + \frac{k_5}{p_{\text{NO}}} \right) \right]}$ $k_1 = C_0 k_c K_a^2 K_b \quad K_2 = K_a^2$ $K_3 = K_b \quad k_4 = k_c/k_e$ $k_5 = k_c/k_d$
1-IIa	(a)-(d) y (f) en equilibrio $r = r_e$	$r = \frac{k_1 p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} \left[ 1 + K_3 p_{\text{NH}_3} (K_4 + K_5 p_{\text{NO}}) \right] + K_6 p_{\text{O}_2}^{0.25} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}$ $k_1 = C_0 k_c K_a^2 K_b K_c K_d \quad K_2 = K_a^2$ $K_3 = K_b \quad K_4 = 1 + K_c$ $K_5 = K_d \quad K_6 = K_a/K_f$

**M1-II Mecanismo Nitrosamida**

- (a)  $\frac{1}{2} \blacksquare + \frac{1}{4} \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \star = \text{O}$   
 (b)  $\star = \text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{NH}_3] \star = \text{O}$   
 (c)  $[\text{NH}_3] \star = \text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2 - \star - \text{OH}$   
 (d)  $\text{NH}_2 - \star - \text{OH} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{NO}] \text{NH}_2 - \star - \text{OH}$   
 (e)  $[\text{NO}] \text{NH}_2 - \star - \text{OH} \rightarrow \blacklozenge - \text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 (f)  $\blacklozenge - \text{OH} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \blacksquare + \frac{1}{2} \star = \text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Tabla IV.3 Continuación

1-IIb	(a)-(d) en equilibrio $r = r_e = r_f$	$r = \frac{k_1 p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} [1 + K_3 p_{\text{NH}_3} (1 + K_4 + k_5 p_{\text{NO}})]}$
		$k_1 = C_0 k_c K_a^2 K_b K_c K_d \quad K_2 = K_a^2$ $K_3 = K_b \quad K_4 = K_c$ $k_5 = K_d (1 + k_c/k_f)$
1-IIc	(a)-(c) en equilibrio $r = r_d = r_e = r_f$	$r = \frac{k_1 p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5} p_{\text{NO}}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} [1 + K_3 p_{\text{NH}_3} (1 + K_4 + k_5 p_{\text{NO}})]}$
		$k_1 = C_0 k_d K_a^2 K_b K_c \quad K_2 = K_a^2$ $K_3 = K_b \quad K_4 = K_c$ $K_5 = K_c k_d (1/k_e + 1/k_f)$
1-II d	(a)-(b) en equilibrio $r = r_c = r_d = r_e = r_f$	$r = \frac{k_1 p_{\text{NH}_3} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} \left[ 1 + K_3 p_{\text{NH}_3} \left( 1 + k_4 + \frac{k_5}{p_{\text{NO}}} \right) \right]}$
		$k_1 = C_0 k_c K_a^2 K_b \quad K_2 = K_a^2$ $K_3 = K_b \quad k_4 = k_c (1/k_e + 1/k_f)$ $k_5 = k_c/k_d$

**M2 Reacción catalizada por dos centros activos****M2-I Langmuir-Hinselwood**

- (a)  $\frac{1}{4} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \blacksquare \rightleftharpoons \frac{1}{2} \star = \text{O}$   
 (b)  $\text{NO} + \star = \text{O} \rightleftharpoons \star = \text{O}[\text{NO}]$   
 (c)  $\text{NH}_3 + \square \rightleftharpoons \square[\text{NH}_3]$   
 (d)  $\square[\text{NH}_3] + \star = \text{O} \rightarrow \diamond\text{-NH}_2 + \blacklozenge\text{-OH}$   
 (e)  $\diamond\text{-NH}_2 + \star = \text{O}[\text{NO}] \rightarrow \square + \star = \text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 (f)  $\blacklozenge\text{-OH} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \blacksquare + \frac{1}{2} \star = \text{O}$

Tabla IV.3 Continuación

2-Ia	(a)-(c), (f) en equilibrio	$r = \frac{k_1 p_{NO} p_{O_2}^{0.5}}{\left[1 + K_2 p_{O_2}^{0.5} (1 + K_3 p_{NO})\right] (1 + k_5 p_{NO})}$	
	$r = r_d = r_e$		
	$K_c p_{NH_3} \gg 1$	$k_1 = k_c K_a^2 K_b C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar) s^*$	$K_2 = K_a^2$
	$p_{H_2O} \sim 0$	$K_3 = K_c$	$k_5 = k_e / k_d K_b$
2-Ib	(a)-(d), (f) en equilibrio	$r = \frac{k_1 p_{NO} p_{O_2}^{0.5}}{1 + K_2 p_{O_2}^{0.5} (1 + K_3 p_{NO})}$	
	$r = r_e$		
	$K_c p_{NH_3} \gg 1$	$k_1 = k_c K_a^2 K_b C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar) s^*$	$K_2 = K_a^2$
	$p_{H_2O} \sim 0$	$K_3 = K_c$	
<b>M2-II Langmuir-Hinshelwood/Nitrosamida</b>			
	(a) $\frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} \blacksquare \rightleftharpoons \frac{1}{2} \blackstar = O$		
	(b) $NO + \blackstar = O \rightleftharpoons \blackstar = O[NO]$		
	(c) $NH_3 + \blacksquare \rightleftharpoons \blacksquare[NH_3]$		
	(d) $\blacksquare[NH_3] + \blackstar = O \rightleftharpoons \blacklozenge-NH_2 + \blacklozenge-OH$		
	(e) $\blacklozenge-NH_2 + \blackstar = O[NO] \rightleftharpoons \blacklozenge-NH_2[NO] + \blackstar = O$		
	(f) $\blacklozenge-NH_2[NO] \rightarrow \blacksquare + N_2 + H_2O$		
	(g) $\blacklozenge-OH \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{2} \blacksquare + \frac{1}{2} \blackstar = O$		
2-IIa	(a)-(e), (g) en equilibrio	$r = \frac{k_1 p_{NO}}{1 + K_2 p_{NO} + K_3 p_{H_2O}^{0.5} p_{O_2}^{-0.25}}$	
	$r = r_f$		
	$K_c p_{NH_3} \gg 1$	$k_1 = k_f K_g K_c C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar) s^*$	$K_2 = K_b K_e$
		$K_3 = 1 / (K_a K_d K_g)$	
2-IIb	(a)-(d), (g) en equilibrio	$r = \frac{k_1 p_{NO} p_{O_2}^{0.5}}{1 + K_2 p_{O_2}^{0.5} (1 + k_3 p_{NO})}$	
	$r = r_e = r_f$		
	$K_c p_{NH_3} \gg 1$	$k_1 = k_c K_a^2 K_b C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar) s^*$	$K_2 = K_a^2$
	$p_{H_2O} \sim 0$	$k_3 = K_b (1 + k_e / k_f C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar))$	



Tabla IV.3 Continuación

2-IIc	(a)-(d), (g) en equilibrio	$r = \frac{k_1 p_{\text{NO}} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5} (1 + K_3 p_{\text{NO}})}$	
	$r=r_e$		
	$K_c p_{\text{NH}_3} \gg 1$	$k_1 = k_c K_a^2 K_b C(\blacksquare + \blacklozenge + \blackstar) s^*$	$K_2 = K_a^2$
	$p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0$	$K_3 = K_b$	

\*s es la fracción de centros de adsorción de NO contiguos a centros de adsorción de NH<sub>3</sub>

Como ya se comentó, una versión del mecanismo M2-I fue introducida por SINGOREDJO (1992) para catalizadores de óxido de manganeso, aunque también se ha comprobado su validez para catalizadores basados en otros óxidos como óxido de hierro (MARBÁN y FUERTES, 2002). La inclusión de un paso de formación del intermedio nitrosamídico da lugar al mecanismo M2-II. Sin embargo, la ecuación cinética derivada de este mecanismo tiene la misma forma que la de M2-I, por lo que el análisis cinético no nos permite diferenciar entre ambos mecanismos.

En las ecuaciones derivadas de los mecanismos M2-I y M2-II se consideró que el proceso de adsorción de amoníaco estaba fuertemente desplazado hacia la derecha (no existen centros  $\blacksquare$  libres) lo que permitió simplificar notablemente las ecuaciones obtenidas e introducir la independencia respecto a la presión de NH<sub>3</sub> observada experimentalmente. También se consideró despreciable el efecto de la presión de agua producida durante la reacción ( $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0$ ).

La ecuación M2-Ib (mecanismo LH sobre dos centros activos) se utilizó para ajustar las velocidades de reacción experimentales obtenidas en este trabajo. Previamente se introdujo una modificación ya empleada por KAPTEIJN y col. (1993) siguiendo las indicaciones de SHELEF y KUMMER (1971). Estos autores demostraron que la adsorción de NO sobre diversos óxidos metálicos podía describirse adecuadamente según una isoterma de tipo Freundlich. Siguiendo esta consideración, la ecuación que relaciona las

especies involucradas en la ecuación (b) del mecanismo M2 puede expresarse como:

$$[\star=O[NO]]=K_b [\star=O] p_{NO}^n \quad [15]$$

donde  $n$  es el exponente característico de la isoterma Freundlich, cuyo valor es igual a 1 para el caso límite ideal de isoterma tipo Langmuir. Así la ecuación M2-Ib se transforma en:

$$r = \frac{k_1 P_{O_2}^{0.5} P_{NO}^n}{1 + K_2 P_{O_2}^{0.5} (1 + K_3 P_{NO}^n)} \quad [16]$$

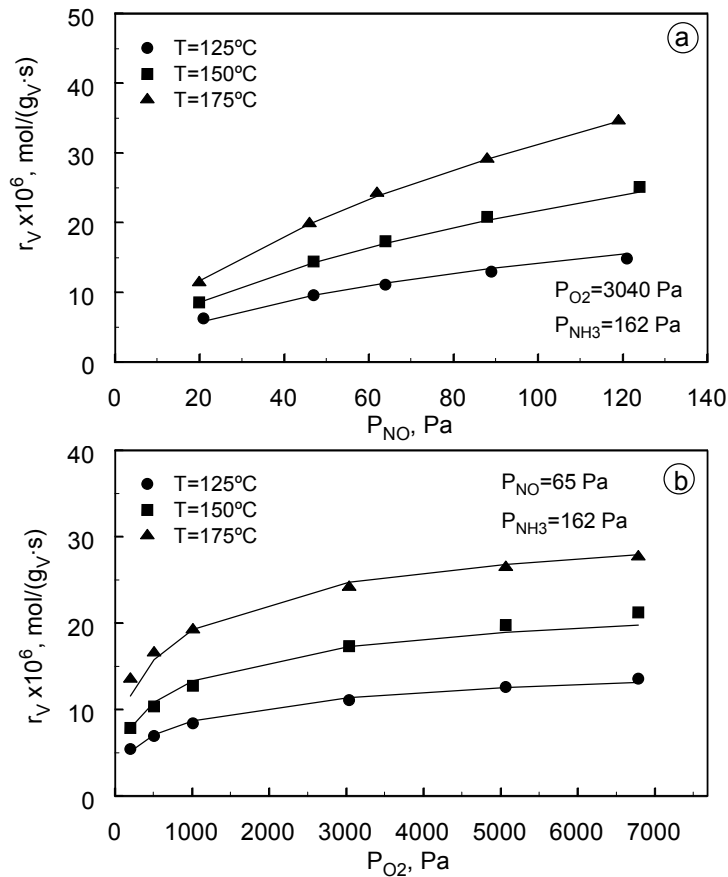


Figura IV.13 Ajustes de los datos experimentales de velocidad de reacción a la ecuación cinética [16]. (a) Variación de la velocidad de reacción respecto a la presión parcial de NO; (b) Variación de la velocidad de reacción respecto a la presión parcial de  $O_2$

En la Figura IV.13 se representan los datos de velocidad de reacción obtenidos experimentalmente con los catalizadores de vanadio soportados sobre monolitos cerámico-carbono activados así como las curvas obtenidas por ajuste a la ecuación [16]. Los ajustes obtenidos son muy buenos, obteniéndose errores del orden del 2.7%. El valor del exponente para la isoterma Freundlich de adsorción de NO,  $n$ , es 0.70, valor similar al obtenido por SZAKACS y col. (1993).

El elevado grado de concordancia entre los valores experimentales de velocidad de reacción y los valores predichos por la ecuación derivada del mecanismo propuesto confirman las hipótesis efectuadas para la obtención de la ecuación cinética [16] a partir de las evidencias experimentales obtenidas en secciones previas, por lo que se puede considerar que el mecanismo de reacción es efectivamente de tipo Langmuir-Hinselwood.

La Tabla IV.4 ofrece los valores de los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste de la ecuación [16] a los valores experimentales de velocidad de reacción. Los valores de las energías de activación mostrados en dicha tabla incluyen las distintas contribuciones de entalpías de las reacciones (a) [oxidación de centros activos] y (b) [adsorción de NO] y la energía de activación de la reacción (e) [reacción SCR] del mecanismo M2-Ib:  $E_1 = E_e + \frac{1}{2} \Delta H_a + \Delta H_b$ ;  $E_2 = \frac{1}{2} \Delta H_a$ ;  $E_3 = \Delta H_b$ . Con estas relaciones se pueden calcular los valores de cada contribución por separado:  $\Delta H_a = 24.8$  kJ/mol;  $\Delta H_b = -21.5$  kJ/mol,  $E_e = 34.4$  kJ/mol. El valor negativo de  $\Delta H_b$  es una muestra evidente de un proceso de adsorción exotérmico. El valor de la energía de activación para la reacción SCR (e) es similar al valor obtenido por KAPTEIJN y col. (1993) para catalizadores de óxidos de manganeso. A partir de los datos recopilados por MARANGOZIS (1992) sobre estudios cinéticos de catalizadores SCR de alta temperatura se obtiene un valor medio de la energía intrínseca de activación para la reacción SCR de  $56.4 \pm 17.6$  kJ/mol (24 catalizadores). Considerando que en los sistemas de alta temperatura el NO reacciona desde la fase gas, la diferencia entre el valor obtenido en este trabajo ( $\sim 34$  kJ/mol) y el obtenido para catalizadores de alta temperatura muestran la diferencia entre las reacciones LH y ER.

Esta diferencia permite explicar por qué el mecanismo ER es operativo a alta temperatura, mientras que el LH lo es a baja temperatura, a través de la diferente pendiente ( $E_a$ ) de  $\log(r)$  frente al inverso de la temperatura para ambos mecanismos (Fig. IV.14). En dicha figura se ha considerado que la temperatura de transición entre mecanismos controlantes es  $\sim 200^\circ\text{C}$ , hipótesis avalada por los trabajos de otros autores comentados a lo largo de este capítulo.

Tabla IV.4 Parámetros cinéticos obtenidos para los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre monolitos cerámico-carbono

$r = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{NO}}^n}{1 + K_2 P_{\text{O}_2}^{0.5} (1 + K_3 P_{\text{NO}}^n)} = \text{mol}_{\text{NO}} \text{ g}_V^{-1} \text{ s}^{-1}$		$n=0.70$ $k_i = k_{i,0} \exp(-E_i/RT)$	
$k_{1,0}$ ( $\text{mol}_{\text{NO}} \text{ g}_V^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-(0.5+n)}$ )	$5.09 \times 10^{-5}$	$E_1$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	25.3
$K_{2,0}$ ( $\text{Pa}^{-0.5}$ )	$5.04 \times 10^{-1}$	$E_2$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	12.4
$K_{3,0}$ ( $\text{Pa}^{-n}$ )	$6.55 \times 10^{-5}$	$E_3$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-21.5

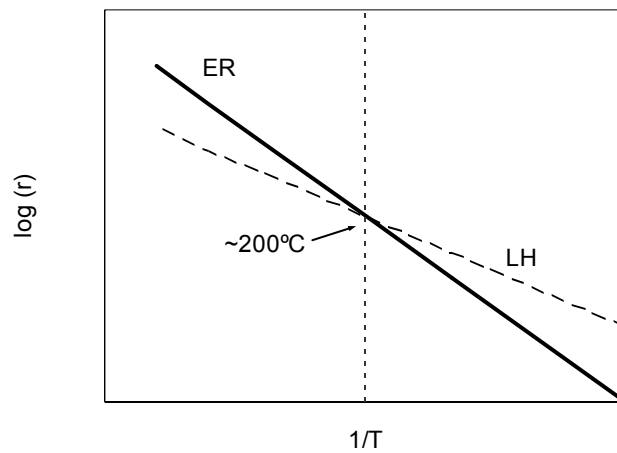


Figura IV.14 Transición entre los mecanismos LH y ER en función de la temperatura de reacción.

#### IV.3.6 Modificación de la actividad de los catalizadores de vanadio en condiciones reales de utilización

Con el objetivo de evaluar cómo afectan las condiciones existentes en una central térmica convencional a la actividad catalítica de los

catalizadores preparados, estos se introdujeron en uno de los conductos de salida de los gases de la Central Térmica de Aboño, de la empresa Hidroeléctrica del Cantábrico S.A. Esta zona de la central térmica reúne las condiciones idóneas de temperatura (en torno a 150°C) para la posible ubicación de este tipo de catalizadores. La Central Térmica, con dos grupos generadores independientes, utiliza como combustible carbón bituminoso y gases de horno alto. La potencia del Grupo I, en el que se introdujeron los catalizadores, es de 360 MW eléctricos.

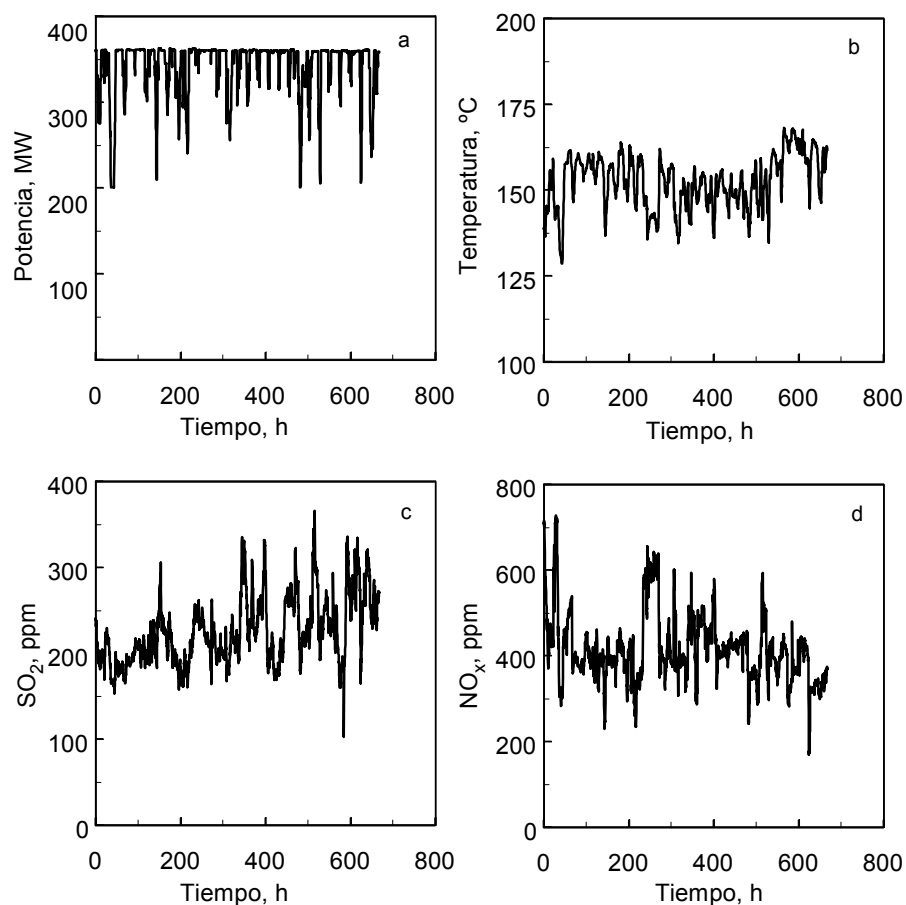


Figura IV.15 Valores típicos de potencia (a), temperatura de los gases (b) y concentraciones de SO<sub>2</sub> (c) y NO<sub>x</sub> (d) en los gases de salida de la Central Térmica de Aboño (Grupo I) durante el mes de septiembre de 2001

Los catalizadores se mantuvieron en el conducto de salida de gases durante tiempos variables, entre los meses de julio de 2001 y febrero de 2002. Durante este periodo se midieron una serie de variables de la corriente de gases en contacto con los catalizadores como la concentración de NO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, temperatura, etc. En la Figura IV.15 se representan los valores de potencia, temperatura de los gases en el conducto, y concentraciones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> durante el mes de septiembre de 2001. En dicha figura se observa que durante este periodo, en el cual la Central funcionó a plena carga (360 MWe), la temperatura de los gases varió entre 135 y 175°C, la concentración de SO<sub>2</sub> se mantuvo en valores comprendidos entre 100 y 350 ppm y la concentración de NO<sub>x</sub> tomó valores comprendidos entre 200 y 700 ppm. La concentración de O<sub>2</sub> en los gases varió entre el 6 y el 10%.

Una vez que los catalizadores se extrajeron del conducto se midió su actividad catalítica (150°C, 700 ppm NO, 800 ppm NH<sub>3</sub>, 3% O<sub>2</sub>, He hasta balance) y se comparó con la actividad catalítica de los monolitos de referencia. Los resultados de estas experiencias se muestran en la Figura IV.16.

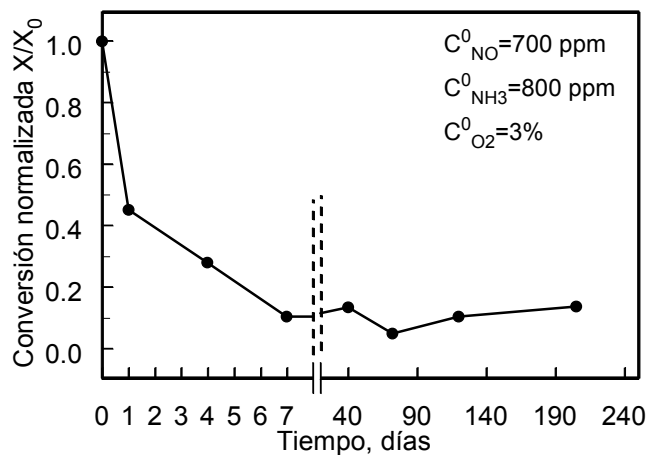


Figura IV.16 Modificación de la conversión normalizada ( $X/X_0$ ) de los catalizadores introducidos en la C.T. Aboño con el tiempo de permanencia en la central. X: conversión medida para el catalizador que ha permanecido en la central;  $X_0$ : conversión medida para el catalizadores de referencia ( $X_0$ :20-28%). T= 150°C, velocidad espacial equivalente  $\sim 11000 \text{ h}^{-1}$

Los resultados de la figura IV.16 muestran que se produjo una alta desactivación al introducir los catalizadores en la central incluso para tiempos de permanencia muy cortos. Así, después de mantener el catalizador durante 24 h en la central este perdió un 40% de su actividad catalítica. Al mantener el catalizador en la Central durante tiempos más largos se alcanzó un valor de aproximadamente el 13% de la conversión inicial, que se mantuvo prácticamente constante.

Para conocer la razón de la rápida desactivación del monolito se llevó a cabo un estudio con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Se obtuvieron espectros de EDX de las muestras analizadas con el fin de analizar la variación de la composición del catalizador.

En la Figura IV.17 se muestra la imagen de una sección de los catalizadores antes de introducirlos en la central (Fig. IV.17a) y tras permanecer 24 h en la misma (Fig. IV.17b-IV.17e). En la Fig. IV.17b se aprecian acumulaciones de cenizas volantes de forma esférica (cenosferas) tras 24 horas en la central, principalmente en las zonas correspondientes al sustrato cerámico. Detalles de esta última imagen se muestran en las Figuras IV.17c y IV.17d en la que se aprecia el depósito de cenosferas, de diámetros inferiores a 4  $\mu\text{m}$  e incluso submicrométricas. En la Figura IV.17f se muestra el espectro EDX de un punto del catalizador (señalado en las Figuras IV.17a y IV.17e como A) antes de introducir el catalizador en la central y después de permanecer en el conducto de gases durante 24 h. La permanencia del catalizador en la central durante 24 h produce un incremento del pico asociado al oxígeno y la aparición de un pico asociado al azufre, sin que se produzcan variaciones importantes en el resto de los picos. Como se comentó en el apartado IV.3.3, la presencia de  $\text{SO}_2$  en el gas produce una pequeña desactivación para temperaturas del orden de 150°C, que provoca una disminución de la actividad de alrededor del 20%. Esta pequeña desactivación no explica la marcada pérdida de actividad catalítica de los materiales introducidos en la central (figura IV.16). La simple presencia de las cenosferas tampoco justifica la pérdida de actividad catalítica ya que si fuera ésta la razón, la eliminación de las mismas mediante soplado a presión

debería producir una recuperación de la actividad catalítica significativa. Sin embargo, en experiencias llevadas a cabo a tal efecto solo se consiguieron ligeras recuperaciones de la actividad catalítica comprendidas en 1-5%.

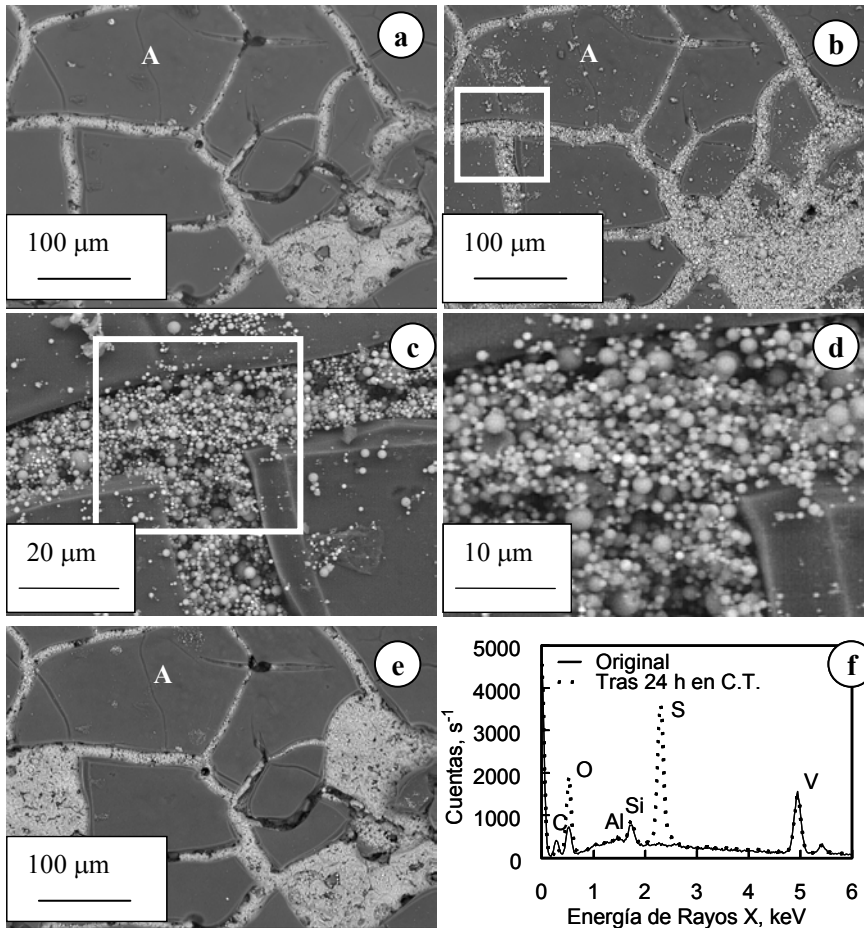


Figura IV.17 Imágenes SEM de (a) una sección de un monolito cerámico-carbono impregnado con vanadio, (b) la misma sección tras 24 h en la Central Térmica de Aboño, (c) detalle de la figura IV.17b, (d) detalle de la figura IV.17c, (e) vista de la sección mostrada en la figura IV.17a tras soplado con aire a presión (f) espectro EDX del punto A de los catalizadores de las figuras IV.17a y IV.17e

Normalmente, la desactivación de los catalizadores de vanadio se atribuye a alguna de las siguientes causas (FORZATTI, 2001): i) sinterización de la fase activa del catalizador; ii) envenenamiento causado por metales



alcalinos y taponamiento de poros por  $\text{CaSO}_4$ ; y iii) envenenamiento por As. La sinterización generalmente se produce a altas temperaturas ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) disminuyendo la reducción de  $\text{NO}_x$  (ODENBRAND y col., 1991) si bien el proceso de sinterización está catalizado por la presencia de vapor de agua. Debido a las moderadas condiciones de temperatura a las que se mantuvo el catalizador, la sinterización del vanadio no parece ser la causa de la desactivación. Otra posible causa de pérdida de actividad es la desmetalización progresiva del catalizador. Se determinó el contenido en vanadio de los catalizadores antes y después de su introducción en la central térmica sin que se observasen variaciones importantes de la concentración del mismo por lo que se desestimó este factor. Estos resultados se recogen en la Tabla IV.5. También se llevó a cabo el análisis del contenido en arsénico mediante análisis por ICP-MS de algunos de los catalizadores que se mantuvieron en la central. En la Tabla IV.5 se muestran los valores correspondientes en base al contenido de carbono de los catalizadores. Se observa que el aumento del tiempo de permanencia en el conducto de gases de la central produce un aumento en el contenido de As depositado paralelo a la disminución de la actividad catalítica ( $k_c/k_{c0}$ ).

Tabla IV.5 Variación de la actividad catalítica y del contenido de vanadio y arsénico de los monolitos introducidos en la Central Térmica de Aboño.

Tiempo CT Aboño (días)	$k_c/k_{c0}^a$	$\%V/(\%V)_0$	As ( $\mu\text{gAs}\cdot\text{gC}^{-1}$ )
1	0.435	1.136	132.4
4	0.258	1.129	-
7	0.100	0.779	-
40	0.116	1.152	637.3
72	0.047	-	2489.4
120	0.101	-	-
205	0.135	-	-

<sup>a</sup>  $k_c$  y  $k_{c0}$  calculadas utilizando la ecuación [2] y los coeficientes de la Tabla IV.1

<sup>b</sup> Relación entre el contenido de vanadio del catalizador fresco y el catalizador tras permanecer en la central.

El efecto desactivante del As en catalizadores para la SCR, principalmente basados en óxidos de vanadio, ha sido señalado por diversos autores (GUTBERLET y SCHALLERT, 1993; JANSSEN y MEIJER, 1993; HUMS

y GÖBEL, 1991; HUMS, 1992, 1998) y se asocia a la supresión de la formación de los centros ácidos de Lewis donde tiene lugar la adsorción de  $\text{NH}_3$  (PÂRVULESCU y col., 1998). El arsénico se encuentra como  $\text{As}_2\text{O}_3$  en la fase gas en concentraciones comprendidas entre  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $10 \text{mg}/\text{m}^3$  (JANSSEN, 1999), correspondiendo el extremo superior a calderas de tipo *wet bottom* (con retirada de cenizas fundidas). La superficie del catalizador capturará irreversiblemente concentraciones de As en la fase gaseosa incluso cuando la concentración del mismo es del orden de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (GUTBERLET y SCHALLERT, 1993). Sin embargo, en sistemas con calderas *dry-bottom*, como es el caso de la central de Aboño, la contaminación de la superficie del catalizador se asocia principalmente a las cenizas volantes donde se encuentra principalmente el arsénico. Cabe destacar que cuando el catalizador se coloca aguas abajo de una unidad de desulfuración no se produce pérdida de la actividad catalítica (JANSSEN, 1999) ya que gran parte del arsénico queda retenido en la solución de lavado.

En nuestro caso, como ya se ha comentado, el arsénico sale de la caldera principalmente en las cenizas volantes. Sin embargo, los análisis de As en el catalizador retirado de la planta de Aboño se efectuaron sobre muestras previamente sopladas con aire. Este hecho parece indicar que el As se adsorbe en el catalizador desde la fase gas. En este sentido hay que apuntar que aunque la concentración de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en la corriente de salida de Aboño sea muy baja, la baja temperatura y el carácter microporoso del catalizador favorecerán su adsorción.

De todo lo anterior parece deducirse que la principal pérdida de actividad catalítica del catalizador se debe al envenenamiento por arsénico. Otra posible causa coadyuvante puede ser la sulfatación del catalizador. Se efectuó un ensayo de desorción térmica programada sobre los catalizadores utilizados en la central para estudiar la evolución des  $\text{SO}_2$  liberado. Los resultados de esta experiencia, junto con los de los correspondientes a los catalizadores desactivados en el laboratorio ( $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ ) se muestran en la Figura IV.18. En ambos casos la señal correspondiente a la presencia de azufre comenzó a producirse a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , aunque

existen claras diferencias entre ambos espectros. En el caso de los catalizadores desactivados en el laboratorio se obtuvo un único pico con un máximo  $\sim 290^\circ\text{C}$  que se corresponde con la liberación del ácido sulfúrico. Este pico también se observó en el espectro correspondiente al catalizador desactivado en la central, en el que se observaron además otros dos picos, a  $\sim 380$  y  $\sim 480^\circ\text{C}$  respectivamente. El primero de estos picos podría atribuirse a la descomposición de  $\text{SnSO}_4$  que tiene lugar a temperaturas superiores a  $360^\circ\text{C}$  y produce principalmente  $\text{SO}_2$ , mientras que el pico a  $480^\circ\text{C}$  se puede asociar a la descomposición del  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . La simple presencia de estos sulfatos en el catalizador, asociados a las cenizas volantes, no es suficiente para justificar sin más la desactivación del mismo.

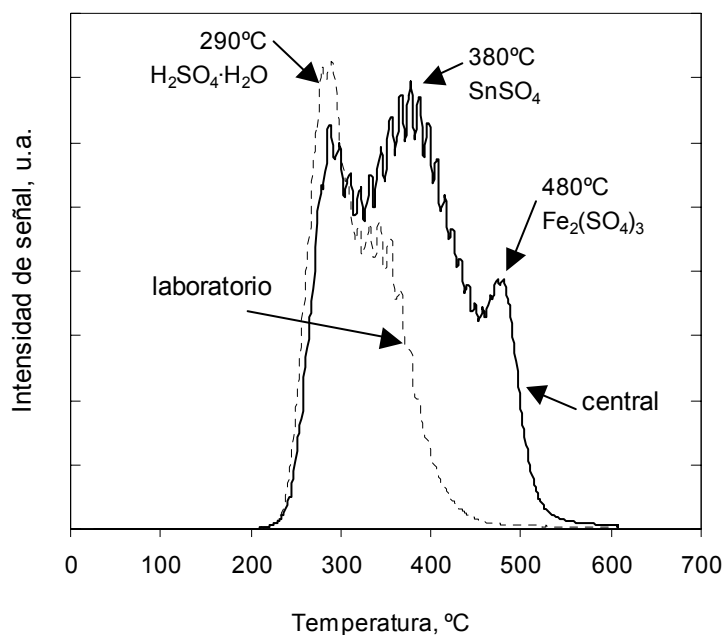


Figura IV.18 Espectros obtenidos durante la TPD realizada sobre catalizadores de óxido de vanadio desactivados en la central térmica (205 días) y en el laboratorio.

A partir de la discusión anterior no es posible asociar la desactivación de los catalizadores a una única causa. La presencia de cenosferas produce una pequeña pérdida de la actividad catalítica correspondiente a la ligera recuperación (1-5%) de la actividad al efectuar un

programa de soplado sobre los catalizadores. La presencia de SO<sub>2</sub> en el gas de salida produce también una ligera desactivación del catalizador (~20%), como se detectó en los experimentos llevados a cabo en el laboratorio. No obstante, la causa principal de la desactivación ha de ser el envenenamiento provocado por la presencia de As (detectado por ICP-MS) y otras sustancias, entre las cuales se han detectado distintos sulfatos. Como se comentó anteriormente, la central no dispone de una unidad de desulfuración por lo que la colocación de estos catalizadores en una central que disponga de dicho equipo de limpieza de gases produciría una menor desactivación de los catalizadores al reducir la cantidad de SO<sub>2</sub> y As en la corriente de salida (JANSSEN, 1999).

#### *IV.3.6.1 Diseño de un reactor SCR*

En este apartado se va a realizar un sencillo estudio que permita estimar, de forma aproximada, la cantidad de catalizador necesario en un sistema SCR de eliminación de NO<sub>x</sub> aplicado a las condiciones de la Central Térmica de Aboño. Este estudio permitirá tener una idea aproximada del volumen de catalizador necesario.

Con los datos disponibles en este momento es posible efectuar un diseño aproximado del reactor SCR considerando que se comporta como un reactor de lecho fijo con flujo de pistón, que no se produce pérdida de carga en el mismo y que la cinética se rige por la ecuación potencial [2] y los exponentes de la Tabla IV.1, o de forma simplificada por la ecuación:

$$r = k \left[ P_{\text{NO}}^0 (1 - X) \right]^a P_{\text{O}_2}^c \quad [17]$$

Efectuando un balance a un elemento diferencial del reactor integral de flujo de pistón se llega a la ecuación:

$$F_{\text{NO}}^0 dX = r_c dw_c \quad [18]$$

donde  $F_{\text{NO}}^0$  es el flujo molar de NO a la entrada del reactor,  $w_c$  la masa de carbono del catalizador y el subíndice c de la velocidad de reacción,  $r_c$ , indica que la velocidad de reacción está referida a la masa de carbono. Sustituyendo la ecuación [17] en la ecuación [18] e integrando se llega a la siguiente ecuación:

$$w_c = \frac{F_{\text{NO}}^0}{k_c (P_{\text{NO}}^0)^a P_{\text{O}_2}^c} \frac{1 - (1 - X)^{1-a}}{1 - a} \quad [19]$$

Esta ecuación es válida cuando no existe defecto de amoníaco, es decir cuando la relación  $m = (\text{NH}_3/\text{NO}) \geq 1$ . En la práctica, esta relación debe mantenerse en valores inferiores a la unidad con el fin de minimizar las emisiones de amoníaco no reaccionado (*ammonia slip*) a la atmósfera. Considerando este efecto, el grado de reducción real ( $\eta$ ) está relacionado con el teórico ( $X$ ) según la ecuación:

$$\eta = m X \quad [20]$$

Esta ecuación fue propuesta por CHO (1994) y aplicada por MUÑIZ (1997) para el diseño de sistemas SCR. Si fijamos un límite máximo de emisión de amoníaco a la atmósfera en  $S$  ppm, y tenemos en cuenta el grado de reducción de NO ( $\eta$ ), es posible estimar  $m$  a partir de un simple balance de materia:

$$m = \eta + \frac{S}{C_{\text{NO}}^0} \quad [21]$$

siendo  $C_{\text{NO}}^0$  la concentración de NO a la entrada del reactor (ppm). En la práctica, el límite máximo de emisión de amoníaco a la atmósfera se sitúa en torno a las 10 ppm (CHO, 1994).

De acuerdo con los valores reales de concentración, temperatura y caudal de gases en la Central Térmica se calculó el volumen de catalizador necesario para eliminar el NO. En la Figura IV.19 se representa el volumen

necesario en las condiciones de reacción típicas (1300 NDm<sup>3</sup>/h; 150°C, 400 ppm NO, emisión de amoníaco 5 ppm) en función de la constante cinética ( $k_c$ ) de los catalizadores. Las líneas discontinuas verticales de dicha figura se corresponden con los valores de la constante cinética asociados al catalizador fresco ( $k_c=4.5 \cdot 10^{-9} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_C^{-1} \text{ Pa}^{-0.83}$ ) y al catalizador desactivado después de haber permanecido 200 días en la central térmica ( $k_c=5.8 \cdot 10^{-10} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}_C^{-1} \text{ Pa}^{-0.83}$ ).

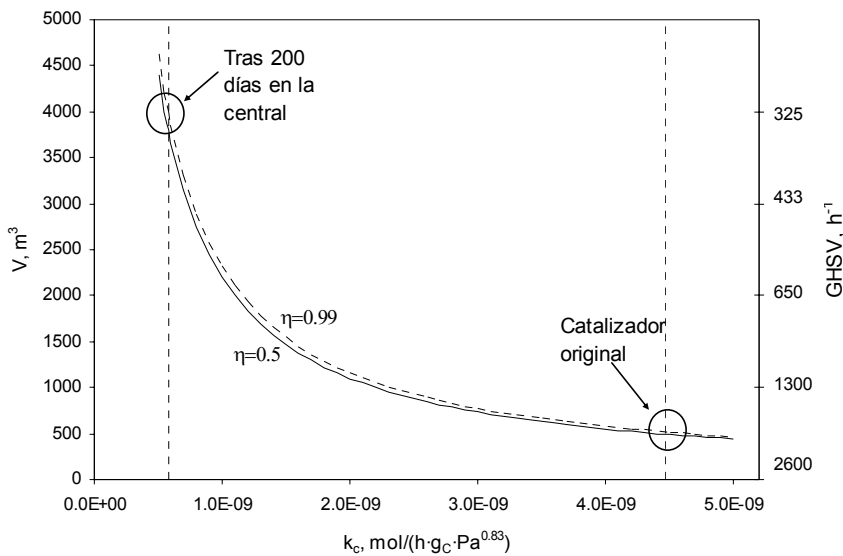


Figura IV.19 Volumen de catalizador necesario para la SCR de NO en las condiciones reales de operación de la Central Térmica ( $T=150^\circ\text{C}$ , 400 ppm NO,  $Q: 1300000 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

En la Figura IV.19 se observa que el volumen de unidad SCR depende estrechamente de la constante cinética de los catalizadores. Así, el volumen necesario para la reducción del NO considerando la constante cinética del catalizador original es inferior a  $500 \text{ m}^3$ , mientras que para el catalizador que ha permanecido más de 200 días en la central, el volumen de unidad SCR necesario para tratar los gases de salida se sitúa alrededor de los  $4000 \text{ m}^3$ . Este valor es demasiado importante como para considerar la posibilidad de la utilización de estos catalizadores en las condiciones concretas de esta central. Sin embargo, el volumen obtenido con el catalizador fresco es más razonable, por lo que sería interesante llevar a cabo

la reacción en condiciones de ausencia de As para eliminar la principal fuente de la desactivación y que los catalizadores desarrollados sean aplicables en las condiciones reales de reacción. Asimismo, la utilización de estos catalizadores en centrales que dispongan de un sistema de desulfuración haría disminuir considerablemente el volumen de catalizador necesario para su aplicación.

#### IV.4 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este capítulo son las siguientes:

- Los catalizadores de vanadio muestran una elevada estabilidad a baja temperatura en presencia de  $O_2$ , superior a la presentada por los catalizadores de manganeso, aunque la presencia de vanadio cataliza la reacción de gasificación del carbono a temperaturas superiores a  $150^\circ C$ . Estos catalizadores mantienen dicha estabilidad durante tiempos elevados (del orden de 5000 h) en condiciones reales de utilización.
- La presión de  $NO$  y  $O_2$  influye notablemente sobre la actividad catalítica, de forma que se produce un incremento de la velocidad de reacción al aumentar la presión parcial de estos gases. Se ha comprobado que la variación de la presión de  $NH_3$  no modifica la actividad catalítica y que la reacción tiene lugar incluso en ausencia de  $O_2$ . La actividad de los catalizadores desarrollados aumenta con la temperatura de reacción. En las condiciones de reacción estudiadas no se ha detectado la presencia de  $N_2O$ , por lo que la selectividad de los catalizadores de vanadio es siempre 1.
- La presencia de  $SO_2$  produce una ligera desactivación en el catalizador cuando la reacción se lleva a cabo a  $150^\circ C$ . Esta desactivación produce una pérdida de la actividad catalítica del catalizador del orden del 20%. Los catalizadores de vanadio desarrollados son mucho más resistentes al  $SO_2$  que los catalizadores de Mn.

- La presencia de vapor de agua produce una disminución de la actividad catalítica. La actividad inicial se recupera prácticamente en su totalidad al retirar el agua de la corriente gaseosa. Los experimentos realizados muestran que el agua se adsorbe de forma competitiva con el NO, mientras que la presencia de vapor de agua no tiene influencia sobre la adsorción de NH<sub>3</sub>. La visión conjunta de estos resultados sugiere que tanto el NH<sub>3</sub> como el NO reaccionan desde la fase adsorbida. Los experimentos realizados tras el tratamiento con SO<sub>2</sub> también señalan que la reacción SCR tiene lugar mediante un mecanismo de tipo Langmuir-Hinselwood.
- La ecuación cinética derivada del mecanismo Langmuir-Hinselwood proporciona un ajuste bueno de los datos cinéticos obtenidos experimentalmente lo que confirma los indicios mostrados por los resultados de los experimentos sobre catalizadores tratados con SO<sub>2</sub> y en presencia de vapor de agua.
- Los experimentos llevados a cabo en condiciones reales (C.T. Aboño) muestran que se produce una pérdida importante de la actividad catalítica incluso para periodos cortos de tiempo. Así, tras 24 h en la Central, la conversión se reduce a un 40% de la conversión inicial, mientras que tras 200 días, la conversión de los catalizadores se reduce hasta un 13% de la conversión inicial. La razón de la pérdida de actividad catalítica se atribuye principalmente a la presencia de cantidades variables de As así como a la formación de sulfatos superficiales.
- El volumen de reactor SCR necesario para llevar a cabo la reacción en las condiciones reales de la C. T. Aboño es muy grande (~5000 m<sup>3</sup>) debido a la gran desactivación que las condiciones reales de operación, fundamentalmente la presencia de As, producen en el catalizador de vanadio desarrollado.



#### IV.5 BIBLIOGRAFÍA

AMIRIDIS, MD; WACHS, IE; DEO, G; JEHNG, JM; KIM, DS, *Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>: Influence of Vanadia loading, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>*, J. Catal., 161, 247-253, 1996

BOND, GC; TAHIR, SF, *Vanadium oxide monolayer catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity*, Appl. Catal., 71, 1-31, 1991

BOSCH, H; JANSSEN, FJIG, *Catalytic reduction of Nitrogen Oxides*, Catal. Today, 2, 369-532, 1988

BUSCA, G; LIETTI, L; RAMIS, G; BERTI, F, *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review*, Appl. Catal. B. Environ. 18, 1-36, 1998

CHEN, JP; YANG, RT; BUZANOWSKI, MA; CICHANOWICZ, JE, *Cold Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide for Flue Gas Applications*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1431-1435, 1990

CHO, SM, *Properly apply Selective Catalytic Reduction for NO<sub>x</sub> Removal*, Chem. Eng. Prog., 90-1, 39-46, 1994

CURRY-HYDE, E; BAIKER, A, *Amorphous Chromia for low-temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1985-1989, 1990

ECONOMIDIS, NV, PEÑA, DA; SMIRNIOTIS, PG, *Comparison of TiO<sub>2</sub>-based oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO: effect of ageing the vanadium precursor solution*, Appl. Catal. B. Environ. 23, 123-134, 1999

FORZATTI, P, *Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis*, Appl. Cat. A. Gen., 222, 221-236, 2001

GRZYBEK, T; PASEL, J; PAPP, H, *Supported manganese catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia*, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 341-348, 1999

GRZYBEK, T; PAPP, H, *Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia on Fe<sup>3+</sup>-promoted active carbon*, Appl. Cat. B. Environ., 1, 271-283, 1992

GUTBERLET, H; SCHALLERT, B, *Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from coal fired plants*, Catal. Today, 16, 207-236, 1994

HUMS, E, *Mechanistic effects of Arsenic oxide on the catalytic components of DeNO<sub>x</sub> catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1030-1035, 1992

HUMS, E, GÖBEL, HE, *Effects of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Phase Composition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (anatase) DeNO<sub>x</sub> catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1814-1818, 1991

HUMS, E, *Is advanced SCR technology at a standstill? A provocation for the academic community and catalyst manufacturers*, Catal. Today, 42, 25-35, 1998

INOMATA, M; MIYAMOTO, A; MURAKAMI, Y, *Mechanism of the Reaction of NO and NH<sub>3</sub> on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition*, J. Catal. 62, 140-148, 1980

JANSSEN, F, *Environmental Catalysis-Stationary Sources* in ERTL, G; KNÖZINGER, H; WEITKAMP, J, *Environmental Catalysis*, Wiley-VCH, 1999

JANSSEN, F; MEIJER, R, *Quality control of DeNO<sub>x</sub> catalysts. Performance testing, surface analysis and characterization of DeNO<sub>x</sub> catalysts*, Catal. Today, 16, 157-185, 1993

KAMATA, H; TAKAHASHI, K; ODENBRAND, CUI, *Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(WO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> Commercial SCR Catalyst*, J. Catal. 185 106-113, 1999

KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; DEKKER, NJJ; MOULIJN, JA, *Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Ind. Eng. Chem. Res. 32, 445-452, 1993

KASAOKA, S; SASAOKA, E; IWASAKI, H, *Vanadium Oxides (V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>) Catalysts for Dry-Type and Simultaneous Removal of Sulfur Oxides and Nitrogen*

*Oxides with Ammonia at Low Temperature*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1226-1232, 1989

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Reactivity of adsorbed NH<sub>3</sub> and NO complexes*, J. Catal., 171, 219-230, 1997

KOEBEL, M; ELSENER, M, *Selective catalytic reduction of NO over commercial DeNO<sub>x</sub> catalysts: experimental determination of kinetic and thermodynamic parameters*, Chem. Eng. Sci., 53, 657-669, 1998

LINTZ, HG; TUREK, T, *Intrinsic kinetics of nitric oxide reduction by ammonia on a vanadia-titania catalyst*, Appl. Catal. 85, 13-25, 1992

MARANGOZIS, J, *Comparison and Analysis of Intrinsic Kinetics and Effectiveness Factors for the Catalytic Reduction of NO with Ammonia in the Presence of Oxygen*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 987-994, 1992

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides. Part II. Effect of procedures for impregnation and active phase formation*, Appl. Catal. B Environ. 34 (1) 55-71, 2001

MARBÁN, G; ANTUÑA, R; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over activated carbon fiber composite-supported metal oxides*, Appl. Catal. B Environ. 41, 323-338, 2003

MARTÍN-MARTÍNEZ, JM; SINGOREDJO, L; MITTELMEIJER-HAZELEGER, M; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA, *Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over activated carbons. I: Effect of origin and activation procedure on activity*, Carbon, 32, 897-904, 1994

MUÑIZ, J, *Retención de SO<sub>2</sub> y reducción catalítica selectiva de NO a baja temperatura mediante fibras de carbono activadas*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1997

MUÑIZ, J; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide-based fibres*, Appl. Catal. B. Environ., 23, 25-35, 1999

MUÑIZ, J; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres*, Appl. Catal. B. Environ., 27, 27-36, 2000

NOKAZI, F; YAMAZAKI, K; INOMATA, T, *Low temperature activity of the copper oxide catalyst supported on activated carbon for reduction of nitric oxide with ammonia*, Chemistry letters, 521-524, 1977

ODENBRAND, CUI; GABRIELSSON, PLT, BRANDIN, JGM; ANDERSSON, LAH, *Effect of water vapor on the selectivity in the reduction of nitric oxide with ammonia over vanadia supported silica-titania*, Appl. Catal., 78, 109-123, 1991

PARK, TS; JEONG, SK; HONG, SH, HONG, SC, *Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with NH<sub>3</sub> over Natural Manganese Ore at Low Temperature*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 4491-4495, 2001

PÂRVULESCU, VI; GRANGE, P; DELMON, B, *Catalytic removal of NO*, Catal. Today, 46, 322-316, 1998

PASEL, J; KAßNER, P; MONTANARI, B; GAZZANO, M; VACCARI, A; MAKOWSKI, W; LOJEWSKI, T; DZIEMBAJ, R; PAPP, H, *Transition metal oxides supported on active carbons as low-temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B Environ. 18, 199-213, 1998

RAMIS, G; BUSCA, G; BREGANI, F; FORZATTI, P, *Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen oxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction*, Appl. Catal., 64, 259-278, 1990

SHELEF, M; KUMMER, JT, *The behaviour of nitric oxide in heterogeneous catalytic reactions*, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 67 (115), 74, 1971

SINGOREDJO, L; KORVER, R; KAPTEIJN, F; MOULIJN, J, *Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Appl. Catal. B Environ. 1, 297-316, 1992

SINGOREDJO, L; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA, MARTÍN-MARTÍNEZ, JM; BOEHM, HP, *Modified activated carbons for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>*, Carbon, 31, 213-222, 1993

SINGOREDJO, L; SLAGT, M; WEES, F; KAPTEIJN, F; MOULIJN, J, *Selective Catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon supported copper catalysts*, Catal. Today 7, 157-165, 1990

STEGENGA, S; VAN WAVEREN, M; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, JA, *Stability of Carbon-supported Catalysts in an oxidizing environment*, Carbon 30, 577-585, 1992

SRNAK, TZ; DUMESIC, JA; CLAUSEN, BS; TÖRNQVIST, E; TOPSØE, NY, *Temperature-programmed desorption/reaction and in situ spectroscopic studies of vanadia/titania for catalytic reduction of nitric oxide*, J. Catal., 135, 246-262, 1992

SZAKACS, S; ALTENA, GJ; FRANSEN, T; VAN OMMEN, JG; ROSS, JRH, *The selective reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Zirconia Supported Vanadia Catalysts*, Catal. Today, 16,237-245, 1993

TENG H; HSU, YF; TU, YT, *Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon catalysts - the influence of carbon surface structure and the global kinetics*, Appl. Cat. B. Environ., 20, 145-154, 1999

TUFANO, V; TURCO, M, *Kinetic modelling of nitric oxide reduction over a high-surface area V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst*, Appl. Catal. B. Environ., 2, 9-26, 1993

VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*, Microp. Mesop. Mat. 43, 113-126, 2001

WILLEY, RJ; ELRIDGE, JW; KITTRELL, JR, *Mechanistic model of the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 226-, 1985

WILLI, R; BODUIT, B; KOEPEL, RA; WOKAUN, A; BAIKER, A, *Selective Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over vanadia-based commercial catalysts*:

*parametric sensitivity and kinetic modelling*, Chem. Eng. Sci., 51, 2897-2902, 1996

WONG, WC; NOBE, K, *Kinetics of NO reduction with NH<sub>3</sub> on "chemical mixed" and impregnated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 564-568, 1984

WONG, WC; NOBE, K, *Reduction of NO with NH<sub>3</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and TiO<sub>2</sub>-Supported metal oxide catalysts*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 179-186, 1986

YOSHIKAWA, M; YASUTAKE, A; MOCHIDA, I, *Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by metal oxides supported on active carbon fibers*, Appl. Catal. A. Gen. 173, 239-245, 1998

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H, *A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures*, Appl. Catal. B Environ. 23, L229-L233, 1999a

ZHU, Z; LIU, Z; NIU, H; LIU, S, *Promoting Effect of SO<sub>2</sub> on Activated Carbon-Supported Vanadia Catalyst for NO Reduction by NH<sub>3</sub> at Low Temperatures*, J. Catal. 187, 245-248, 1999b

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H; HU, T; LIU, T; XIE, Y, *NO reduction with NH<sub>3</sub> over an activated carbon-supported copper oxide catalysts at low temperatures*, Appl. Catal. B 26, 25-35, 2000a

ZHU, Z; NIU, H; LIU, Z; LIU, S, *Decomposition and Reactivity of NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CA Catalysts used for NO reduction with ammonia*, J. Catal., 195, 268-278, 2000b

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H, *Catalytic NO reduction with ammonia at low temperatures on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalysts: effect of metal oxides addition and SO<sub>2</sub>*, Appl. Catal. B. Environ., 30, 267-276, 2001a

ZHU, Z; LIU, Z; LIU, S; NIU, H; LIU, S; HU, T; LIU, T; XIE, Y, *Mechanism of SO<sub>2</sub> promotion for NO reduction with NH<sub>3</sub> over activated carbon-supported vanadium oxide catalyst*, J. Catal., 197, 6-16, 2001b

## **V. MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE NO CON NH<sub>3</sub> A BAJA TEMPERATURA SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE MANGANESO SOPORTADOS EN MONOLITOS CERÁMICO-CARBONO**

### **V.1 INTRODUCCIÓN**

En los capítulos anteriores se desarrolló un procedimiento para la preparación de catalizadores formados por óxidos de manganeso soportados sobre materiales cerámico-carbono y se evaluó su comportamiento en las condiciones de reacción, estudiando la influencia de distintas variables (composición de los gases y temperatura de reacción, SO<sub>2</sub> y vapor de agua) sobre la actividad catalítica y la selectividad de dichos catalizadores.

Como se comentó anteriormente (Capítulos III y IV), los catalizadores empleados para la SCR de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> a altas temperaturas utilizan mayoritariamente vanadio como metal activo. En el caso de bajas temperaturas se ha analizado el comportamiento de óxidos de diversos metales de transición (Fe, V, Cr, Ni, Mn), de entre los cuales cabe destacar los óxidos de manganeso. Existen diversos estudios cuyo objetivo es conocer el mecanismo de la reacción SCR a baja temperatura (<250°C) sobre óxidos de Mn (KAPTEIJN y col., 1993, 1994a, KIJLSTRA y col., 1997a y 1997b, 1999; GRZYBEK y col., 1998) aunque hasta el momento no existe un acuerdo en las conclusiones alcanzadas. Esto puede ser debido, al menos en parte, a la complejidad de la fase activa, formada típicamente por una mezcla de óxidos (MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub>). Además, la formación de complejos de NO fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador (KIJLSTRA y col., 1997a y 1997b) provoca un ciclo de histéresis de la actividad catalítica con la temperatura (GRZYBEK y col., 1999; MARBÁN y FUERTES, 2001b), que se asocia con desactivación parcial del catalizador, lo cual añade complejidad al sistema catalítico.

Los puntos principales que conciernen al mecanismo de reacción fueron minuciosamente analizados por KIJLSTRA y col. (1997a y 1997b) y KAPTEIJN y col. (1994a) y pueden resumirse en los siguientes:

- i) el papel del oxígeno
- ii) la naturaleza de las especies activas de  $\text{NH}_3$
- iii) el mecanismo de reacción (Langmuir-Hinselwood, LH, o Eley-Rideal, ER) y
- iv) la progresiva desactivación del catalizador durante la reacción.

Estos autores utilizan en sus estudios óxidos de manganeso soportados sobre alúmina, y aunque existe cierta incertidumbre sobre el estado de oxidación del óxido analizado, consideran que es principalmente +3 (KIJLSTRA y col., 1997a y b) y una mezcla +2/+3 (KAPTEIJN y col., 1994a). Ambos grupos coinciden en esencia en que el  $\text{NH}_3$  se encuentra adsorbido de forma coordinada en centros ácidos de tipo Lewis de la fase activa de óxido de manganeso, y como iones amonio en centros ácidos de tipo Brønsted del soporte de alúmina. Sin embargo, sólo los centros Lewis participan en la reacción SCR, parcialmente mediante la formación de un intermedio de tipo amida formado por la abstracción de un átomo de hidrógeno por un centro oxidado. La abstracción de más átomos de hidrógeno da lugar a la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  (KAPTEIJN y col., 1994a). Ambos grupos indican también que el NO puede adsorberse en centros oxidados de manganeso, desde los cuales puede reaccionar con  $\text{NH}_3$  adsorbido contiguamente mediante un mecanismo de tipo LH, aunque la mayor parte de la formación de  $\text{N}_2$  tiene lugar mediante la reacción de NO desde la fase gas en un mecanismo ER.

KIJLSTRA y col. (1997a y 1997b) estudiaron el papel del oxígeno en el ciclo catalítico con mayor profundidad, concluyendo que el oxígeno estructural del óxido de manganeso no podía participar en la reacción SCR en ausencia de oxígeno en fase gas. De acuerdo con el esquema de estos autores, el papel del  $\text{O}_2$  consiste principalmente en la abstracción de

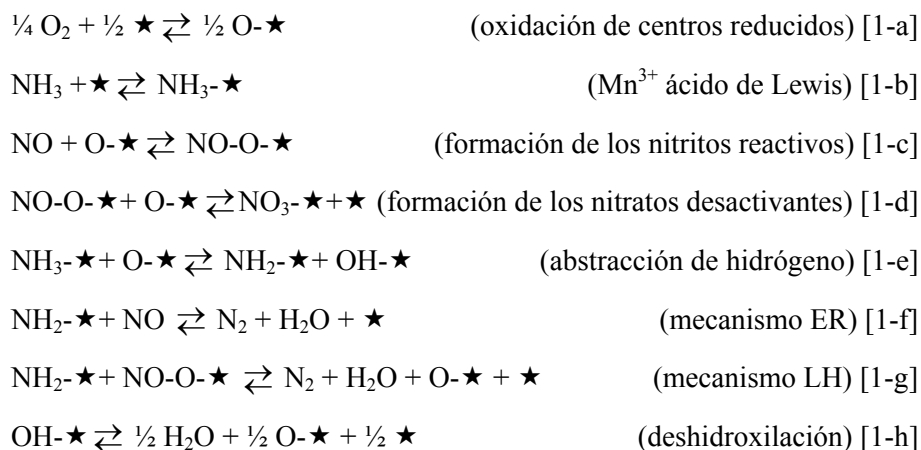


hidrógeno del  $\text{NH}_3$  adsorbido así como en la reoxidación de la fase activa para cerrar el ciclo redox.

Con respecto al papel del NO, KAPTEIJN y col. (1994a) consideran que este puede oxidarse parcialmente en la fase gas para dar  $\text{NO}_2$ , que se adsorbe con mayor facilidad. Por el contrario, KIJLSTRA y col. (1997a y 1997b) consideran que esta es una ruta poco importante de formación de especies superficiales en las condiciones SCR, y que la adsorción de NO es llevada a cabo en centros oxidados superficiales formados durante la reacción SCR por oxidación con el  $\text{O}_2$  en fase gas. En opinión de estos últimos autores el NO adsorbido interviene de dos formas distintas en la reacción SCR:

- i) en forma de nitritos que reaccionan con el  $\text{NH}_3$  adsorbido según un mecanismo LH y
- ii) oxidado a nitratos produciendo la desactivación del catalizador.

Con estas consideraciones proponen el siguiente mecanismo para la reacción SCR sobre  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas inferiores a  $230^\circ\text{C}$ .



Aunque este mecanismo constituye la conclusión de un estudio altamente refinado, aún existen algunos puntos poco claros que han de ser objeto de un análisis adicional. Una de estas cuestiones se refiere al proceso de desactivación [1-d]. Si los nitratos se forman por esta reacción irreversible en centros oxidados, que también intervienen en la abstracción

de hidrógeno [1-e] sería de esperar una completa desactivación del catalizador para tiempos de reacción largos. Sin embargo, se sabe que se alcanza un valor estable de actividad catalítica distinta de cero para tiempos largos. Adicionalmente la afirmación de que el oxígeno estructural no puede participar en la reacción SCR no parece estar completamente justificada. De hecho, en ausencia de O<sub>2</sub> en la fase gas, los resultados de espectroscopía de infrarrojos de KIJLSTRA y col. (1997a y 1997b) y KAPTEIJN y col. (1994a) muestran que se produce abstracción de hidrógeno, puesto que ambos observan la presencia de grupos -NH<sub>2</sub> tras la adsorción de NH<sub>3</sub> en ausencia de O<sub>2</sub>.

El *objetivo* de este capítulo es añadir nueva información sobre los resultados ofrecidos anteriormente, con la intención de clarificar algunos de los puntos discutidos previamente utilizando catalizadores de óxidos de manganeso soportados sobre carbono. Estos catalizadores serán analizados mediante experimentos de respuesta a escalones y desorción térmica programada (TPD) en combinación con un procedimiento de deconvolución utilizado en trabajos previos (DE LA PUENTE y col., 1998; ALONSO y col., 2001, MARBÁN y CUESTA, 2001). Los experimentos seleccionados proporcionan información cualitativa y cuantitativa, por lo que se pueden establecer relaciones entre especies adsorbidas y centros superficiales. El *objetivo último* de este capítulo es ofrecer un mecanismo detallado para la reacción SCR a baja temperatura sobre óxidos de manganeso soportados en carbono.

## **V.2    PARTE EXPERIMENTAL**

### ***V.2.1    Preparación del catalizador y de los óxidos puros***

#### ***V.2.1.1 Preparación del catalizador***

El método desarrollado para preparar el catalizador monolítico (CC-Mn) ha sido extensamente descrito en los Capítulos I y II de esta Tesis, así como en los artículos de VALDÉS-SOLÍS y col. (2001a y 2001b). Las principales etapas de este procedimiento son: i) impregnación del monolito en resina fenólica líquida; ii) eliminación del exceso de disolución mediante

rotación (5000 r.p.m.); iii) curado en aire (150°C); iv) carbonización en atmósfera inerte (700°C, N<sub>2</sub> 1h); v) repetición de las etapas i-iv; vi) activación con vapor de agua (25%, 700°C) hasta el grado de activación deseado; vii) oxidación del recubrimiento carbonoso con HNO<sub>3</sub> (40% vol., 90°C, 4h); viii) intercambio con NaOH (0.05M, 20h); ix) impregnación con Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.068M, 24h) y x) calcinación (400°C, N<sub>2</sub>, 1h). Estos catalizadores tienen un contenido en Mn referido al carbono de 7.1±0.9%.

Debido a las interferencias que provoca la presencia de material cerámico en algunos de los métodos utilizados para la caracterización de los catalizadores (FTIR, XRD) se utilizaron también catalizadores de óxido de manganeso soportado sobre monolitos de fibras de carbono (20% activación) preparados según el método desarrollado por MARBÁN y FUERTES (2000, 2001a, 2001b). El procedimiento seguido para la preparación de estos catalizadores (FCA-Mn) es completamente análogo al utilizado para la preparación de los catalizadores cerámico-carbono. Los catalizadores soportados sobre monolitos de fibras de carbono presentan un contenido en Mn del 4.8%.

Todos los experimentos en los que se utilizaron soportes cerámico-carbono (CC) o monolitos de fibras de carbono activadas (FCA) fueron llevados a cabo sobre muestras previamente oxidadas con ácido nítrico y tratadas térmicamente en N<sub>2</sub> a 400°C durante 1h.

#### *V.2.1.2 Preparación de los óxidos de manganeso no soportados*

Los cuatro óxidos de Mn más comunes fueron preparados en laboratorio, con una pureza superior al 95% (análisis XRD) y caracterizados mediante diversas técnicas. Los protocolos experimentales para dicha preparación fueron los siguientes:

- i) MnO por descomposición de acetato de manganeso (II) en atmósfera de N<sub>2</sub> a 400°C ( $S_{\text{BET}}=16.1 \text{ m}^2/\text{g}$ );
- ii) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por descomposición de nitrato de manganeso (II) en aire a 1000°C ( $S_{\text{BET}}=0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ );
- iii) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por oxidación de MnO en aire a 800°C ( $S_{\text{BET}}=3.51 \text{ m}^2/\text{g}$ );

- iv)  $\text{MnO}_2$  por oxidación de nitrato de manganeso (II) en aire a  $250^\circ\text{C}$  ( $S_{\text{BET}}=1.96 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

### V.2.2 *Ensayos de respuesta a escalón seguidos de desorción térmica programada (TPD)*

Se utilizaron óxidos no soportados, soportes cerámico-carbono activados, oxidados con  $\text{HNO}_3$  ( $90^\circ\text{C}$ , 4h) y tratados en He a  $400^\circ\text{C}$  y catalizadores de Mn soportados sobre monolitos cerámico-carbono para llevar a cabo experimentos de adsorción, desorción y reacción en diferentes atmósferas gaseosas y con distintos programas de temperatura en un reactor vertical de cuarzo (diámetro interno 0.65 cm) conectado a un espectrómetro de masas (Omnistar 3000). Se utilizaron masas de muestra en torno a 1 g y flujos volumétricos de gases de  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Mediante una combinación de controladores de flujo másico fue posible obtener diferentes mezclas gaseosas de NO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en He. Un experimento típico comprende cuatro etapas: 1) *desgasificación* de la muestra en He a  $200^\circ\text{C}$  durante 30 min; 2) experimentos de *respuesta a escalón* de uno o varios escalones; 3) *desorción física* en He a la temperatura final de la etapa anterior y 4) *desorción térmica programada* en He (TPD) a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $400^\circ\text{C}$ . Los experimentos de respuesta a escalón se llevaron a cabo a  $125$  y  $175^\circ\text{C}$  y se analizó la respuesta del sistema a secuencias escogidas de los pulsos cuadrados indicados en la Tabla V.1.

Este procedimiento experimental permite describir el experimento completo con la referencia de la etapa 2 (respuesta al escalón) puesto que las otras etapas se llevaron a cabo siempre en idénticas condiciones. Así, un experimento referido como  $\text{NO}+\text{O}_2^{125^\circ\text{C}}_{60} > \text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}_{40}$  consistió en las etapas 1, 3 y 4 descritas anteriormente y una etapa de respuesta a escalón (etapa 2) que comprendía un primer escalón en atmósfera de  $\text{NO}+\text{O}_2$  (700 ppm NO, 3% vol.  $\text{O}_2$  en He) a  $125^\circ\text{C}$  durante 60 min seguido de un segundo escalón en atmósfera de  $\text{NH}_3$  (800 ppm  $\text{NH}_3$  en He) a  $125^\circ\text{C}$  durante 40 min. Los escalones de forma cuadrada pudieron introducirse fácilmente mediante una combinación de válvulas de 3 y 4 vías.

Tabla V.1 Concentraciones de gases empleadas en los ensayos de respuesta a escalón

<i>Código</i>	<i>O<sub>2</sub> (%)</i>	<i>NO (ppm)</i>	<i>NH<sub>3</sub> (ppm)</i>	<i>H<sub>2</sub>O (%)</i>	<i>He (%)</i>
He	-	-	-	-	100
NO	-	700	-	-	balance
NH <sub>3</sub>	-	-	800	-	balance
O <sub>2</sub>	3	-	-	-	balance
NO+O <sub>2</sub>	3	700	-	-	balance
NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	3	-	800	-	balance
NO+NH <sub>3</sub>	-	700	800	-	balance
NO+O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	3	700	-	3.3	balance
NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	3	-	800	3.3	balance
NO+NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	3	700	800	-	balance

En la Figura V.1 se representa la respuesta del reactor vacío a los escalones de NH<sub>3</sub> y NO. Se observa cierta dispersión en la concentración de NH<sub>3</sub>, aun cuando las líneas de gas fueron calefactadas a ~85°C para minimizar la adsorción en la superficie de los conductos. Esta dispersión fue ajustada a una ecuación paramétrica que fue utilizada para corregir la concentración de NH<sub>3</sub> en las etapas correspondientes de respuesta a escalón. Por otro lado, la respuesta del NO es prácticamente cuadrada y no precisó ninguna corrección.

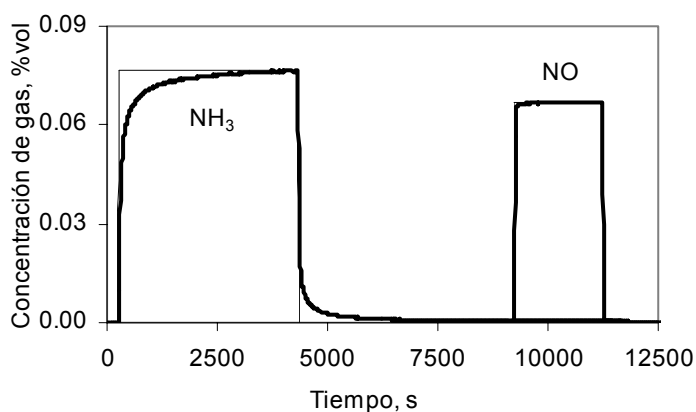


Figura V.1 Respuesta del sistema a escalones cuadrados de NH<sub>3</sub> y NO

El sistema fue optimizado para analizar de forma simultánea todos los gases indicados en la Tabla V.2. Para ello, durante los experimentos se tomaron los valores de intensidad correspondientes a los fragmentos indicados en la tabla. Se llevaron a cabo calibraciones periódicas de todos los gases involucrados en los experimentos mientras que los principales gases a cuantificar (principalmente NO y NH<sub>3</sub>) se calibraron antes y después de cada experimento. Igualmente se calibró antes y después de cada experimento la línea base (He), para corregir las desviaciones producidas en los experimentos de larga duración. Los datos de las etapas de calibrado se utilizaron para resolver un sistema de ecuaciones con las dependencias indicadas en la Tabla V.2, con lo que se obtuvieron finalmente los valores de las concentraciones de gases.

Tabla V.2 Conjunto de masas de fragmentos empleados para la identificación de gases en el espectrómetro de masas

<i>Gases</i> \ <i>Fragmentos</i>	12	17	18	22	28	30	32	44	46
CO	X				X	X			
NH <sub>3</sub>		X	X						
H <sub>2</sub> O		X	X						
CO <sub>2</sub>	X			X	X			X	X
N <sub>2</sub>					X				
NO						X	X		
O <sub>2</sub>							X		
N <sub>2</sub> O					X	X		X	X
NO <sub>2</sub>						X			X

### V.2.3 Caracterización de los catalizadores y de los óxidos puros

#### V.2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier

Se llevaron a cabo ensayos de caracterización por infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR, Nicolet Magna IR-560) empleando un detector de absorbancia (DTGS KBr) para analizar la química superficial de los catalizadores tras la reacción SCR en distintas condiciones. Debido a las interferencias que provoca la presencia de material cerámico sobre las señales de infrarrojo se utilizaron catalizadores de óxido de manganeso

soportado sobre monolitos de fibras de carbono preparados según el método desarrollado por MARBÁN y FUERTES (2000, 2001a y 2001b).

### V.2.3.2 *Difracción de Rayos X*

Se utilizó difracción de rayos X (XRD) para llevar a cabo análisis cualitativos sobre los óxidos de Mn preparados en el laboratorio y empleados para el estudio de la fase activa del catalizador. El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 equipado con un tubo de rayos X CuK $\alpha$  monocromático y un estándar interno de silicio. El equipo dispone de un monocromador de grafito y detector de centelleo. El análisis se llevó a cabo sobre muestras molidas, variando el ángulo  $2\theta$  entre 20 y 65° con una velocidad de 0.0067°/s.

## V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### V.3.1 *Óxidos de manganeso no soportados*

Previamente al análisis de los resultados obtenidos sobre los catalizadores soportados, es posible extraer ciertas conclusiones a partir de experimentos específicos llevados a cabo sobre óxidos de manganeso no soportados. Se llevaron a cabo experimentos de respuesta a un escalón de NO+NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub><sup>175°C</sup><sub>130</sub> sobre todos los óxidos no soportados, lo que significa reacción SCR a 175°C durante 130 minutos seguido por desorción física a la misma temperatura y TPD (hasta 400°C). Los resultados de estos experimentos en términos de actividad, selectividad y desorción de NO se muestran en la Tabla V.3. En dicha tabla, los parámetros  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  y  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{TPD}}$  representan los moles totales de NO desorbido por mol de manganeso superficial durante las etapas de desorción física y TPD, respectivamente. La cantidad de manganeso superficial se determinó de forma aproximada según el siguiente procedimiento: para MnO, la densidad superficial de átomos de Mn se calculó de forma teórica como la de cualquier plano paralelo al empaquetamiento cúbico del cristal de MnO (2 átomos por cara de la celda unidad); para los otros óxidos, la densidad superficial de los átomos de Mn se consideró proporcional al factor de empaquetamiento atómico del Mn en cada óxido, siendo la constante de proporcionalidad igual al cociente entre la

densidad superficial del Mn y el factor de empaquetamiento atómico del MnO. Las cantidades de Mn superficial así obtenidas se indican en la Tabla V.3. En dicha tabla se incluye también la actividad en la reducción de NO, expresada en términos de la constante cinética  $k_m$  obtenida asumiendo reactor integral de flujo de pistón, reacción de primer orden respecto a la presión parcial de NO y orden cero respecto a la presión parcial de NH<sub>3</sub> (MARBÁN y FUERTES, 2001b) y referida a la cantidad de manganeso superficial en vez de al contenido total de manganeso en las muestras.

Tabla V.3 Propiedades de los óxidos de manganeso preparados en este trabajo y resultados de los experimentos de respuesta a escalón en términos de actividad, selectividad y desorción de NO

<i>Parámetro</i>	<i>Óxido</i>		<i>MnO</i>	<i>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>MnO<sub>2</sub></i>
S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	16.13	7.00 <sup>a</sup>	0.38	3.51	1.96	
Mn superficial, g/m <sup>2</sup> <sup>b</sup>	9.2×10 <sup>-4</sup>	7.3×10 <sup>-4</sup>	7.3×10 <sup>-4</sup>	7.0×10 <sup>-4</sup>	6.2×10 <sup>-4</sup>	
<b>Experimento NO+NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub><sup>175°C</sup><sub>130</sub></b>						
Masa de muestra, g	0.705		1.679	0.901	1.262	
Reducción de NO, %	99.8		60.7	93.9	95.1	
$k_m$ , mol <sub>NO</sub> /(g <sub>Mn</sub> sPa) <sup>c</sup>	5.9×10 <sup>-7</sup>	1.7×10 <sup>-6</sup>	2.0×10 <sup>-6</sup>	1.3×10 <sup>-6</sup>	2.0×10 <sup>-6</sup>	
Selectividad, %	14.1		30.2	76.2	53.4	
$\Phi_{NO}^{ph}$ <sup>c</sup>	4.9×10 <sup>-4</sup>	1.4×10 <sup>-3</sup>	0.113	0.028	0.222	
$\Phi_{NO}^{TPD}$ <sup>c</sup> (175-400°C)	1.0×10 <sup>-3</sup>	2.9×10 <sup>-3</sup>	0.017	0.059	0.897	
T <sub>max</sub> TPD NO, °C	217, 250		245	225, 295	310, >400	
<b>Experimento NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>125</sub></b>						
$\Phi_{NO}^{ph}$ <sup>c</sup>	3.8×10 <sup>-3</sup>	0.011	0.155	-	-	
$\Phi_{NO}^{TPD}$ <sup>c</sup> (125-400°C)	1.4×10 <sup>-3</sup>	0.004	0.075	-	-	
T <sub>max</sub> TPD NO, °C	175		189	-	-	

<sup>a</sup> Área superficial BET después de la reacción SCR (se asume una monocapa de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre MnO para cálculos adicionales)

<sup>b</sup> Parámetro evaluado a partir de consideraciones sobre la estructura cristalina como se indica en el texto

<sup>c</sup> Basado en manganeso superficial

El orden de actividad ( $k_m$ ) en la reducción de NO (a N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>) a 175°C indicados en la Tabla V.3 para los distintos óxidos (MnO<sub>2</sub>=Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnO) difiere, en las posiciones intermedias, de los resultados de



trabajos previos sobre óxidos de manganeso no soportados (SINGOREDJO, 1992; KAPTEIJN y col., 1994b) ( $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$  para  $T < 200^\circ\text{C}$ ). Debe señalarse que el hecho de haberse alcanzado elevados valores de reducción de NO (próximos al 100% en tres casos), puede haber introducido cierta incertidumbre en los valores de  $k_m$  calculados. Por otro lado, la selectividad para todos los óxidos sigue el mismo orden que el señalado por SINGOREDJO (1992) y KAPTEIJN y col. (1994b) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$ ). De acuerdo con estos autores, en el rango de temperatura en el que la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  vía oxidación de amoníaco es despreciable ( $T < 200^\circ\text{C}$ ), la producción de  $\text{N}_2\text{O}$  debe tener lugar mediante la abstracción de hidrógeno de  $-\text{NH}_2$  (a  $-\text{NH}$  o  $-\text{N}$ ) por el oxígeno superficial lábil. En este sentido, la selectividad hacia  $\text{N}_2$  está favorecida por una baja concentración superficial de oxígeno y un bajo grado de cristalinidad (cuanto más cristalina es la superficie más lábil es el oxígeno superficial y por tanto se favorece la abstracción de H sobre la reacción SCR). Si bien el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tiene una concentración superficial de oxígeno menor que el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  o el  $\text{MnO}_2$ , es obviamente más cristalino debido a la mayor temperatura alcanzada durante la preparación (que da lugar a una menor superficie BET), y su oxígeno superficial debe ser más lábil, dando lugar a una formación de  $\text{N}_2\text{O}$  mayor que la de los otros óxidos.

El MnO es un óxido no reactivo para la reacción SCR (SINGOREDJO, 1992; KAPTEIJN y col., 1994b) que en presencia de  $\text{O}_2$  se transforma en un óxido reactivo. Esto se observa claramente en la Figura V.2, en la que se indican las variaciones de la concentración gaseosa de los gases más relevantes con el tiempo durante la etapa SCR para los óxidos analizados. Se observa que al llevar a cabo la reacción SCR sobre  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  o  $\text{MnO}_2$  se alcanza un perfil casi plano de concentración de NO desde el momento en que se introduce la mezcla reaccionante, mientras que el MnO necesita casi 2000 s para alcanzar unos niveles de concentración en estado pseudo estacionario. Durante este periodo de transición al menos parte del MnO superficial está siendo oxidado hacia un óxido reactivo, que de acuerdo con los criterios de TPR (reducción térmica programada) establecidos por otros autores (KAPTEIJN y col., 1994b) debe ser  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

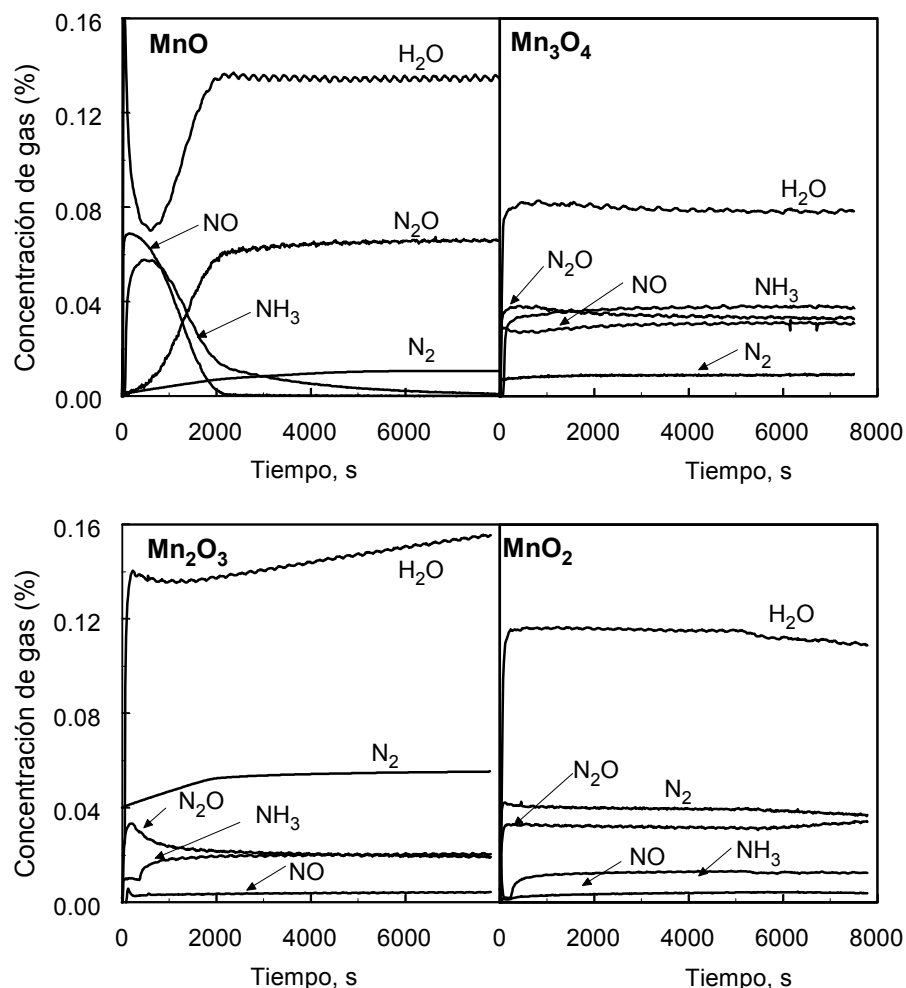


Figura V.2 Evolución de la composición de los gases de reacción durante la etapa de respuesta al escalón de los experimentos  $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$   $^{175^\circ\text{C}}_{130}$  llevados a cabo sobre diferentes óxidos de manganeso no soportados

La transformación del  $\text{MnO}$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  está apoyada por los resultados de los análisis XRD, representado en la Figura V.3, llevados a cabo sobre partículas de  $\text{MnO}$  antes y después de ser sometidas a la corriente de  $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$   $^{175^\circ\text{C}}_{130}$ . En el caso de la muestra tratada aparecen picos pequeños pero claros en las posiciones correspondientes a una fase hausmanita ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ );  $2\theta = 32.3^\circ, 36.1^\circ, 44.4^\circ, 59.8^\circ$  y  $64.6^\circ$ . Como el límite de detección del analizador de XRD es  $\sim 5\%$ , al menos una monocapa completa

de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que representa un porcentaje en peso de  $\sim 7\%$ , ha sido probablemente formada en la superficie del  $\text{MnO}$ .

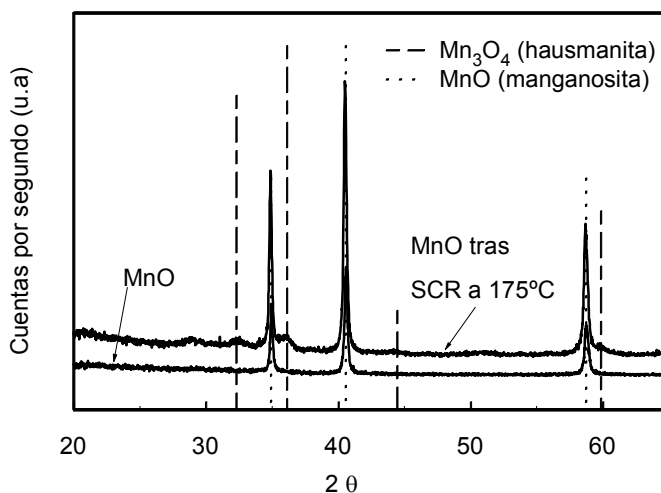


Figura V.3 Espectros XRD obtenidos sobre partículas de  $\text{MnO}$  frescas y tratadas con  $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$  a  $175^\circ\text{C}$ . Las líneas verticales indican los patrones de difracción de  $\text{MnO}$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

El análisis de adsorción de  $\text{N}_2$  sobre las partículas de  $\text{MnO}$  después de la reacción SCR proporciona un valor del área BET de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ , que es aproximadamente la mitad del correspondiente al  $\text{MnO}$  fresco (Tabla V.3). Este hecho corrobora que la superficie de las partículas ha sido modificada por la formación de una fase más cristalina. La sinterización no se considera como una posible causa de la disminución del área superficial puesto que la temperatura de preparación del  $\text{MnO}$  ( $400^\circ\text{C}$ ) es mayor que las temperaturas utilizadas durante el pretratamiento en  $\text{He}$  ( $200^\circ\text{C}$ ) y la etapa de reacción SCR ( $175^\circ\text{C}$ ). Por lo tanto, los valores de actividad catalítica y selectividad del  $\text{MnO}$  están relacionados con la actividad catalítica de la fase de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  formada sobre la superficie, la cual, de acuerdo con su baja selectividad (Tabla V.3) debe ser incluso más cristalina que el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado originalmente. Con el valor del área superficial para las partículas de  $\text{MnO}$  tras reacción SCR ( $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y asumiendo que la fase de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  cubre completamente su superficie, el valor de  $k_m$  correspondiente a esta fase cristalina de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  es  $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{NO}}/(\text{g}_{\text{Mn}} \text{ s Pa})$ , el cual es similar al valor obtenido con partículas no soportadas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Tabla V.3). En conclusión,

se puede afirmar que el MnO superficial participa en la reacción SCR a través de su transformación en una fase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> altamente cristalina.

En la Figura V.4 se muestra la evolución con la temperatura de las velocidades de desorción para el NO y O<sub>2</sub> normalizadas para la carga superficial de Mn ( $R_{des}$ ) durante las etapas de TPD tras: i) NO+NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub><sup>175°C</sup><sub>130</sub> para todos los óxidos y ii) NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>~120</sub> para MnO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Los valores de las áreas bajo las curvas TPD ( $\Phi^{TPD}_{NO}$ ) al igual que las temperaturas de los máximos locales de  $R_{des}$  ( $T_{max}$ ) se muestran en la Tabla V.3. El gráfico correspondiente a la TPD de MnO<sub>2</sub> en la Figura V.4 también incluye los intervalos de estabilidad térmica para diferentes especies adsorbidas, nitritos y nitratos (a-f como se indica en la leyenda) descritos por KIJLSTRA y col. (1997a). En general, las curvas de desorción de NO se componen de varios picos cuyos intervalos de temperatura se desplazan hacia la derecha (temperaturas más elevadas) al aumentar el estado global de oxidación del Mn. Para los experimentos con MnO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no se observó una liberación apreciable de oxígeno durante la TPD tras reacción SCR. Por otro lado, como se observa en la Figura V.4, la liberación de NO y O<sub>2</sub> se produce simultáneamente en los picos de alta temperatura del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{max}=295^{\circ}\text{C}$ ) y MnO<sub>2</sub> ( $T_{max}>400^{\circ}\text{C}$ ). En el caso de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este comportamiento se adscribe a la liberación de nitratos bidentados superficiales (KIJLSTRA y col. 1997a; YAMASHITA y VANNICE, 1997)

Los resultados de las TPD de MnO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> merecen una consideración especial puesto que las superficies de las que se desorben los gases solo se diferencian *a priori* en el grado de cristalinidad. Como se observa en la Figura V.4 (parte superior) el Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formado en la superficie del MnO tras reacción SCR a 175°C presenta dos picos de desorción de NO. El pico de baja temperatura ( $T_{max}\approx 220^{\circ}\text{C}$ ) es similar al encontrado para el Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y está localizado en el rango de temperaturas correspondiente a la desorción de nitratos y nitritos puente (especies a y f).

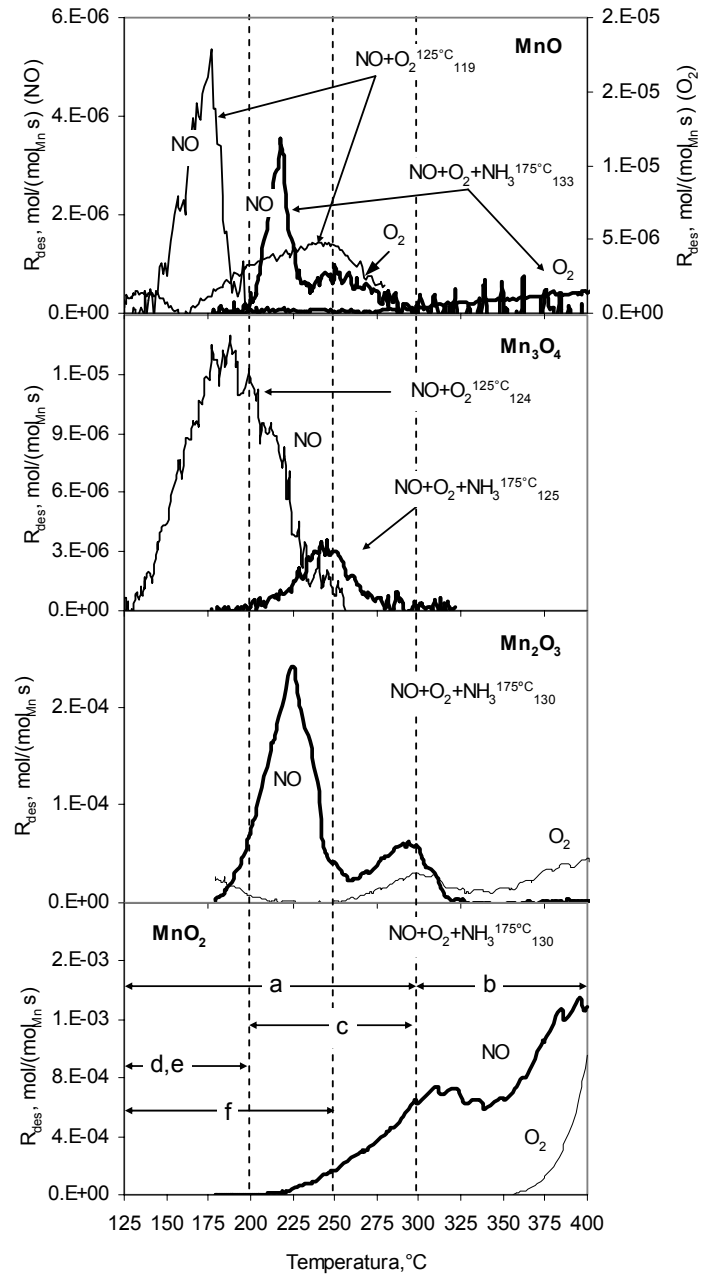


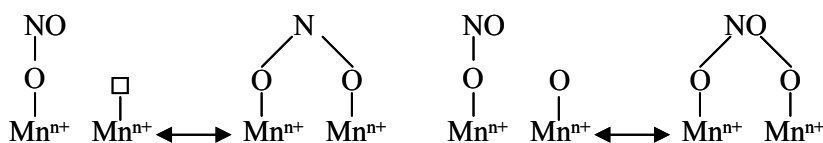
Figura V.4 Velocidades de desorción de NO y O<sub>2</sub>, basadas en Mn superficial, durante la etapa de TPD de distintos experimentos llevados a cabo sobre partículas de óxidos no soportados. La gráfica inferior incluye los intervalos de desorción o descomposición térmica de complejos de NO adsorbidos (KIJLSTRA y col., 1997a): (a) nitratos puente, (b) nitratos bidentados tipo II, (c) nitratos bidentados tipo I, (d) nitritos lineales, (e) nitritos monodentados, (f) nitritos puente

Existen diversos trabajos basados principalmente en análisis FTIR que especulan con la asignación de especies que son desorbidas como NO o NO<sub>2</sub> en este rango de bajas temperaturas. Así, YAMASHITA y VANNICE (1997) llevaron a cabo adsorción de NO a temperatura ambiente sobre Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro y encontraron tres picos de desorción ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) con alturas máximas localizadas a ~120, 200 y 380°C, de los cuales el pico  $\beta$ , entre ~30 y ~330°C, comprende probablemente el pico de baja temperatura de la Figura V.4. Estos autores encontraron que el área bajo el pico  $\beta$  disminuía con el tiempo de exposición a NO y con la preoxidación de la superficie del óxido, concluyendo que dicho pico estaba originado por NO adsorbido como nitrosilos en vacantes de saturación coordinativa (*cus*) producidos por la formación de vacantes de oxígeno en el entorno octaédrico del catión Mn<sup>n+</sup>. Por otro lado, KAPTEIJN y col. (1994) consideran que las especies nitrosilo adsorbidas en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina se han eliminado casi completamente a 50°C. La inestabilidad de las especies nitrosilo superficiales, coordinadas con el catión Mn<sup>3+</sup>, a temperaturas inferiores a 125°C es señalada además por KIJLSTRA y col. (1997a) y KANTCHEVA (2001). No obstante, los picos altamente convolucionados descritos por YAMASHITA y VANNICE (1997) permiten conciliar todos los resultados concluyendo que, como los propios autores indican, el pico  $\beta$  está formado por la desorción conjunta de múltiples especies como mononitrosilos, dinitrosilos y nitritos, de las cuales las especies nitrosilo son las primeras en evolucionar. Como las TPD efectuadas después de la reacción SCR mostradas en la Figura V.4 comenzaron a 175°C se puede concluir que los nitrosilos no se desorben de la superficie del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el rango de temperaturas del pico de baja temperatura. Por tanto, el pico de NO de baja temperatura ha de deberse a productos de reacción de nitrosilos o de especies adsorbidas en átomos de oxígeno, siendo esta última opción más probable como se describe en la literatura (KIJLSTRA, 1997a). Esto también es válido para el MnO oxidado. De hecho las similitudes de los picos de baja temperatura obtenidos para MnO oxidado y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugieren que los grupos NO están enlazados en ambos casos a átomos de oxígeno localizados alrededor de un catión Mn<sup>3+</sup> octaédrico.

El pico de alta temperatura que presenta el MnO se encuentra en la misma posición que el pico del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como se observa en la Figura V.4, este pico no aparece en el experimento llevado a cabo a temperaturas más bajas (NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>~120</sub>) por lo que se podría suponer que proviene de la reacción de especies de NO que están involucradas en el pico de baja temperatura, lo cual es consistente con la reacción de oxidación del nitrito del mecanismo SCR propuesto por KILJSTRA y col. (1997b) [1-d], o bien que está relacionado con centros que desorben NO durante la etapa de desorción física (p.e. la oxidación de los grupos nitrosilo, GUGLIELMINOTTI y BOCUZZI, 1996). Este pico de alta temperatura no está presente en el perfil de TPD de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, al menos no en el mismo rango de temperaturas, por lo que puede haberse producido por algún tipo de interacción en el entorno tetraédrico de Mn<sup>2+</sup>, ausente en el Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. YAMASHITA y VANNICE (1997) también realizan esta interpretación, proponiendo, a partir de los experimentos de adsorción de NO a temperatura ambiente en ausencia de oxígeno, que las especies relacionadas con el pico de alta temperatura son nitrosilos adsorbidos en Mn<sup>2+</sup>, en concordancia con la ausencia de O<sub>2</sub> desorbido simultáneamente durante la TPD. La ausencia del pico de alta temperatura en los experimentos a 125°C (NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>~120</sub>) sugiere sin embargo, que existen especies asociadas a este pico más estables que los nitrosilos.

Como se comentó anteriormente, los perfiles de TPD tras NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>~120</sub> para MnO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentan un único pico de desorción a baja temperatura pero con diferentes características. Aunque no se muestra por brevedad, la etapa de adsorción de NO+O<sub>2</sub> sobre MnO demuestra claramente que este óxido no adsorbe NO; la concentración de entrada de NO se alcanza inmediatamente al introducir el escalón NO+O<sub>2</sub>, disminuyendo ligeramente de forma progresiva y regular debido a la formación continuada de la capa adsorbente de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El mismo resultado fue obtenido por YAO y SHELEF (1973) a partir de métodos gravimétricos y análisis EPR (resonancia paramagnética electrónica) de MnO en presencia de NO+O<sub>2</sub>. Cualitativamente, como se observa en la Figura V.4, los picos de baja temperatura obtenidos al exponer MnO a NO a 125 y 175°C se localizan

respectivamente en el mismo rango de temperatura que la parte izquierda y la parte derecha del pico obtenido con  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  después de  $\text{NO} + \text{O}_2$   $^{125^\circ\text{C}}$   $_{124}$ . Asumiendo que en ambos casos la superficie es  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  con distinto grado de cristalinidad se puede suponer que el ancho pico observado para el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  no soportado está producido por varias especies en equilibrio que están en la esfera de coordinación del  $\text{Mn}^{3+}$  octaédrico, como se comentó anteriormente. De acuerdo con la estabilidad térmica de los complejos de NO adsorbidos indicadas en la Figura V.4, las especies menos estables asociadas a este pico deben ser nitritos lineales, mientras que las más estables pueden ser nitritos y/o nitratos puente. Se pueden derivar por lo tanto reacciones simples de equilibrio que postulan la transición de las especies menos estables a las más estables sobre átomos y vacantes ( $\square$ ) de oxígeno.



Formación de nitritos puente a partir de nitritos lineales [2]

Formación de nitratos puente a partir de nitritos lineales [3]

De estas dos reacciones la primera parece ajustar con más lógica los resultados experimentales observados (Figura V.4). Así, el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  formado en la superficie de las partículas de  $\text{MnO}$  tiene probablemente una cantidad muy baja de vacantes superficiales de oxígeno disponibles para que los nitritos lineales formen puentes, puesto que la formación del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tiene lugar a baja temperatura en presencia continua de  $\text{O}_2$ . Este hecho está respaldado por la significativa cantidad de oxígeno desorbido durante la TPD (Fig. V.4) a temperaturas relativamente bajas ( $150\text{-}275^\circ\text{C}$ ), que no se observa en el caso de las partículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , y que ha de estar en relación inversa con la inicial cantidad de vacantes de oxígeno en la superficie. Por lo tanto, el pico de baja temperatura del perfil de NO en la TPD (TPD-NO) para el  $\text{MnO}$  tras  $\text{NO} + \text{O}_2$   $^{125^\circ\text{C}}$   $_{119}$  ha de corresponderse con la desorción de nitritos lineales. Por otro lado, las partículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  fueron sometidas a un pretratamiento bajo atmósfera de He a  $200^\circ\text{C}$ , suficiente para producir un número significativo de vacantes de oxígeno, como se comprobará



posteriormente, que puede desplazar el equilibrio de la reacción [2] hacia la derecha y ensanchar el pico de baja temperatura del perfil de la TPD.

El NO desorbido durante la etapa de desorción física ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$ ) tras SCR a 175°C sobre  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  puede haber sido originado a partir de nitritos poco estables (probablemente nitritos lineales, como se discutió anteriormente), y en una pequeña proporción por algunos nitrosilos estables a 175°C en atmósfera SCR. Por otro lado, el perfil de TPD del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tras  $\text{NO} + \text{O}_2$  a 125°C está en el rango de desorción térmica de las especies quimisorbidas presumiblemente formadas (nitritos lineales y puente y nitratos puente), y por ello el NO desorbido durante la etapa previa de desorción física a 125°C debe provenir primariamente de especies nitrosilo, que están ligadas a vacantes de oxígeno en la esfera de coordinación del  $\text{Mn}^{3+}$  octaédrico (YAMASHITA y VANNICE, 1997). El valor de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  para el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sometido a  $\text{NO} + \text{O}_2$  a 125°C puede así proporcionar una estimación de las vacantes de oxígeno en la superficie del cristal. Asumiendo una fórmula empírica  $\text{Mn}_3\text{O}_{4-y}$  (en la que  $y=0$  implica la no existencia de vacantes e  $y=1$  indica la reducción total a MnO), el valor de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  indicado en la Tabla V.3 (0.155) sugiere una fracción de vacantes para la superficie de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  de  $y=3 \times \Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}} = 0.47$  (0.23 si el NO se adsorbe como especies dinitrosilo en una única vacante, YAMASHITA y VANNICE, 1997). En principio estos valores parecen muy elevados; sin embargo, la TPD hasta 625°C efectuada sobre  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  cristalino llevada a cabo por YAMASHITA y VANNICE (1997) proporciona un valor de oxígeno desorbido de  $3.8 \times 10^{18}$  átomos/m<sup>2</sup>, mientras que las consideraciones cristalográficas para el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  estequiométrico dan lugar a una cantidad de oxígeno superficial de  $\sim 1.1 \times 10^{19}$  átomos/m<sup>2</sup>. Esto significa que  $\sim 35\%$  de los átomos superficiales de  $\text{O}_2$  pueden ser eliminados durante la TPD. Obviamente, para que esto sea así, parte del oxígeno estructural debe haberse eliminado de las partículas de óxido (la cantidad de oxígeno desorbido es solamente  $\sim 0.6\%$  del contenido de oxígeno de la muestra) puesto que en caso contrario la superficie de la muestra se habría sobre-reducido (estado de oxidación de  $\text{Mn} < +2$ ) pero en todo caso parece claro que puede formarse una elevada cantidad de vacantes superficiales de oxígeno en la superficie de las partículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Respecto a esto, el

trabajo de YONGNIAN y col. (1993) proporciona información muy interesante. Estos autores llevaron a cabo experimentos de TPR sobre partículas de  $Mn_3O_4$  que habían sido pretratadas con  $N_2$  a 300 y 500°C. El área del primer pico de la TPR (localizado a 230-270°C) disminuía significativamente en el siguiente orden:  $Mn_3O_4 > Mn_3O_4$  pretratado con  $N_2$  (300°C)  $> Mn_3O_4$  pretratado con  $N_2$  (500°C). Como se discutirá posteriormente en el apartado de determinación de la fase activa (sección V.3.3), en este trabajo se sugiere que este pico TPR se debe a la reducción del  $Mn^{3+}$  octaédrico. Esto sugiere que un tratamiento suave, como el utilizado en este trabajo para las partículas de  $Mn_3O_4$  (200°C en He) puede dar lugar a una desorción significativa del oxígeno superficial. Además, hay que tener en cuenta que el  $Mn_3O_4$  se preparó a alta temperatura (1000°C), condiciones en las que la cantidad de  $O_2$  desprendido tiene que ser elevada, incluso en atmósfera oxidante, como se determina a partir de los experimentos de TPO (oxidación térmica programada) con  $Mn_3O_4$  (YONGNIAN y col. 1993). Como se comentó con anterioridad, el  $Mn_3O_4$  formado en la superficie del MnO no fue sometido a ningún tratamiento y, como era de esperar, el valor de la fracción de vacantes de oxígeno calculado a partir de la cantidad de NO fisisorbido a 125°C es mucho menor que el obtenido para las partículas de  $Mn_3O_4$ :  $\gamma = 3 \times \Phi_{NO}^{ph} = 0.03$ . Esto apoya el argumento de que el equilibrio de la reacción [2] está desplazado hacia la derecha para las partículas de  $Mn_3O_4$  y hacia la izquierda para las partículas de MnO oxidadas, siendo esta diferencia responsable de la distinta forma del pico de baja temperatura en el perfil de TPD de ambas muestras sometidas a  $NO + O_2 \xrightarrow{125^\circ C} \sim_{120}$ . No obstante, los valores de las fracciones de recubrimiento de NO sobre los óxidos no soportados deben ser tomados con cautela, puesto que dependen directamente del área superficial activa expuesta al NO y de la densidad atómica superficial, y una pequeña discrepancia de los valores reales de estas variables con los calculados puede duplicar o dividir por dos las cantidades indicadas en la Tabla V.3.

Las conclusiones de lo expuesto anteriormente para el  $Mn_3O_4$  pueden resumirse en las siguientes:

- El NO desorbido en He a 125°C proviene de especies nitrosilo ligadas a vacantes de oxígeno de la esfera de coordinación del  $\text{Mn}^{3+}$  octaédrico;
- El NO desorbido en el pico de baja temperatura de la TPD se adscribe a NO quimisorbido en átomos de oxígeno de la esfera de coordinación del  $\text{Mn}^{3+}$  octaédrico, posiblemente como nitritos lineales que pueden convertirse en nitritos puente si existen vacantes de oxígeno;
- El NO desorbido en el pico de alta temperatura está relacionado de algún modo con la fase tetraédrica del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y procede probablemente de la reacción con oxígeno de las especies de NO adsorbidas menos estables.

Como se discutirá en las secciones siguientes, estas hipótesis se contrastarán con los resultados obtenidos con los catalizadores soportados. Si estas afirmaciones son correctas, la ausencia de un pico de alta temperatura en el perfil de TPD del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tras  $\text{NO} + \text{O}_2$  a 125°C (Figura V.4) solo puede ser consecuencia de que la temperatura (125°C) sea demasiado baja incluso para provocar la oxidación de las especies adsorbidas menos estables o para inducir un cambio en la fase tetraédrica del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  cristalino que permita la formación de especies adsorbidas al pico de alta temperatura.

### ***V.3.2 Procedimiento de cuantificación de especies adsorbidas***

Los picos de TPD se suelen adscribir a especies adsorbidas en la superficie del catalizador con distinta estabilidad térmica. Por este motivo, las curvas de evolución de NO y  $\text{NH}_3$  durante la etapa de TPD de los experimentos efectuados sobre óxidos no soportados ( $\text{MnO}$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) fueron sometidas a un procedimiento de deconvolución numérica, ya descrito en la literatura (DE LA PUENTE y col., 1998; MARBÁN y CUESTA, 2001; ALONSO y col., 2001), con el fin de obtener curvas convolucionadas de tipo Arrhenius. Este mismo procedimiento se realizó con los experimentos efectuados sobre catalizadores de Mn soportados sobre monolitos cerámico-carbono activados (CC-Mn) y sobre los soportes monolíticos cerámico-carbono activados (CC).

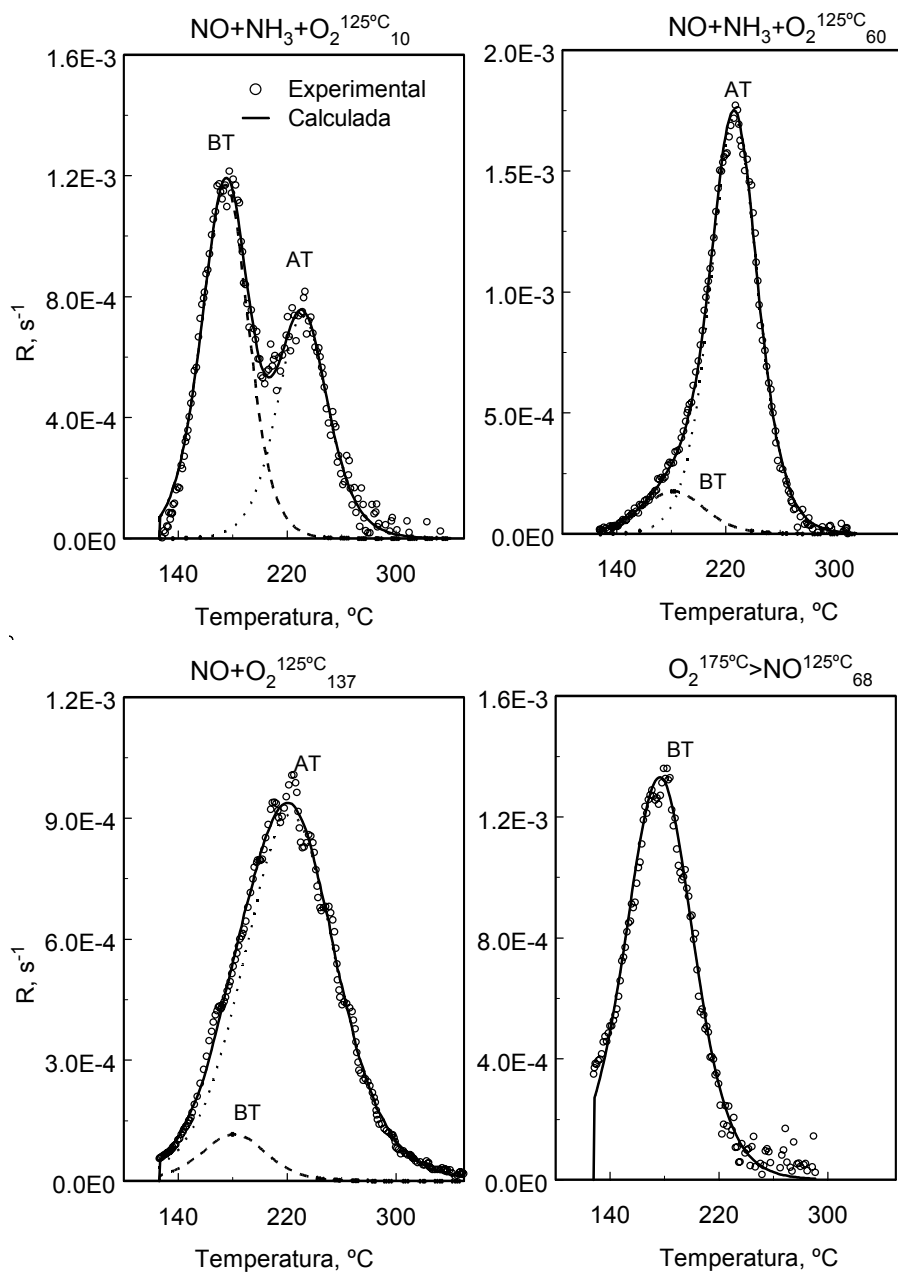


Figura V.5 Resultados de deconvolución para la curva TPD-NO de diferentes experimentos (indicados en la figura) efectuados sobre catalizadores de óxidos de manganeso soportados en monolitos cerámico-carbono activados

En primer lugar, las velocidades de desorción ( $s^{-1}$ ) de NO (TPD-NO) y  $NH_3$  (TPD- $NH_3$ ) se expresaron como velocidades normalizadas R de modo que el área bajo la curva convolucionada fuera 1.

$$\int_0^{\infty} R dt = 1 \quad [4]$$

Cada pico obtenido mediante el procedimiento de ajuste está caracterizado por cuatro parámetros: la fracción del área de la curva experimental ocupada por dicho pico ( $f_i$  para la curva  $i$ ;  $\sum_i f_i = 1$ ), la energía de activación ( $E_{a_i}$ ), el factor preexponencial ( $A_i$ ) y el orden de reacción ( $n_i$ ). El procedimiento consistió en encontrar un número mínimo de curvas de tipo Arrhenius cuya convolución se aproximara más a la curva experimental, presentando de forma simultánea algunas características comunes para todos los experimentos realizados. Para las curvas de NO estas premisas se cumplieron al considerar dos picos de desorción, un pico de baja temperatura (BT) y un pico de alta temperatura (AT) como los que se muestran en la Figura V.5 a modo de ejemplo. Los valores de la temperatura para el máximo de cada pico ( $T_i$ ), la energía de activación y el orden de reacción para estos picos, calculados como valor medio para todos los experimentos realizados se muestran en la Tabla V.4, mientras que los valores de las áreas de pico obtenidas para los distintos experimentos se muestran en la Tabla V.5, normalizados en base a la carga de manganeso en el catalizador.

Tabla V.4 Parámetros de deconvolución para las curvas de evolución de NO y  $NH_3$  durante la etapa de TPD promediados para todos los experimentos

<i>Gases:</i>		<i>NO</i>		<i>NH<sub>3</sub></i>	
		<i>125</i>	<i>175</i>	<i>125</i>	<i>175</i>
<i>Temperatura inicio TPD, °C:</i>					
pico BT	$T_{BT}$ °C	177±6	201±11	204±5	255±8
	$E_{a_{BT}}$ (kJ/mol)	Fig. V.6	92±10	79±5	90±4
	$n_{BT}$	1.6	1.6	2.0	2.0
-----					
pico MT	$T_{MT}$ °C	-	-	262±4	322±4
	$E_{a_{MT}}$ (kJ/mol)	-	-	67±1	60±1
	$n_{MT}$	-	-	1.5	1.5
-----					
pico AT	$T_{AT}$ °C	231±8	242±6	370±12	403±4
	$E_{a_{AT}}$ (kJ/mol)	Fig. V.6	132±6	60±1	63
	$n_{AT}$	1.8±0.2	1.8±0.5	1.6	1.6

Tabla V.5 Moles de NO [etapa de desorción física ( $\Phi^{ph}_{NO}$ ) y TPD ( $\Phi^{TPD}_{NO}$ )] y N<sub>2</sub> [TPD ( $\Phi^{TPD}_{N_2}$ )] liberados por mol de manganeso en los catalizadores durante los experimentos (Ver Tabla V.4 para las temperaturas de pico. CC: monolito cerámico carbono activado 40%, CC-Mn: catalizador de manganeso soportado sobre monolito cerámico-carbono)

Cód.	Muestra	Secuencia escalón	$\Phi^{ph}_{NO}$	$\Phi^{TPD}_{NO}$		$\Phi^{TPD}_{N_2}$
				$\Phi^{BT}_{NO}$	$\Phi^{AT}_{NO}$	
1*	CC	NO <sup>125°C</sup> <sub>66</sub>	0.007	0.004		-
2*	CC	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>60</sub>	0.008	0.004		-
3*	CC	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>59</sub>	0.020	0.010		-
4**	MnO	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>133</sub>	0.001	0.002	0.001	-
5**	MnO	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>119</sub>	0.011	0.004	0.000	-
6**	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>125</sub>	0.113	0.000	0.017	-
7**	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>124</sub>	0.155	0.075	0.000	-
a2	CC-Mn	NO <sup>125°C</sup> <sub>93</sub>	0.023	0.010	0.001	0.004
b1	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>15</sub>	0.064	0.002	0.091	-
b2	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>137</sub>	0.017	0.017	0.191	0.010
f	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sup>125°C</sup> <sub>115</sub>	0.021	0.000	0.047	-
8	CC-Mn	NO <sup>175°C</sup> <sub>64</sub>	0.017	0.002	0.000	-
9	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> <sup>175°C</sup> <sub>131</sub>	0.032	0.002	0.075	-
10	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sup>175°C</sup> <sub>81</sub>	0.026	0.000	0.004	-
d1	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>10</sub>	0.101	0.009	0.006	0.009
d2	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>20</sub>	0.102	0.014	0.016	0.019
d3	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>45</sub>	0.064	0.014	0.022	0.019
d4	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>60</sub>	0.035	0.004	0.032	0.027
d5	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>120</sub>	0.030	0.004	0.060	0.026
e2	CC-Mn	O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>64</sub> > NO <sup>125°C</sup> <sub>57</sub>	0.046	0.009	0.000	-
e3	CC-Mn	O <sub>2</sub> <sup>175°C</sup> <sub>45</sub> > NO <sup>125°C</sup> <sub>68</sub>	0.048	0.015	0.000	-
j	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>90</sub> > NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>91</sub>	0.018	0.000	0.197	0.080
c	CC-Mn	NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>97</sub> > NO <sup>125°C</sup> <sub>94</sub>	0.030	0.014	0.002	0.006
k	CC-Mn	NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>90</sub> > NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>100</sub>	0.054	0.020	0.204	0.019
g	CC-Mn	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>99</sub> > NO <sup>125°C</sup> <sub>91</sub>	0.027	0.008	0.006	0.007
a1, e1****	CC-Mn	NO <sup>125°C</sup> <sub>30</sub> > He <sup>125°C</sup> <sub>15</sub> > O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>85</sub> > He <sup>125°C</sup> <sub>15</sub> > NO <sup>125°C</sup> <sub>30</sub> > He <sup>125°C</sup> <sub>15</sub> > O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>30</sub>	0.046	0.020	0.004	-

\* Valores de  $\Phi$  evaluados asumiendo una carga de Mn hipotética igual a la de CC-Mn en los mismos experimentos

\*\* Valores de  $\Phi$  basados en Mn superficial

\*\*\* Desorción física tras la etapa de adsorción de NH<sub>3</sub> ( $\Phi^{ph}_{NO}$ =0.039 tras la etapa de adsorción de NO+O<sub>2</sub>)

\*\*\*\* Desorción física después de la última etapa de adsorción de NO ( $\Phi^{ph}_{NO}$ =0.014 tras la primera etapa de adsorción de NO)

En esta tabla, el parámetro  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{TPD}}$  representa los moles totales del NO desorbido por mol de manganeso en la muestra durante la etapa de TPD y  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{BT}}$  ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{BT}}=f_{\text{BT}}\times\Phi_{\text{NO}}^{\text{TPD}}$ ) y  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{AT}}$  ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{AT}}=f_{\text{AT}}\times\Phi_{\text{NO}}^{\text{TPD}}$ ) representan los moles de NO desorbidos por mol de manganeso adscritos al pico de baja temperatura (BT) y al pico de alta temperatura (AT) respectivamente. Adicionalmente, la Tabla V.5 ofrece los valores de NO desorbido durante la etapa de desorción física por mol de manganeso ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$ ) para todos los experimentos y los valores de  $\text{N}_2$  formado durante la etapa de TPD ( $\Phi_{\text{N}_2}^{\text{TPD}}$ ) para experimentos seleccionados.

Se observó una elevada dispersión en los parámetros cinéticos ( $E_{a_i}$  y  $A_i$ ) de ambos picos de desorción para los experimentos en los que la TPD comenzó a  $125^\circ\text{C}$ . Sin embargo, como se observa en la Figura V.6, dichos parámetros presentaron también un alto grado de autocorrelación. Considerando que la temperatura de reactividad máxima para un mismo pico fue siempre muy similar, la variación de los parámetros en un pico determinado durante distintos experimentos puede adscribirse a una fuente estadística de autocorrelación (ESSENHIGH y MISRA, 1990), a menudo presente en reacciones heterogéneas. Las variaciones encontradas pueden estar relacionadas con pequeñas diferencias en el grado de dispersión entre las diferentes muestras empleadas.

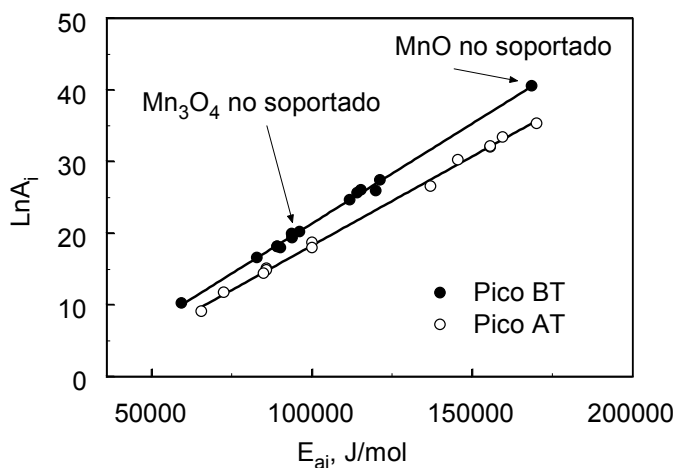


Figura V.6 Tendencias de autocorrelación para los parámetros cinéticos de los picos de TPD-NO obtenidos para los experimentos realizados a  $125^\circ\text{C}$  con catalizadores CC-Mn

En el caso de las curvas de evolución de  $\text{NH}_3$  fueron necesarios tres picos característicos para deconvolucionar las curvas correctamente: un pico de baja temperatura (BT), uno de media temperatura (MT) y uno de alta temperatura (AT). Ejemplos de esta deconvolución se muestran en la Figura V.7.

Los parámetros característicos ( $T_i$ ,  $E_{a_i}$  y  $n_i$ ) asociados a los picos mostrados en la Figura V.7 y promediados para todos los experimentos efectuados se recogen en la Tabla V.4, mientras que los valores de las áreas bajo los picos obtenidas para los distintos experimentos se muestran en la Tabla V.6 normalizados en base a la carga de manganeso en el catalizador. En esta tabla, el parámetro  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{TPD}}$  representa la cantidad total de moles de  $\text{NH}_3$  desorbido por mol de manganeso en la muestra durante la etapa de TPD, y  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{BT}}$  ( $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{BT}} = f_{\text{BT}} \times \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{TPD}}$ ),  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT}}$  ( $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT}} = f_{\text{MT}} \times \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{TPD}}$ ) y  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{AT}}$  ( $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{AT}} = f_{\text{AT}} \times \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{TPD}}$ ) representan los moles de  $\text{NH}_3$  desorbido por mol de manganeso adscritos a los picos de baja, media y alta temperatura, respectivamente. Además, la Tabla V.6 muestra los valores de  $\text{NH}_3$  desorbido durante la etapa de desorción física por mol de manganeso  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  para todos los experimentos realizados y los valores de la cantidad de  $\text{N}_2$  formado durante la etapa de TPD por mol de manganeso ( $\Phi_{\text{N}_2}^{\text{TPD}}$ ) para experimentos seleccionados.

Considerando la bondad de los ajustes mostrados en las Figuras V.5 y V.7 es obvio que las curvas de TPD están completamente caracterizadas por los valores indicados en las Tablas V.4 a V.6 por lo que de aquí en adelante nos referiremos en lo posible a dichas tablas para minimizar la introducción de nuevas figuras al discutir los resultados de las etapas TPD.



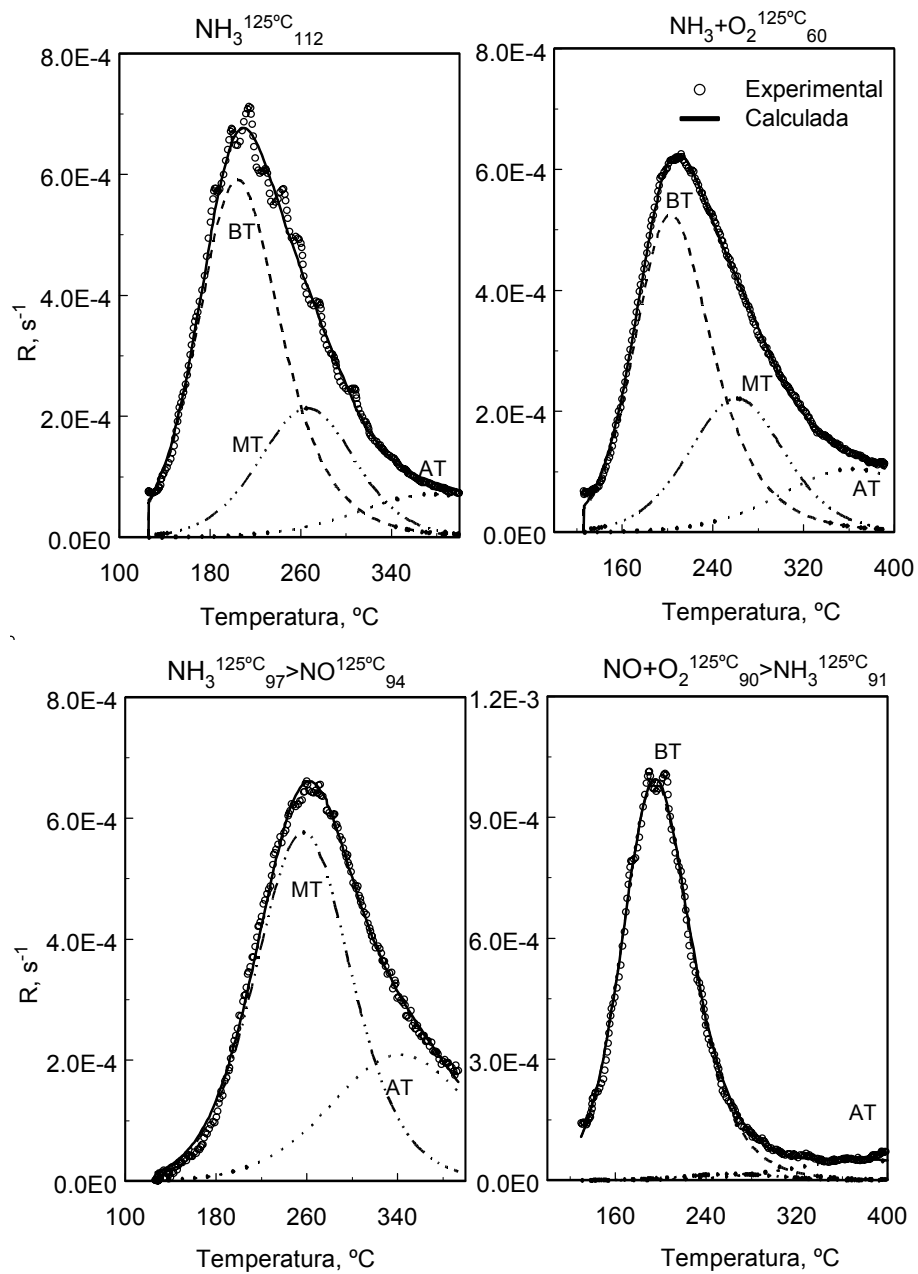


Figura V.7 Resultados de deconvolución para la curva TPD-NH<sub>3</sub> de diferentes experimentos (indicados en la figura) llevados a cabo sobre los catalizadores CC-Mn

Tabla V.6 Moles de NH<sub>3</sub> [etapa de desorción física ( $\Phi^{\text{ph}}_{\text{NH}_3}$ ) y TPD ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{NH}_3}$ )] y N<sub>2</sub> [TPD ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{N}_2}$ )] liberados por mol de manganeso en el catalizador durante los experimentos (ver Tabla V.4 para las temperaturas de pico. CC: monolito cerámico carbono activado 40%, CC-Mn: catalizador de manganeso soportado sobre monolito cerámico-carbono)

Cód	Muestra	Secuencia de escalón	$\Phi^{\text{ph}}_{\text{NH}_3}$	$\Phi^{\text{TPD}}_{\text{NH}_3}$			$\Phi^{\text{TPD}}_{\text{N}_2}$
				$\Phi^{\text{LT}}_{\text{NH}_3}$	$\Phi^{\text{MT}}_{\text{NH}_3}$	$\Phi^{\text{HT}}_{\text{NH}_3}$	
h0*	CC	NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>64</sub>	0.079	0.031	0.014	0.015	-
i0*	CC	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>60</sub>	0.055	0.028	0.016	0.015	-
d0*	CC	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>59</sub>	0.064	0.035	0.016	0.016	-
11*	CC	NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>60</sub>	0.032	0.018	0.012	0.008	-
12*	CC	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>175°C</sup> <sub>131</sub>	0.078	0.035	0.023	0.016	-
h1	CC-Mn	NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>112</sub>	0.156	0.102	0.042	0.023	-
i1	CC-Mn	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>119</sub>	0.136	0.088	0.045	0.032	-
m	CC-Mn	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sup>125°C</sup> <sub>122</sub>	0.011	0.047	0.029	0.018	-
l3	CC-Mn	NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>83</sub>	0.171	0.077	0.009	0.021	-
l4	CC-Mn	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>175°C</sup> <sub>125</sub>	0.071	0.076	0.035	0.053	-
l5	CC-Mn	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sup>175°C</sup> <sub>122</sub>	0.003	0.034	0.025	0.058	-
d1	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>10</sub>	0.082	0.051	0.018	0.012	0.009
d2	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>20</sub>	0.092	0.069	0.024	0.017	0.019
d3	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>45</sub>	0.092	0.094	0.037	0.018	0.019
d4	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>60</sub>	0.117	0.097	0.023	0.019	0.027
d5	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>120</sub>	0.131	0.110	0.017	0.017	0.026
16	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>75&gt;</sub> NO+NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>134</sub>	0.113	0.040	0.022	0.029	-
j	CC-Mn	NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>90&gt;</sub> NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>91</sub>	0.178	0.118	0.003	0.013	0.080
c	CC-Mn	NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>97&gt;</sub> NO <sup>125°C</sup> <sub>94</sub>	0.187+ 0.006**	0.000	0.032	0.017	0.006
k	CC-Mn	NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>90&gt;</sub> NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>100</sub>	0.158+ 0.004**	0.002			0.019
g	CC-Mn	NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>99&gt;</sub> NO <sup>125°C</sup> <sub>91</sub>	0.115+ 0.005**	0.000	0.014	0.013	0.007

\* Valores de  $\Phi$  evaluados asumiendo una carga de manganeso hipotética igual a la de CC-Mn en los mismos experimentos

\*\* Desorción de NH<sub>3</sub> durante el escalón NO/NO+O<sub>2</sub> + desorción de NH<sub>3</sub> durante la etapa de desorción física

### V.3.3 *Determinación de la fase activa*

Según los resultados de un trabajo previo (MARBÁN y FUERTES, 2001b), los análisis de XRD de catalizadores de manganeso soportados en monolitos de fibras de carbón activo (20% activación, HNO<sub>3</sub> 90°C, 1h) mostraron que el único óxido de manganeso detectado en la superficie de las fibras era Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo, la preparación de estos catalizadores no incluía etapas de lavado tras la etapa de impregnación por lo que la dispersión en estos catalizadores era menor que la obtenida para los catalizadores utilizados en este trabajo (soportados tanto sobre monolitos cerámicos como sobre monolitos de fibras) los cuales, consecuentemente, ofrecen una actividad catalítica intrínseca mayor (MARBÁN y FUERTES, 2001b). Por la misma razón los análisis de XRD de dichos catalizadores pueden difícilmente considerarse concluyentes. En principio, las curvas de evolución de NO durante la TPD (TPD-NO) para todos los catalizadores se componen de dos picos de desorción con valores de T<sub>max</sub> alrededor de 180 y 230°C, cuando la TPD se inicia a 125°C; y 200 y 240°C cuando la TPD se inicia a 175°C (Tabla V.4). De acuerdo con los resultados ofrecidos en la Tabla V.3, el único óxido no soportado que sigue este comportamiento es Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Además, los parámetros de Arrhenius para el pico BT para este óxido siguen la tendencia de autocorrelación correspondiente al catalizador (Figura V.6). Estos hechos parecen indicar que la fase activa del catalizador es efectivamente Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo, existen características que deben ser analizadas con un mayor grado de detalle, como la ausencia del pico de alta temperatura en la TPD-NO de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no soportado tras NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>124</sub> (Tabla V.5, cód. 7), que sí está presente en el catalizador (Tabla V.5, cód. b2). Por tanto, para elucidar el estado real de oxidación de la fase activa en los catalizadores utilizados en este trabajo, se llevaron a cabo análisis por FTIR con muestras de óxidos puros de manganeso, monolitos de fibras de carbono activados (FCA) y catalizadores de óxido de manganeso soportado sobre monolitos de fibras de carbono activados (FCA-Mn). Se analizaron catalizadores soportados sobre fibras de carbono (FCA-Mn) en vez de catalizadores soportados sobre monolitos cerámico-carbono (CC-Mn) para

evitar las interferencias esperadas de la fase de cordierita. Los resultados se muestran en la Figura V.8.

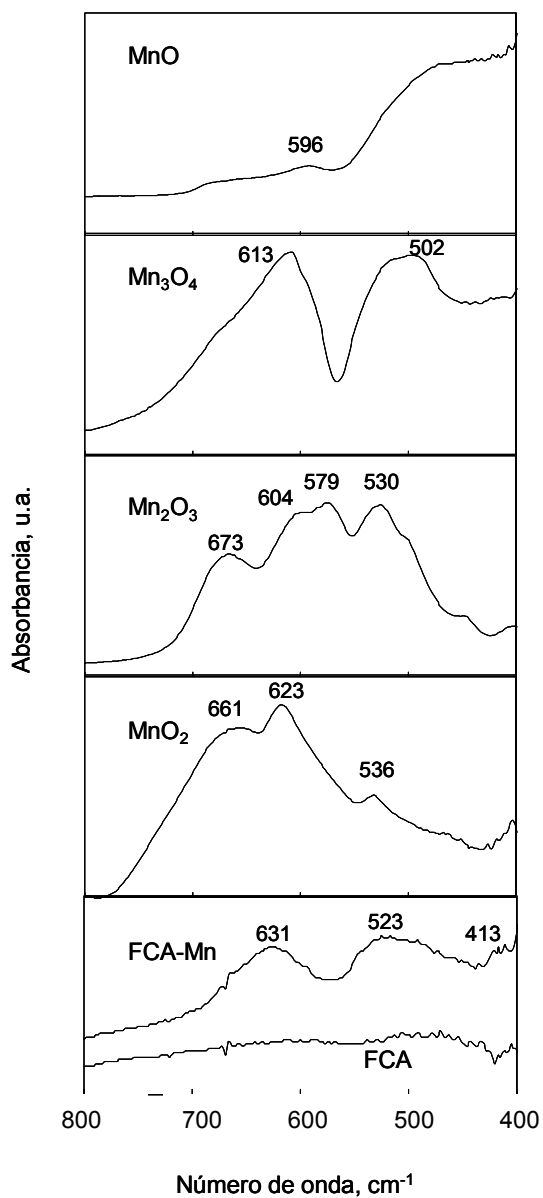


Figura V.8 Espectros de infrarrojos en la región 400-800  $\text{cm}^{-1}$  para el soporte de fibras (FCA), catalizador soportado en FCA (FCA-Mn) y partículas de óxidos de manganeso no soportadas

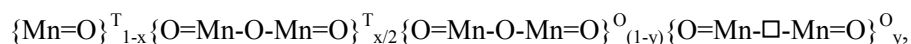
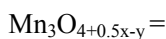
Como era de esperar el espectro de  $Mn_3O_4$  es el más parecido al de FCA-Mn. Para estos catalizadores los picos señalados en la Figura V.8 deben relacionarse con los óxidos de manganeso soportados y no con el soporte, como se infiere de la comparación con el espectro obtenido sobre el soporte de fibras activadas (FCA) que también se muestra en la figura. Sin embargo, existen ciertas diferencias en la posición de las bandas de absorción entre el óxido puro y el catalizador. Esto se debe a la temperatura de preparación de las partículas de  $Mn_3O_4$  utilizadas para la obtención del espectro ( $1000^\circ C$ ) que difiere considerablemente de la empleada para la obtención del catalizador ( $400^\circ C$ ). MALTHA y col. (1994) indican a este respecto que el  $Mn_3O_4$  preparado a alta temperatura es altamente estequiométrico, mientras que el mismo óxido obtenido a temperaturas más bajas presenta un cierto grado de exceso de oxígeno,  $Mn_3O_{4+0.5x}$ , siendo  $0 < x < 1$  ( $x=0 \Rightarrow Mn_3O_4$ ;  $x=1 \Rightarrow Mn_2O_3$ ). En este óxido no estequiométrico parte de los iones  $Mn^{2+}$  tetraédricos están oxidados a  $Mn^{3+}$ , lo que produce el desplazamiento de las bandas de absorción adscritas a centros tetraédricos hacia números de onda ligeramente mayores, del orden de  $20\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento de las bandas está refrendado por los resultados de otros autores, como se indica en la Tabla V.7.

Tabla V.7 Números de onda FTIR para partículas de  $Mn_3O_4$  preparadas a diferentes temperaturas y para catalizadores FCA-Mn

<i>Referencia</i>	<i>Muestra</i>	<i>Preparación</i>	<i>Número de onda, <math>cm^{-1}</math></i>
YONGNIAN [1993]	$Mn_3O_4$	$Mn(OH)_2$ - Aire - <b><math>130^\circ C</math></b>	632, 528, 412
MALTHA [1994]	$Mn_3O_4$	$Mn(OH)_2$ - $N_2$ - <b><math>400^\circ C</math></b>	633, 519, 413
ISHII [1972]	$Mn_3O_4$	$MnO_2$ - $CO_2$ - <b><math>1300^\circ C</math></b>	612, 502, 412
Figura V.8	$Mn_3O_4$	$Mn(NO_3)_2$ - Aire - <b><math>1000^\circ C</math></b>	613, 502
Figura V.8	FCA-Mn	Mn(II) acetato - $N_2$ - <b><math>400^\circ C</math></b> 1h	631, 523, 413

Las propiedades del tetróxido de trimanganeso no estequiométrico ( $Mn_3O_{4+0.5x}$ ) han sido analizadas por YONGNIAN y col. (1993). El  $Mn_3O_4$  tiene estructura de espinela, con los iones  $Mn^{2+}$  en sitios tetraédricos y los iones  $Mn^{3+}$  en sitios octaédricos distorsionados tetragonalmente. Esta distorsión, asociada al efecto Jahn-Teller, hace que existan cuatro enlaces  $Mn^{3+}$ -O cortos ( $\sim 1.9\text{ \AA}$ ) y dos enlaces  $Mn^{3+}$ -O largos ( $\sim 2.3\text{ \AA}$ ). Además, como se comentó anteriormente, el oxígeno no estequiométrico ( $0.5x$ ) está

enlazado al  $Mn^{2+}$ . De acuerdo con esto, en el  $Mn_3O_{4+0.5x}$  parecen existir tres tipos de enlaces  $Mn^{3+}-O$ ; los enlaces largos y cortos del  $Mn^{3+}-O$  octaédrico, y los enlaces tetraédricos  $Mn^{3+}-O$  (exceso de oxígeno). Estos enlaces presentan distinta dificultad para reducirse a  $Mn^{2+}$ . Según YONGNIAN y col. (1993) el orden de dificultad para esta reducción es la siguiente:  $Mn^{3+}-O$  tetraédricos o  $Mn^{3+}-O$  octaédricos largos < octaédricos largos  $Mn^{3+}-O$  o tetraédricos  $Mn^{3+}-O \sim$  octaédricos cortos  $Mn^{3+}-O$ . En el trabajo mencionado esta dicotomía no aparece resuelta aunque se proporcionan algunas claves para hacerlo, la principal de las cuales es que el espectro de infrarrojos del óxido no estequiométrico y del mismo óxido tratado previamente para eliminar la mayor parte de los oxígenos débilmente enlazados (pico de baja temperatura en la TPR) son idénticos. Esto indica que el oxígeno débilmente enlazado no puede ser el exceso de oxígeno enlazado al  $Mn^{2+}$  tetraédrico puesto que su eliminación debe desplazar el espectro infrarrojo como se discutió con anterioridad. Por lo tanto, los átomos de oxígeno más débilmente enlazados (los  $Mn^{3+}$  más fácilmente reducibles) deben ser los pares octaédricos  $Mn^{3+}-O$  largos. Una interpretación diferente se ofrece por los propios autores en un trabajo posterior (WEIMIN y col., 1995), aunque el principal argumento es una referencia al trabajo preliminar (YONGNIAN y col., 1993). Como se discutirá en profundidad más adelante, este hecho es esencial para entender el comportamiento durante la catálisis del óxido soportado. Las vacantes de oxígeno existentes en la esfera de coordinación del  $Mn^{3+}$  octaédrico, que se producen a temperatura relativamente baja y son probablemente responsables de la formación de los nitrosilos, como se discutió para los óxidos no soportados, deben ser tenidas en cuenta al describir la fase activa del catalizador. Con todo esto, la fase activa del catalizador puede representarse mediante la siguiente fórmula empírica, en la que los superíndices T y O hacen referencia respectivamente a las fases tetraédrica y octaédrica:



en la que se incluyen los enlaces tetraédricos  $Mn^{2+}-O$ , los enlaces tetraédricos  $Mn^{3+}-O$  (exceso de oxígeno), los enlaces octaédricos  $Mn^{3+}-O$  y los enlaces octaédricos  $Mn^{2+}-O$  ( $\square$ : vacantes de oxígeno) respectivamente. Los parámetros  $x$  e  $y$  toman valores entre 0 y 1 e indican respectivamente el exceso de oxígeno y las vacantes de oxígeno en el catalizador.

### ***V.3.4 Modos de adsorción y reacción del NO***

Para efectuar una discusión fundamentada acerca del mecanismo de reacción resulta primordial identificar de forma correcta el origen del NO desorbido durante las etapas de desorción física ( $\Phi^{ph}_{NO}$ ) y TPD ( $\Phi^{BT}_{NO}$  y  $\Phi^{AT}_{NO}$ ), tanto en términos de compuestos superficiales (v.g grupos nitrosilo, nitritos, nitratos, etc.) como de centros de adsorción (átomos de oxígeno, vacantes de saturación coordinativa, etc.).

Como se mencionó anteriormente, la Tabla V.5 proporciona los resultados de la desorción de NO durante las etapas de desorción física ( $\Phi^{ph}_{NO}$ ) y TPD ( $\Phi^{TPD}_{NO} = \Phi^{BT}_{NO} + \Phi^{AT}_{NO}$ ) para los experimentos más relevantes. Las cantidades de NO desorbido por el soporte no impregnado tras la adsorción de NO y  $NO+O_2$  a  $125^\circ C$ , recogidas en la Tabla V.5 (cód. 1, 2 y 3) son inapreciables. Por lo tanto, los óxidos de manganeso serán responsables de la mayor parte del NO adsorbido durante los experimentos con CC-Mn. Vamos a intentar identificar en este momento los diferentes modos de adsorción en la superficie del catalizador en las distintas condiciones empleadas durante los experimentos de respuesta a escalón.

#### ***V.3.4.1 NO fisisorbido ( $\Phi^{ph}_{NO}$ )***

Para las partículas de  $Mn_3O_4$  no soportadas se llegó a la conclusión de que el NO desorbido en He a  $125^\circ C$  provenía de especies nitrosilo ligadas a vacantes de oxígeno de la esfera de coordinación del  $Mn^{3+}$  octaédrico. Esta conclusión, principalmente basada en resultados de la literatura, será cotejada ahora con los resultados obtenidos para el catalizador. En la Figura V.9-I se representan los valores experimentales de  $\Phi^{ph}_{NO}$  frente al tiempo de exposición a NO para todos los experimentos llevados a cabo con NO (acompañado en la mayor parte de los casos por otros gases).

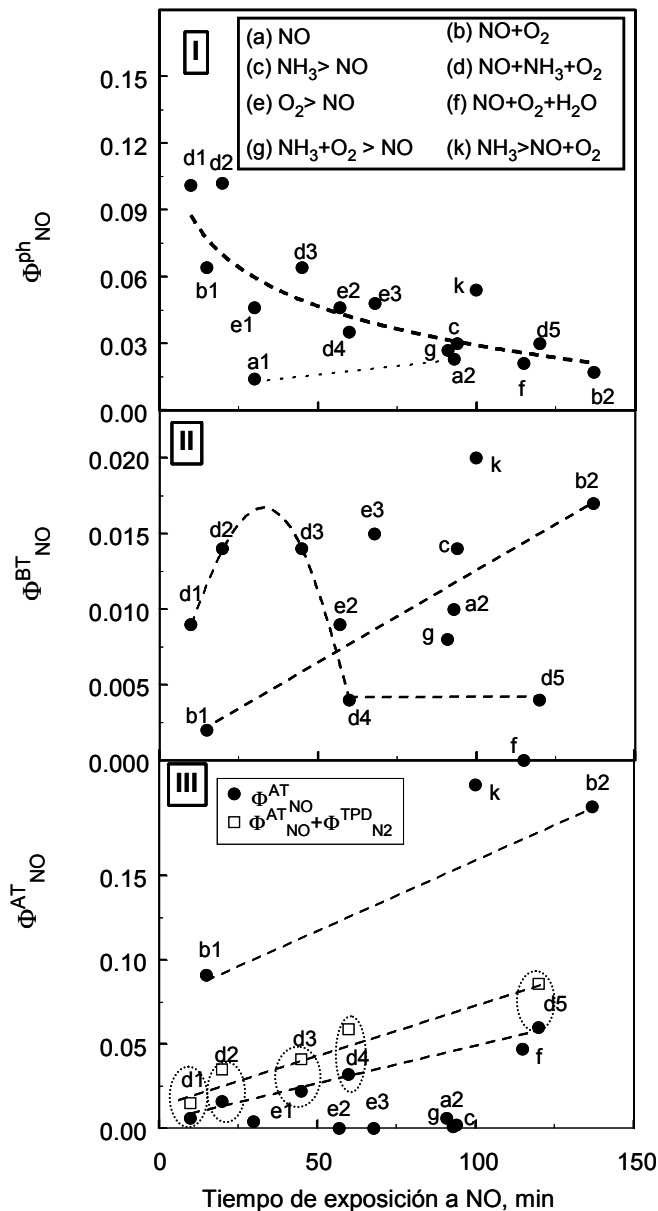


Figura V.9. Moles de NO desorbidos por mol de manganeso frente al tiempo de exposición a NO para: I) etapa de desorción física; II) pico BT de la TPD-NO; III) pico AT de la TPD-NO. La leyenda indica las secuencias de las respuestas a escalón a 125°C llevadas a cabo sobre CC-Mn. Códigos como en la Tabla V.5



Aunque se observan algunas desviaciones,  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  muestra una clara disminución desde  $\sim 0.100$  para  $t=10$  min hasta  $\sim 0.020$  para  $t=140$  min. Sin embargo, esto solo es válido para los experimentos cuya etapa de respuesta a escalón con NO fue llevada a cabo en presencia de oxígeno o tras una etapa previa con oxígeno (puntos **b**, **d**, **e**, **f**, **g** y **k** de la Figura V.9-I). Cuando solo se introduce NO en el sistema (puntos **a**) se observa un ligero incremento de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  con el tiempo de exposición a NO.

En la literatura se describe una tendencia inversa entre la cantidad de ciertos tipos de nitrosilos superficiales y el tiempo de exposición a NO (KAPTEIJN y col., 1994a, YAMASHITA y VANNICE, 1997). Estos autores consideran que los nitrosilos están enlazados a sitios de Mn con una coordinación global octaédrica, con una y dos vacantes de saturación coordinativa (*cus*). De estas, solo la segunda (dos *cus*) produce la disminución observada de los nitrosilos superficiales específicos de la forma  $\square\text{-Mn-NO}$ , puesto que la vacante ( $\square$ ) no utilizada está siendo progresivamente ocupada por otros grupos NO. Sin embargo, esto solo modifica el grupo  $\square\text{-Mn-NO}$  hacia  $\text{NO-Mn-NO}$ , y a menos que exista una disociación de NO paralela, la formación global de nitrosilos está favorecida por el tiempo de exposición. Por lo tanto esta explicación resulta insuficiente para explicar los resultados de la Figura V.9-I, que en principio incluye todos los grupos nitrosilo. A partir de esta figura, está claro que el oxígeno produce un aumento del NO fisisorbido por la fase activa para tiempos de exposición a NO cortos, lo que indica que si los grupos formados son nitrosilos este comportamiento es contrario al encontrado para  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  soportado sobre alúmina (KIJLSTRA y col. 1997a). Además, al comparar los puntos **e** (secuencia  $\text{O}_2 > \text{NO}$ ) y **a** (solo NO) se puede establecer que el oxígeno debe trabajar directa o indirectamente en la fase activa para provocar este aumento, lo que significa que, por ejemplo, la oxidación del NO (en fase gas o en estado adsorbido) por  $\text{O}_2$  en fase gas para dar  $\text{NO}_2$  no puede ser responsable de que se favorezca la adsorción física de NO. Solo existen dos posibilidades para conciliar estos resultados: 1) que el NO desorbido durante la desorción física provenga de grupos superficiales distintos que los grupos nitrosilo (v.g. nitro, nitritos, nitratos...) o 2) que el

oxígeno de lugar a la formación de más vacantes de oxígeno en la fase activa. En principio la segunda posibilidad no parece muy lógica por lo que la primera se presenta como la alternativa natural. A pesar de que la mayoría de los complejos NO-oxígeno deberían permanecer en la superficie del catalizador en atmósfera de He a 125°C (véanse los rangos de estabilidad térmica en la Figura V.4), algunos nitritos lineales y monodentados se pueden descomponer aún en el intervalo 50-125°C (KIJLSTRA y col. 1997a), en cuyo caso la disminución de la cantidad de estas especies superficiales con el tiempo de exposición a NO puede deberse a reacciones adicionales con el oxígeno para dar lugar a especies más estables. Una vez más esta justificación no puede aplicarse a los puntos e de la Figura V.9-I, puesto que el pretratamiento con oxígeno a 125-175°C no puede incrementar la cantidad de átomos de oxígeno en la superficie del catalizador de tal manera que se multiplique la cantidad de nitritos formados por un factor de 2-3 durante la etapa posterior de NO. Así, debemos retroceder a la más obvia asunción de nitrosilos como fuente del NO para  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  y como se mostrará y todos los resultados señalan, veremos cómo de hecho el oxígeno produce la formación de más vacantes de oxígeno en la fase activa y favorece de este modo el enlace de las moléculas de NO como grupos nitrosilo.

En la Figura V.10-I se representa la variación de la concentración de  $\text{N}_2$  liberado durante el escalón de NO(+O<sub>2</sub>) de diferentes experiencias. Se puede observar (curva **a2**) que el paso de NO a 125°C sobre el catalizador pretratado con He provoca la liberación de una pequeña cantidad de  $\text{N}_2$  estimada en  $\Phi_{\text{N}_2}=0.002$  (moles de  $\text{N}_2$  liberados por mol de Mn) y con una velocidad de liberación que es máxima para  $t \approx 0$ . En ausencia de fase activa (muestra CC) no se detecta  $\text{N}_2$  durante la etapa de paso de NO a 125°C. Es conocido que la reacción de disociación directa del NO puede tener lugar en los mismos defectos superficiales (átomos superficiales sub-coordinados) disponibles para la coordinación con nitrosilos (GARIN, 2001). Por lo tanto se puede asumir que el  $\text{N}_2$  producido durante la etapa de paso de NO por el catalizador está originado por la disociación de nitrosilos cuyos átomos de oxígeno ocuparán las vacantes de oxígeno originales. El progresivo llenado de estas vacantes de oxígeno hará que esta reacción sea transitoria, lo que

explica el máximo observado en la concentración de  $N_2$  liberado para  $t \approx 0$  y el rápido decaimiento para tiempos de exposición mayores (Fig. V.10-I).

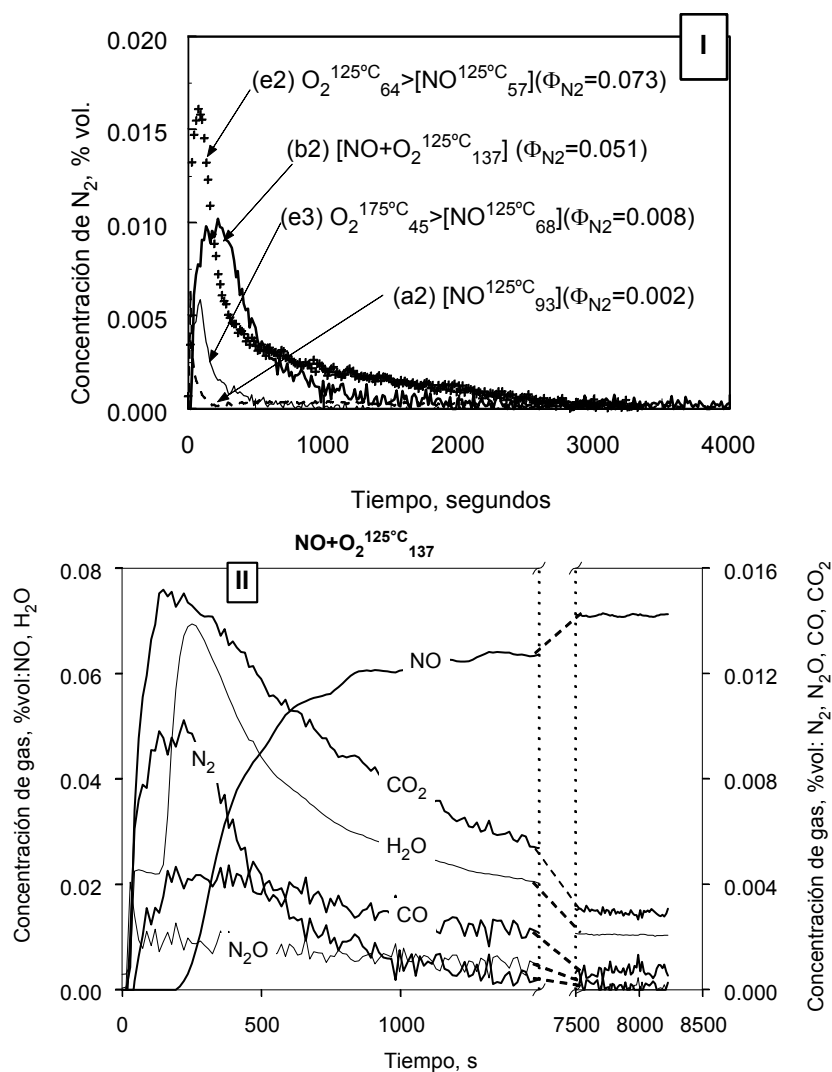


Figura V.10. I) Evolución de la concentración de  $N_2$  en los gases de salida durante el escalón de  $NO(+O_2)$  (entre corchetes en la leyenda) de diferentes experimentos (indicados en la figura). II) Evolución de las composiciones de los gases durante la etapa de respuesta a  $NO + O_2^{125^\circ C}_{137}$ . Códigos como en la Tabla V.5

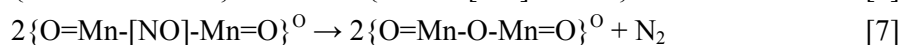
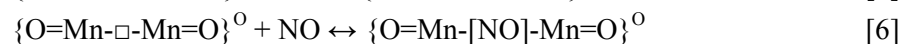
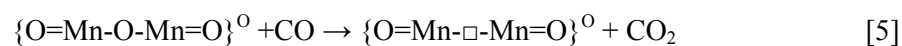
En principio, una mayor cantidad de  $NO$  fisisorbido (supuestamente nitrosilos) a bajos tiempos de exposición a  $NO$  implicaría una mayor

liberación total de  $N_2$  para tiempos largos. Esto se observa claramente en la Figura V.10-I para los experimentos en los que la etapa de paso de NO se lleva a cabo tras una etapa previa en presencia de oxígeno (curvas **e2** y **e3**) y en presencia de oxígeno (curva **b2**) donde que la cantidad total de  $N_2$  desorbido es mucho mayor que la que se desorbe tras el paso de una corriente que contenga solo NO ( $\Phi_{N_2}=0.008, 0.073$  y  $0.051$ , para las curvas **e3**, **e2** y **b2** respectivamente). La concentración de NO desorbido en la etapa de paso de He de estos experimentos (Fig. V.9.I) es mucho mayor que la obtenida tras experimentos sencillos de adsorción de NO a tiempos de exposición cortos (punto **a1**). Sin embargo, aún no se ha respondido cómo la presencia de  $O_2$  gaseoso puede producir un incremento del número de vacantes de oxígeno. La respuesta puede encontrarse en la Figura V.10-II, en la que se muestra la evolución transitoria de los gases más relevantes durante la etapa de respuesta a  $NO+O_2$ <sup>125°C</sup><sub>137</sub>.

Durante los primeros instantes del experimento de la Figura V.10-II se observa una importante liberación de CO y  $CO_2$ , que se adscribe a la oxidación de los átomos de carbono más lábiles del soporte carbonoso por parte del oxígeno en fase gas, puesto que la eliminación de CO y  $CO_2$  no se observa durante los experimentos en los que solo se hace pasar NO por el catalizador. También se puede observar que el máximo de eliminación de  $N_2$  ya no se alcanza a  $t \approx 0$ , sino a tiempos ligeramente superiores que los correspondientes al paso único de NO (Figura V.10-I) y que básicamente coincide con los máximos de velocidad de eliminación de CO y  $CO_2$  (Figura V.10-II). De esto se deduce que el CO que evoluciona de la superficie carbonosa y pasa a través de la fase activa produce una ligera reducción de esta última que da lugar a la formación de vacantes de oxígeno y  $CO_2$ . El exceso de vacantes es utilizado para favorecer la formación de nitrosilos y promover parcialmente su disociación a  $N_2$ . Todos estos procesos tienen lugar muy rápidamente, aunque la pequeña desviación del máximo de velocidades de eliminación observado en la Figura V.10-II ( $CO_2 > N_2 > CO$ ) es coherente con la serie de reacciones esperadas.

Durante la etapa de paso de  $\text{NO}+\text{O}_2$  también se forma  $\text{N}_2\text{O}$  si bien en una cantidad despreciable (Figura V.10-II). Como el  $\text{N}_2\text{O}$  se forma por disociación de dinitrosilos (YAMASHITA y VANNICE, 1996; GARIN, 2001) se espera que esta especie se forme o disocie difícilmente a  $125^\circ\text{C}$ , por lo que no se va a considerar aquí la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Finalmente, el CO que evoluciona por la oxidación de la superficie carbonosa puede actuar como un agente reductor directo del NO, como ha sido extensivamente estudiado para otros catalizadores soportados (PRALIAUD y col., 1996; DUMPELMANN y col., 1995; MARQUEZ-ALVAREZ y col., 1994; SPASSOVA y col., 1999). Aunque no se ha rechazado, esta vía no ha sido comprobada, y en cualquier caso debe estar combinada con la ruta de reducción de la fase activa (formación de vacantes de oxígeno), puesto que el claro aumento de la formación de  $\text{N}_2$  producido por el paso consecutivo de  $\text{O}_2$  y NO (Figura V.10-I) solo puede explicarse por la segunda vía. El papel del CO como agente reductor del catalizador es conocido y existen trabajos recientes para catalizadores de níquel soportados sobre carbono (MIURA y col., 2001). Asumiendo que todas las reacciones tienen lugar en la esfera de coordinación del  $\text{Mn}^{3+/2+}$  octaédrico se pueden escribir de la siguiente forma:



Las vacantes iniciales de oxígeno o aquellas formadas por la reacción [5] deben estar en posiciones contiguas para producir  $\text{N}_2$ , por lo que la pequeña liberación de  $\text{N}_2$  cuando sólo se pasa NO ( $\Phi_{\text{N}_2}=0.002$ , curva **a2** en Figura V.10-I) puede utilizarse para calcular de forma aproximada la cantidad de vacantes de oxígeno contiguas (dos *cus*) en el catalizador tratado en He que se llenan tras la disociación de NO ( $6 \times \Phi_{\text{N}_2}$ ), mientras que la cantidad de vacantes de oxígeno aisladas (un *cus*) puede estimarse mediante la cantidad de NO desorbida tras una larga exposición (puntos **a2** en la Figura V.9-I y cód. **a2** en la Tabla V.5) como  $3 \times \Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$ . Estas últimas vacantes, que no producen  $\text{N}_2$  se llenan con NO de forma más lenta que las vacantes contiguas, como sugiere la tendencia que siguen los puntos **a** en la

Figura V.9-I. Esta estimación produce una fracción total de vacantes de oxígeno de  $y=6\times\Phi_{N_2}+3\times\Phi_{NO}^{ph}=0.081$ , de los cuales ~15% están en posición contigua. Obviamente, estos cálculos solo pueden considerarse una aproximación grosera ya que se asume que: i) todas las vacantes son finalmente ocupadas por oxígeno o NO (de otra forma el valor de  $y$  sería mayor), ii) no se forman especies dinitrosilo (el valor de  $y$  sería menor); iii) el NO fisisorbido por el soporte carbonoso es despreciable ( $y$  menor) y iv) no se desorbe  $O_2$  de las vacantes llenas durante la reacción de reducción de NO a  $N_2$  (en cuyo caso el valor de  $y$  sería menor). Resulta difícil estimar la cantidad de  $O_2$  liberada en el corto intervalo de tiempo durante el que se produce  $N_2$  debido a la interferencia con la rama de descenso de la etapa previa en presencia de oxígeno, que aunque rápida, puede interferir en los cálculos en dicho corto intervalo. Por lo tanto, a partir de ahora se utilizarán los valores de  $\Phi_{N_2}$  y  $\Phi_{NO}^{ph}$  para comparar las cantidades de vacantes de oxígeno (contiguas y aisladas) en catalizadores sometidos a diferentes experimentos.

Cuando los catalizadores se someten a una etapa previa de oxidación con oxígeno a 125°C y 175°C se favorece la formación de vacantes de oxígeno debido a la reducción del catalizador por el CO producido ( $\Phi_{N_2}=0.073$ ,  $\Phi_{NO}^{ph}=0.046$  para oxidación a 125°C y  $\Phi_{N_2}=0.008$ ,  $\Phi_{NO}^{ph}=0.048$  a 175°C). Estos resultados permiten extraer algunas conclusiones que serán de gran importancia al interpretar el mecanismo de reacción SCR a 125°C. Como se deduce de los valores de  $\Phi_{N_2}$  y  $\Phi_{NO}^{ph}$ , el aumento de la temperatura durante la etapa de oxidación produce una disminución en la cantidad de vacantes contiguas, pero no modifica globalmente la cantidad de vacantes aisladas. Esto puede interpretarse como sigue: a 125°C, el  $O_2$  puede generar CO a partir de la superficie carbonosa pero no puede adsorberse disociativamente en las vacantes. Por lo tanto, el CO produce vacantes sin el efecto contrario del  $O_2$ . Por otro lado, a 175°C el oxígeno puede disociarse en las vacantes de oxígeno contiguas, por lo tanto disminuyendo su número ( $\Phi_{N_2}$ ) pero aparentemente no está quimisorbido en las vacantes aisladas (no forma peróxidos o superóxidos fuertemente enlazados) por lo que el valor de  $\Phi_{NO}^{ph}$  no varía. Este comportamiento también puede inferirse de los

resultados de YONGNIAN y col. (1993), los cuales observan captación de oxígeno por parte de las partículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en el intervalo de temperatura de 125-350°C durante experimentos de TPO, mientras que durante los experimentos TG-DTA en aire los picos exotérmicos comienzan a aparecer a temperaturas superiores a 300°C. Este hecho sugiere claramente que el  $\text{O}_2$  puede adsorberse molecularmente en la superficie del óxido de manganeso a temperaturas relativamente bajas ( $\sim 125^\circ\text{C}$ ) pero comienza a disociarse a temperaturas mayores ( $\sim 300^\circ\text{C}$  para las partículas no soportadas). Un comportamiento similar ha sido observado en otros sistemas de óxidos como  $\text{La}_2\text{O}_3$ , para el que la quimisorción disociativa del oxígeno en las vacantes está activado y no tiene lugar a temperaturas por debajo de  $225^\circ\text{C}$  (HUANG y col., 2000). La fracción total de vacantes estimada para el catalizador sometido a un escalón de  $\text{O}_2$  a  $125^\circ\text{C}$  considerando el oxígeno estructural liberado durante la formación de  $\text{N}_2$  es  $y \approx 0.36$ , valor que, con todas las incertidumbres comentadas anteriormente, es bastante elevado y confirma que a  $125^\circ\text{C}$  el oxígeno no se disocia en la superficie del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

#### V.3.4.2 NO desorbido en el pico de baja temperatura ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{BT}}$ )

Como se deduce de los valores de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{BT}}$  indicados en la Tabla V.5 y representados en la Figura V.9-II, las especies asociadas a este pico están en una cantidad relativamente baja al compararlas con las especies menos estables ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$ ) o más estables ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{AT}}$ ). A partir de los resultados obtenidos con los óxidos no soportados se sugirió que este pico podría ser producido por la desorción de nitritos lineales, cuando el número de vacantes de oxígeno disponibles en la superficie del catalizador (MnO oxidado) era bajo, o por la combinación de nitritos lineales y puente cuando había una cantidad significativa de vacantes de oxígeno en la superficie (equilibrio de la reacción [2]). Los resultados de la deconvolución de TPD-NO para las partículas de MnO oxidado y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  fundamentan esta hipótesis. Así, para ambas muestras, los parámetros cinéticos están situados en las tendencias de autocorrelación para el pico BT (Figura V.6), lo que indica que especies similares están involucradas en ambos casos, aunque el orden de reacción ( $n_{\text{BT}}$ ) es 1.08 para MnO oxidado y 1.60 para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Se sabe que el orden

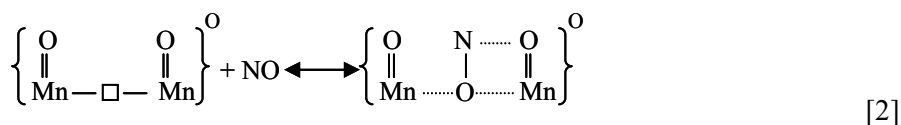
aparente de reacción para las reacciones complejas gas-sólido puede entenderse como un parámetro característico de una distribución de procesos cinéticos o energías de activación (MARBÁN y CUESTA, 2001). Así,  $n_{BT}=1$  implica normalmente un único proceso (v.g. desorción de nitritos lineales), mientras que  $n_{BT}>1$  está adscrito a una combinación de procesos en los que están implicadas especies similares (v.g. desorción de nitritos lineales y puente).

La Figura V.9-II muestra que, en ausencia de  $NH_3$ ,  $\Phi_{NO}^{BT}$  aumenta con el tiempo de exposición a NO. Esto es consistente con la lenta formación de enlaces -O-NO. El pretratamiento con oxígeno favorece ligeramente la liberación de NO adscrito al pico de baja temperatura, probablemente como consecuencia de la formación de vacantes de oxígeno por el CO eliminado durante el pretratamiento, permitiendo así que aumente la cantidad de nitritos puente durante la subsiguiente etapa de paso de NO (reacción [2]). En principio, los nitritos puente son más estables que los nitritos lineales (Figura V.4), por lo que la transformación de los nitritos lineales en nitritos puente permitirá aumentar la cantidad total de NO adsorbido por grupos oxigenados. La presencia de agua impide la formación de especies adscritas al pico BT (punto **f** en la Figura V.9-II). Esto se debe a la adsorción competitiva en los átomos de oxígeno, ya que las vacantes de oxígeno aún pueden ser ocupadas por NO en presencia de agua, como se infiere de los datos de la Figura V.9-I (punto **f**). La característica más importante mostrada en la Figura V.9-II es la evolución del área del pico BT con el tiempo de exposición a NO para los experimentos llevados a cabo en condiciones SCR ( $NO+NH_3+O_2$ ). Aunque esta cuestión se analizará en profundidad al tratar la adsorción de  $NH_3$ , se puede extraer alguna información de los datos presentados en las Figuras V.9-I y V.9-II. La presencia de  $NH_3$  provoca una mayor adsorción de las especies adscritas al pico BT durante los primeros ~25 minutos de reacción, momento en el que se observa una brusca disminución hasta un valor constante y bajo de  $\Phi_{NO}^{BT}$  (~0.005). En la Figura V.9-I también se observa un aumento de la formación de nitrosilos adscrito a la presencia de  $NH_3$  (puntos **d**). La formación de un complejo de  $H_3N-Mn-NO$  ha sido propuesta para óxidos de manganeso soportados sobre



alúmina para explicar el aumento en la formación de nitrosilos en centros de Mn con dos *cus*, observado en experimentos de FTIR (KAPTEIJN y col., 1994). Para estos centros el NH<sub>3</sub> presenta un efecto donador de electrones que permite estabilizar el NO más ácido. Sin embargo, en centros con un solo *cus* el NH<sub>3</sub> competiría favorablemente con NO, por lo que la cantidad total de nitrosilos adsorbidos podría disminuir efectivamente, comportamiento contrario al mostrado en la Figura V.9-I. Una explicación alternativa para nuestros catalizadores es que el proceso SCR puede crear vacantes de oxígeno por algún mecanismo que permita aumentar la cantidad de nitrosilos enlazados a los átomos de manganeso. La misma explicación puede por tanto ser proporcionada para la adsorción favorecida de especies adscritas al pico BT observado en la Figura V.9-II, argumentando que las vacantes de oxígeno formadas pueden promover la estabilización de nitritos lineales a nitritos puente [2]. Argumentos adicionales serán proporcionados posteriormente, junto con una explicación para la disminución de  $\Phi_{NO}^{BT}$  a tiempos de exposición de NO por encima de ~25 minutos para los experimentos SCR.

Como conclusión se puede afirmar que el NO adscrito al pico BT se corresponde tanto a nitritos lineales, que pueden formarse en la esfera de coordinación del Mn octaédrico mediante la reacción [8], como a nitritos puente formados mediante la reacción [2]:



#### V.3.4.3 NO desorbido en el pico de alta temperatura ( $\Phi_{NO}^{AT}$ )

Las especies adscritas a este pico son centrales en relación al mecanismo SCR puesto que se sabe que dan lugar a la desactivación parcial del catalizador (MARBÁN y col., 2003). Como se observa en la Figura V.9-III, las especies NO adscritas al pico de alta temperatura se forman sólo cuando se pasa NO y O<sub>2</sub> simultáneamente a través del catalizador. Como se

dijo en su momento, de la comparación de los resultados de TPD de las partículas de MnO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con los obtenidos sobre partículas de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deduce que el NO desorbido en el pico de alta temperatura está de algún modo relacionado con la fase tetraédrica del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y probablemente proviene de reacción con oxígeno de las especies adsorbidas de NO menos estables. Además, la ausencia de un pico de alta temperatura en la TPD-NO de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no soportado tras NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>124</sub> y su presencia en el catalizador (Tabla V.5, cód. **b2**) o en las partículas no soportadas cuando la reacción tiene lugar a temperaturas más elevadas (Figura V.4, cód. **4** y **6** de la Tabla V.5), sugiere que el exceso de oxígeno en la fase tetraédrica (o los cationes Mn<sup>3+</sup> asociados) es clave para la formación de especies adsorbidas al pico AT. Las partículas de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no soportadas no presentan inicialmente exceso de oxígeno (ver sección V.3.3) al contrario que el catalizador, de ahí los diferentes perfiles de TPD tras los experimentos a 125°C. A 175°C este exceso puede estar incorporado en alguna extensión en la fase tetraédrica de las partículas de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no soportadas, con la subsiguiente aparición de un pico AT en el perfil de TPD.

El pico AT está localizado generalmente en el rango de temperaturas entre 200 y 300°C (Figuras V.4 y V.5), rango de descomposición de diversos nitratos (Figura V.4). De acuerdo con KIJLSTRA (1997), los nitratos bidentados producidos a partir de oxidación de nitritos puente y monodentados son responsables de la desactivación parcial de óxidos de manganeso soportados sobre alúmina.

La Figura V.11 muestra los espectros FTIR en la zona 700-1500 cm<sup>-1</sup> para el soporte de fibras de carbón activadas (FCA) así como para los catalizadores de óxido de manganeso soportados en FCA tras ser sometidos a los distintos tratamientos indicados en las leyendas. Debe señalarse que sólo las zonas de frecuencias de todo el rango analizado (números de onda 400-4000 cm<sup>-1</sup>) que presenten una señal relativamente libre de ruido, pueden utilizarse para establecer diferencias entre las especies adsorbidas en el catalizador y en el soporte. Este requisito se cumple en la región 1700-2200 cm<sup>-1</sup>, en la que deberían localizarse las bandas características de las especies nitrosilo (KANTCHEVA, 2001). Dado que estas

bandas no aparecen en los espectros obtenidos se puede concluir, como era de esperar, que no existen nitrosilos en la superficie del catalizador bajo atmósfera inerte por encima de 175°C. Sin embargo, en otras regiones el alto nivel de ruido no permite rechazar la presencia de otras especies, como sucede con el  $\text{NH}_4^+$ , que da lugar a picos en la región espectral 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  (KAPTEIJN y col., 1994a).

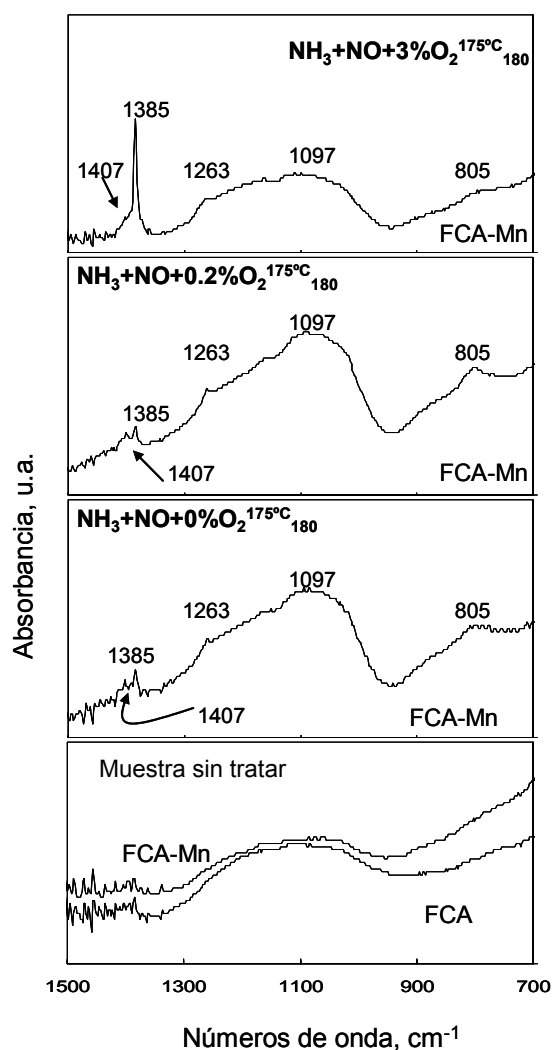


Figura V.11. Espectro de infrarrojos en la región 700-1500  $\text{cm}^{-1}$  del soporte FCA y del catalizador FCA-Mn sin tratar y del catalizador sometido a diferentes experimentos de respuesta a escalón (indicados en la figura) seguidos de desorción física en He (sin etapa de TPD)

Los experimentos cuyos análisis FTIR se muestran en la Figura V.11 fueron seleccionados para maximizar la relación entre las especies adscritas al pico AT respecto a las adscritas al pico BT. Así, a 175°C el área del pico BT es muy bajo (cód. **8-10** en la Tabla V.5) y la presencia de NH<sub>3</sub> contribuye a disminuir adicionalmente el valor de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{BT}}$  tras largos tiempos de exposición (Figura V.9-II). Por tanto, sería de esperar que las únicas bandas de especies de NO observadas en los espectros FTIR fueran aquellas adscritas al pico AT, mientras que el resto de las bandas se corresponderían con especies de NH<sub>3</sub>. Las bandas en la zona 1000-1400 cm<sup>-1</sup> podrían ser causadas por distintos tipos de carbonatos y bicarbonatos formados por la adsorción del CO formado, como ocurre en Cu/ZrO<sub>2</sub> (1058, 1220, 1270, 1320 y 1405 cm<sup>-1</sup>, VENKOV y col., 2003). Sin embargo, estos carbonatos son inestables a temperaturas por encima de 150°C (VENKOV y col., 2003) y no existen referencias sobre su formación tras adsorción de CO en óxidos de manganeso soportados sobre alúmina (KAPTEIJN y col., 1994a). Los espectros mostrados en la Figura V.11 muestran un pico agudo a 1385 cm<sup>-1</sup> que crece en intensidad cuando aumenta la presión parcial de oxígeno. El grupo de EGUCHI (EGUCHI y col., 1998; KIKUYAMA y col., 2002) atribuye esta banda al modo de vibración elástica de los iones nitrato formados en la matriz de ZrO<sub>2</sub> de catalizadores de almacenamiento de NO. Para NO<sub>x</sub> adsorbido en composites MnO<sub>2</sub>/NaY, la formación de nitratos se relaciona con las bandas situadas alrededor de 1400 cm<sup>-1</sup> (BENTRUP y col., 2001). HADJIIVANOV (2000) adscribe una banda a 1380 cm<sup>-1</sup> a aniones nitrato libres. Por lo tanto se puede asumir que, como era de esperar, las especies adscritas al pico AT son aniones nitrato.

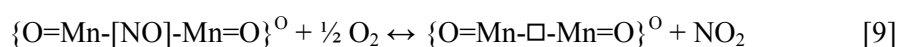
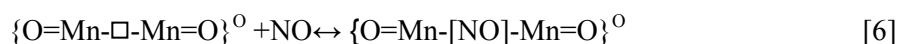
Una vez atribuido el pico de alta temperatura a aniones nitrato resta aún esclarecer cómo se forman. Tratemos en primer lugar de identificar la fuente de NO de los nitratos. La oxidación de NO a NO<sub>2</sub> en fase gas se puede despreciar puesto que no se observa la presencia de NO<sub>2</sub> en los gases de salida tras experimentos de larga duración con el blanco y la mezcla NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup> (para los análisis de NO<sub>2</sub> se necesita un periodo transitorio de ~20 min, puesto que de antemano el espectrómetro de masa proporciona una falsa mezcla de NO y NO<sub>2</sub> en la que la suma de ambas concentraciones es

equivalente a la concentración real de  $\text{NO}_2$ . Por lo tanto, en los experimentos cortos o transitorios el  $\text{NO}_2$  es analizado como NO). Este resultado era el esperado en las condiciones utilizadas en los experimentos ( $125^\circ\text{C}$ , corrientes de NO diluidas) para las cuales la oxidación de la fase gas, aunque está favorecida termodinámicamente, adolece de una cinética muy lenta. La formación de nitratos mediante reacción del NO con oxígeno preabsorbido ( $\text{O}_2^-$ ) fue propuesta por LOBREE y col (1999) para catalizadores Fe-ZSM-5. LONG y YANG (2002a y 2002b), asumieron el mismo mecanismo para explicar el efecto catalítico de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  intercambiados en zeolitas en la oxidación de NO por  $\text{O}_2$  que favorece la reacción SCR a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$ . Sin embargo, este mecanismo debe despreciarse para el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  soportado, ya que el paso de NO tras pretratamiento con  $\text{O}_2$  no produce desorción de NO en el pico de alta temperatura (cód. e2 y e3; Tabla V.5). Por lo tanto, antes de reaccionar a nitratos el NO debe adsorberse en centros disponibles en ausencia de un pretratamiento de oxígeno o, en otras palabras, bien nitrosilos débilmente adsorbidos o especies de NO adsorbidas al pico BT deben ser el origen de los aniones nitrato. El experimento  $\text{NO}^{125^\circ\text{C}}_{30} > \text{He}^{125^\circ\text{C}}_{15} > \text{O}_2^{125^\circ\text{C}}_{85} > \text{He}^{125^\circ\text{C}}_{15} > \text{NO}^{125^\circ\text{C}}_{30} > \text{He}^{125^\circ\text{C}}_{15} > \text{O}_2^{125^\circ\text{C}}_{30}$  puede ayudarnos a decidir entre ambas opciones en una primera aproximación. Así, tras cada etapa de paso de NO, se introdujo un escalón de helio con el objetivo de desorber los nitrosilos débilmente adsorbidos finalizando con un escalón de oxígeno. Por ello, si los nitrosilos son el origen de los aniones nitrato no se debería observar pico AT en el perfil de TPD. De hecho, se observa un pico de alta temperatura casi despreciable ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{AT}}=0.004$ ), que puede ser debido a la oxidación de nitrosilos residuales tras la desorción física (la concentración de NO al final de cada corta etapa de helio no llegó a ser cero sino  $\sim 5$  ppm). Adicionalmente, en ausencia de  $\text{NH}_3$  la cantidad de nitritos superficiales (Figura V.9-II) es siempre demasiado baja para producir la comparativamente muy superior cantidad de nitratos (puntos b en la Figura V.9-III). Existen diversos trabajos que estudian la capacidad de ciertos sistemas para catalizar la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  a temperaturas relativamente bajas. KAPTEIJN y col. (1994a) consideran la ruta de oxidación heterogénea de NO en los sitios oxidados de los óxidos de manganeso soportados sobre alúmina para dar lugar a  $\text{NO}_2$  coordinado

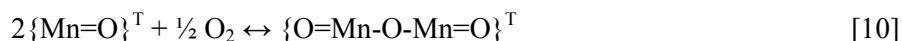
que participa en la reacción SCR a  $T < 200^\circ\text{C}$ . EGUCHI y colaboradores (EGUCHI y col., 1996; 1998; KIKUYAMA y col., 2002; MATSUKUMA y col., 2002) desarrollaron catalizadores compuestos  $\text{MnO}_y\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Pt-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para almacenar NO en forma de nitratos y encontraron que el primer paso de la reacción era la oxidación de NO con  $\text{O}_2$  para dar lugar a  $\text{NO}_2$  gaseoso en el Mn o Pt superficial a  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ . CHEN y col. (1999) también encontraron una alta actividad del  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  hacia la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  en el rango  $200\text{-}500^\circ\text{C}$ . Un trabajo que apoya nuestros hallazgos fue llevado a cabo por CAMPA y col. (1998) en SCR de  $\text{NO}_x$  con  $\text{CH}_4$  sobre Mn-ZSM5. Según estos autores, el paso de NO a temperatura ambiente a través del catalizador provocaba la emergencia de bandas IR asociadas a nitrosilos ligados a centros manganeso. El paso posterior de  $\text{O}_2$  producía la disminución de la intensidad de las bandas nitrosilo y el crecimiento de bandas correspondientes a grupos nitrato. Las mismas bandas se observaron cuando sólo se pasaba  $\text{NO}_2$  a través del catalizador. Finalmente, UEDA y HARUTA (1998) reseñaron la utilización de un catalizador bifuncional  $[\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3]\text{Mn}_2\text{O}_3$  para la reducción de NO con propeno. En este catalizador, las partículas de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mezcladas mecánicamente tenían dos funciones: i) convertir el NO en  $\text{NO}_2$  vía oxidación con oxígeno molecular y ii) evitar de este modo la oxidación indeseada del propeno por el  $\text{O}_2$  en fase gas. El  $\text{NO}_2$  así formado podría difundir a la fase gas y reaccionar con las moléculas de propeno adsorbidas en la superficie de Au. Como se mostrará posteriormente, este mecanismo tiene una gran similitud con el mecanismo SCR propuesto en este trabajo.

La reacción de  $\text{NO}_2$  para producir nitratos ha de ser rápida, de acuerdo con la gran cantidad de nitratos formados a bajos tiempos de exposición (cód. **b1** en la Tabla V.5). Es por tanto de esperar que el  $\text{NO}_2$  sea una especie de corta vida en las condiciones utilizadas, que se consume rápidamente para dar lugar a nitratos (en ausencia de  $\text{NH}_3$ ). De hecho, como se constatará con los resultados obtenidos en condiciones SCR (ver sección V.3.5) el  $\text{NO}_2$  se libera de la superficie al producirse, difundiéndose después a otros centros para las siguientes reacciones. La velocidad de formación de nitratos sufre una deceleración tras los primeros 15 minutos de reacción,

momento en el que la cantidad de nitratos formados es aproximadamente la misma que la que se produce en los siguientes 120 minutos (códos. **b1** y **b2** en la Tabla V.5). Esto es coherente con la menor disponibilidad de nitrosilos para dar lugar a NO<sub>2</sub> a largos tiempos de exposición (Figura V.9-I). Basándose en estos trabajos, y a la luz de los resultados obtenidos con nuestros catalizadores se postula la reacción de oxidación de los nitrosilos [9] que da lugar a NO<sub>2</sub> gaseoso:



Una vía de reacción potencial para dar lugar a aniones nitrato a partir de NO<sub>2</sub> debe tener en cuenta el papel del exceso de oxígeno en la fase tetraédrica por lo que el modo en el que este oxígeno está intercalado en la fase activa puede ofrecer algunas pistas. La distancia entre dos centros Mn<sup>2+</sup> adyacentes en el cristal de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es ~3.7 Å (SHIVER y ATKINS, 2003) y la distancia del enlace Mn-O varía entre 1.9 y 2.3 Å (YONGNIAN y col., 1993; SHIVER y ATKINS, 2003). Parece lógico localizar el oxígeno intercalado entre dos átomos de Mn<sup>2+</sup> a una distancia de ~1.9 Å de cada uno de ellos. Esto puede representarse por la ecuación:



La Figura V.10-II muestra la evolución de la composición del gas durante la etapa de respuesta al escalón de NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup><sub>137</sub>. Como se puede observar, durante el experimento se libera una gran cantidad de agua que no puede proceder del desplazamiento de la misma desde la superficie sólida por el NO que se adsorbe simultáneamente, como se deduce de los resultados obtenidos cuando únicamente se pasa NO por el catalizador o el soporte representados en la Figura V.12. Esta figura ofrece también una comparación de las velocidades de liberación de agua obtenidas durante los experimentos de NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup> para el soporte cerámico-carbono (CC) y para el catalizador de óxidos de manganeso soportado (CC-Mn).

Como se observa en la Figura V.12, la cantidad de agua eliminada por el catalizador es muy superior a la proveniente del soporte limpio,

estando ésta probablemente ocasionada por la mera oxidación de la superficie carbonosa. El pequeño gráfico localizado en la parte superior de la figura permite afirmar que el paso de  $\text{NO}+\text{O}_2$  produce en primer lugar la liberación de agua del soporte (para tiempos de  $\sim 15\text{-}30\text{ s}$ ) y posteriormente de la fase activa (para  $\sim 150\text{ s}$ ). Por tanto, la integración de la curva correspondiente al catalizador, corregida con el blanco, proporciona una estimación grosera de la cantidad de agua liberada por la fase activa durante el paso de  $\text{NO}+\text{O}_2$  ( $\Phi_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.13$  moles de agua por mol de Mn). Considerando la cantidad de NO desorbido en el pico AT a partir de la descomposición de aniones nitrato ( $\Phi_{\text{NO}}^{\text{AT}} \approx 0.19$ ; cód. **b2** de Tabla V.5), se llega a un valor de  $\sim 0.7$  moles de agua liberada por mol de nitrato formado.

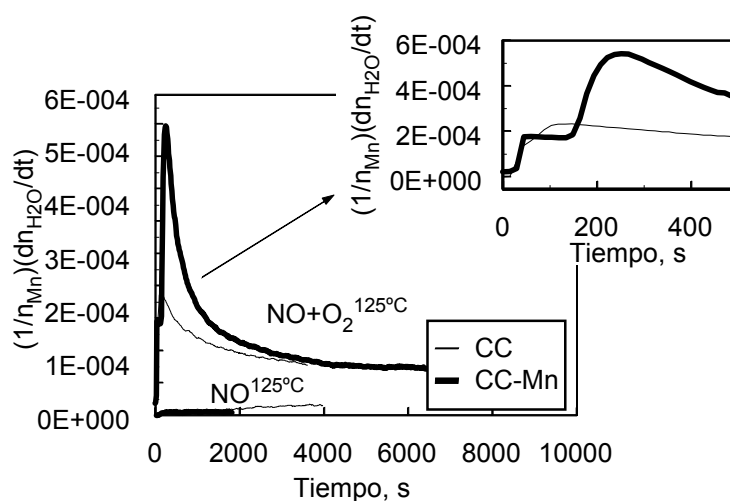


Figura V.12 Velocidad de liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  durante los experimentos de respuesta a escalones de NO y  $\text{NO}+\text{O}_2$  efectuados sobre soportes monolíticos cerámico-carbono (CC), asumiendo una carga hipotética de Mn igual a la de CC-Mn para el cálculo de la cantidad normalizada de  $\text{H}_2\text{O}$  liberada, y sobre los catalizadores (CC-Mn)

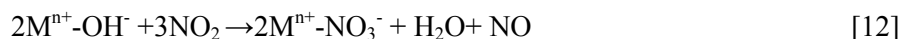
Volveremos ahora a la fase tetraédrica de la fase activa para determinar el posible origen del agua liberada. El resultado de la inserción de oxígeno entre dos centros  $\text{Mn}^{2+}$  (reacción [10]) es la distorsión de dos tetraedros. Un modo de relajar esta situación sería aumentar la esfera de coordinación hacia la coordinación más natural del  $\text{Mn}^{3+}$ , de tipo octaédrica, por medio de la adsorción de una molécula de agua por cada centro, que



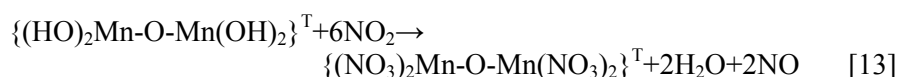
podría disociarse eventualmente en los correspondientes grupos hidroxilo y sobrevivir por tanto al suave pretratamiento al que se somete el catalizador. Análisis ESR (resonancia electrónica de spin) de Mn-ZSM5 evidencian el papel de la adsorción del agua en la restauración de la simetría de cationes  $Mn^{2+}$  tratados térmicamente (CAMPÁ y col., 1998). Por lo tanto se propone el siguiente esquema de reacción para la formación de hidroxilos en la fase tetraédrica del  $Mn^{3+}$ :



En el segundo miembro de la ecuación [11] el superíndice T se refiere a la fase original en la que se formaron los hidroxilos. En la literatura se encuentran diversas vías mediante las cuales el  $NO_2$  puede reaccionar con superficies de óxidos metálicos para dar lugar a aniones nitrato (KIKUYAMA y col., 2002; BENTRUP y col., 2001; DESPRES y col., 2003). De estos, BENTRUP y col. asumen la siguiente reacción:



Esta reacción, que es aplicable a nuestro sistema, produce una relación entre el  $H_2O$  liberado y el  $NO$  adsorbido de 0.5, similar al valor estimado para nuestro sistema ( $\sim 0.7$ ). Por ello se puede postular la siguiente reacción para la formación de nitratos a partir del  $NO_2$  producido en [9]:



En este sentido se puede avanzar que la reacción [13] contribuirá a la desactivación por envenenamiento de los centros  $Mn^{3+}$  tetraédricos. Dado que el  $Mn^{3+}$  en la fase octaédrica puede catalizar la reacción SCR y no está afectado por el envenenamiento por nitratos este hecho también explica por qué el catalizador no se desactiva completamente sino que retiene una parte considerable de su actividad catalítica en el estado estacionario de la reacción SCR, como se indicó en la introducción de este capítulo. Considerando la estequiometría de la reacción [13] la máxima cantidad de  $NO$  que puede ser liberada en el pico AT debido a la descomposición de nitratos ( $x=1$ ) es  $\Phi_{NO}^{AT}=2/3$ , valor muy superior a los mostrados en la Figura V.9-III. La cantidad de nitratos formados durante la reacción SCR (puntos

**d1-d5** de la Figura V.9-III) es mucho menor que la obtenida en ausencia de  $\text{NH}_3$  (puntos **b1** y **b2**) incluso cuando se considera que el  $\text{N}_2$  liberado durante la TPD está producido por la SCR de los productos de descomposición de nitratos con las especies de amoníaco superficiales y su cantidad total normalizada ( $\Phi^{\text{TPD}}_{\text{N}_2}$ ; cód. **d1-d5** en la Tabla V.6) se añade al valor de  $\Phi^{\text{AT}}_{\text{NO}}$  (símbolos vacíos en la Figura V.9-III). Como se demostrará en las secciones siguientes, esto se debe a la participación del  $\text{NO}_2$  en el proceso SCR, disminuyendo así su presencia en la reacción [13] y no a la reacción de nitrosilos (fuente de  $\text{NO}_2$ ) en el proceso SCR, que, como se verá, no tiene lugar en el sistema catalítico estudiado en este trabajo.

### V.3.5 Modos de adsorción y reacción del $\text{NH}_3$ . Mecanismo SCR

#### V.3.5.1 Adsorción de $\text{NH}_3$ por el soporte carbonoso.

Un primer vistazo a la Tabla V.6 muestra que el soporte carbonoso adsorbe una cantidad significativa de  $\text{NH}_3$  por sí mismo (cód. **h0**, **i0**, **d0**, **11**, **12**), aunque menor que la adsorbida por el catalizador. Por ejemplo, durante las etapas de TPD de los experimentos  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}$  y  $\text{NH}_3^{175^\circ\text{C}}$  llevados a cabo sobre CC y CC-Mn, la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido por el soporte fue alrededor del 35% de la adsorbida por el catalizador (en base a la masa de carbono). En general, se considera que una superficie carbonosa exenta de grupos funcionales superficiales presenta carácter básico, por lo que el  $\text{NH}_3$  ha de adsorberse en grupos funcionales ácidos formados en la superficie (MUÑIZ y col., 1999; LEE y REUCROFT, 1999). Existe información en la literatura que permite adquirir una idea clara acerca de la distribución más probable de funcionalidades en la superficie del soporte. Como se comentó en el apartado V.2, el soporte fue tratado con ácido nítrico y sometido a tratamiento térmico en  $\text{N}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ , idéntico pretratamiento que el llevado a cabo con el catalizador. Es sabido que la oxidación con ácido nítrico de la superficie carbonosa a baja temperatura permite incrementar la acidez superficial, principalmente debido a la creación de grupos funcionales carboxílicos, aunque también se forman otros grupos con menor carácter ácido como fenoles y lactonas. En el trabajo de XIE y col. (2000) se observó que la oxidación durante tiempos largos a temperatura ambiente con ácido

nítrico (5M) de un carbón activo comercial lavado producía una distribución molar aproximada de grupos funcionales de oxígeno consistente en un 60% de grupos carbonilo (grupos básicos), 20% de grupos carboxílicos, 5% de lactonas y 15% de grupos fenólicos (la cantidad total de funcionalidades fue de  $\sim 2.5$  mmol/g; un tratamiento más fuerte, como el utilizado en este trabajo, permite duplicar o triplicar esta cantidad, como se demuestra para materiales carbonosos mesoporosos preparados en nuestro laboratorio (resultados sin publicar)). El tratamiento térmico de la superficie oxidada modifica parcialmente el panorama (SZYMAŃSKI y col.; 2000) puesto que los grupos carboxílicos aislados se descomponen dando lugar a  $\text{CO}_2$  a temperaturas por debajo de  $300^\circ\text{C}$ , mientras que los grupos carboxílicos y fenólicos adyacentes se deshidratan formando anhídridos o lactonas, siendo estos grupos estables hasta temperaturas ligeramente superiores a  $400^\circ\text{C}$ . Los grupos fenólicos, carbonilos y éteres aislados se descomponen a temperaturas superiores ( $>600^\circ\text{C}$ ) dando lugar a  $\text{CO}$ . Por tanto, el tratamiento térmico disminuye la acidez superficial, aunque se produce un aumento en la actividad de deshidratación de las muestras de carbono tratadas debido a la formación de estructuras cíclicas (anhídridos y lactonas) (SZYMAŃSKI y col.; 2000). A partir de estos resultados puede estimarse que el tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  produce la siguiente distribución aproximada de funcionalidades de oxígeno en la superficie del carbono:  $\sim 2$ - $6$  mmol/g =  $\sim 65\%$  carbonilos,  $\sim 15\%$  fenoles,  $\sim 20\%$  (anhídridos + lactonas). La cantidad total de  $\text{NH}_3$  desorbida por el soporte cerámico-carbono tras  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}_{64}$  (cód. **h0** de la Tabla V.6) es  $\sim 0.2$  mmol  $\text{NH}_3/\text{g}_\text{C}$ , lo que indica que si los carbonilos básicos no están adsorbiendo  $\text{NH}_3$ , una proporción moderada de grupos oxigenados superficiales disponibles están siendo utilizados para adsorción ( $\sim 10$ - $30\%$ ). Los anhídridos y lactonas pueden fisisorber  $\text{NH}_3$  mediante puentes débiles de hidrógeno con los átomos de oxígeno de los grupos  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , que pueden evolucionar parcialmente para dar lugar a especies de tipo amina más fuertemente enlazadas (CHUGHTAI y col., 1998). Por otro lado, los grupos fenólicos adsorben  $\text{NH}_3$  vía interacción ácido-base para producir iones de amonio enlazados a átomos de oxígeno (CHUGHTAI y col., 1998). No se han encontrado trabajos con experimentos TPD- $\text{NH}_3$  llevados a cabo sobre superficies carbonosas con el fin de establecer los rangos de

estabilidad de los diferentes complejos superficiales que origina la adsorción de amoníaco. La técnica TPD-NH<sub>3</sub> se ha dirigido primariamente al análisis de la acidez de la superficie de catalizadores inorgánicos, principalmente zeolitas. Así, se tratará de extrapolar alguna información de estos trabajos. OZKAN y col. (1994b) afirmaron que todo el NH<sub>3</sub> fisisorbido era liberado de los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a temperaturas inferiores a 140°C. ROBB y col. (1998) llevaron a cabo experimentos STPD-NH<sub>3</sub> sobre zeolitas. Estos autores comenzaron la STPD a 150°C con el objeto de asegurar la ausencia de NH<sub>3</sub> fisisorbido en el espectro resultante, aunque por otro lado, los mismos autores hacen referencia a trabajos en los que se sugería que dos horas a 120°C hacían el mismo trabajo e incluso 100°C era temperatura suficiente para desorber todo el NH<sub>3</sub> fisisorbido si se mantenía un tiempo suficiente. En la etapa de desorción física utilizada en nuestros experimentos dejamos las muestras en atmósfera de He durante ~30 minutos a 125°C (175°C en casos específicos) por lo que se espera que la mayor parte del NH<sub>3</sub> fisisorbido en átomos de oxígeno vía enlace de hidrógeno haya sido eliminado en esta etapa, tanto para el catalizador como para el soporte. ROBB y col. (1998) también establecieron vía STPD-NH<sub>3</sub> y FTIR que los rangos de estabilidad térmica del NH<sub>3</sub> enlazado como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en grupos hidroxilo de tipo Brønsted de átomos de Si y Al de zeolitas se definían mediante picos de desorción localizados a 350, 440 y 540°C. Combinando el trabajo de CHUGHTAI y col. (2000) con los trabajos anteriormente descritos sobre zeolitas, se pueden asignar de forma tentativa los diferentes modos de adsorción de NH<sub>3</sub> en el soporte como sigue:

- i) el NH<sub>3</sub> adsorbido mediante enlaces de hidrógeno a anhídridos y lactonas es liberado en la etapa de desorción física;
- ii) el pico BT se origina por la liberación de NH<sub>3</sub> adsorbido de forma reactiva (posiblemente especies NH<sub>2</sub> producidas por abstracción de hidrógeno de NH<sub>3</sub> físicamente adsorbido) y
- iii) los picos MT y AT (para los experimentos a 175°C picos a 322 y 403°C respectivamente) se forman por desorción del NH<sub>3</sub> enlazado como iones amonio a grupos fenólicos de diferente fuerza ácida.

### V.3.5.2 $\text{NH}_3$ fisisorbido por el catalizador ( $\Phi_{\text{NH}_3}^h$ )

La Figura V.13 muestra las curvas TPD- $\text{NH}_3$  para los experimentos de adsorción de  $\text{NH}_3$  a 125 y 175°C llevados a cabo sobre el catalizador y el soporte. Resulta sorprendente que las curvas TPD en ambos casos presenten un perfil similar, con temperaturas de máxima reactividad casi idénticas. La curva TPD corregida para el soporte [(h1)-(h0) en la Figura V.13] también da lugar a un perfil similar. Además, las curvas TPD- $\text{NH}_3$  para el soporte pueden resolverse utilizando las mismas distribuciones de picos y parámetros cinéticos determinados para el catalizador (Tabla V.4).

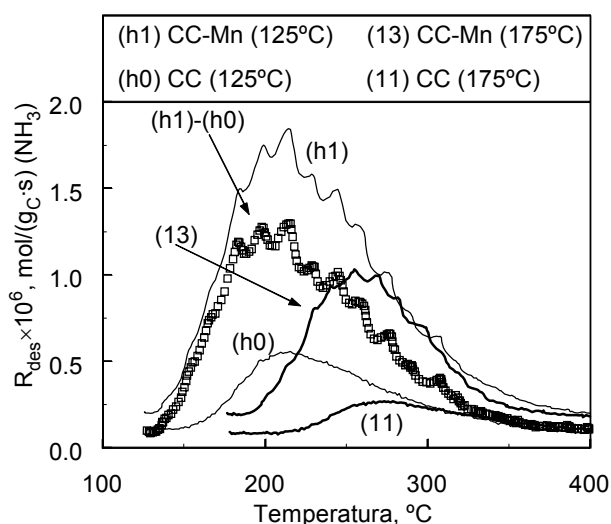


Figura V.13 Velocidades de desorción de  $\text{NH}_3$  en base a la masa de carbono durante la etapa de TPD de los experimentos de adsorción de  $\text{NH}_3$  a 125°C ( $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}_{60-110}$ ) y 175°C ( $\text{NH}_3^{175^\circ\text{C}}_{60-80}$ ) con el soporte CC y el catalizador CC-Mn. Símbolos cuadrados: Curva CC-Mn corregida con la de CC ( $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}$ )

Este hecho sugiere que tanto para el soporte como para el catalizador, se utilizan funcionalidades similares para enlazar las especies basadas en  $\text{NH}_3$ , siendo los átomos de oxígeno las únicas funcionalidades comunes a ambos materiales. Sin embargo, KIJLSTRA y col. (1997a y 1997b) y KAPTEIJN y col. (1994) señalan que el  $\text{NH}_3$  está predominantemente adsorbido en centros ácidos de Lewis del manganeso en los catalizadores de óxidos de manganeso soportados sobre alúmina. Por razones de simetría, los centros Lewis para la coordinación de  $\text{NH}_3$  en cationes  $\text{Mn}^{3+}$  deben ser

vacantes de oxígeno, como los utilizados para enlazar NO como nitrosilos. Por ello sería de esperar una competencia entre ambas especies. Sin embargo, los experimentos mostrados en la Figura V.9-I permiten inferir que se produce el efecto contrario, los experimentos en los que se introduce NH<sub>3</sub> antes o conjuntamente con NO dan lugar a una mayor desorción de NO procedente de nitrosilos en la etapa siguiente bajo atmósfera de He. En conclusión, a 125°C las vacantes de oxígeno del octaedro de Mn<sub>2</sub>O<sub>3-y</sub> adsorben moléculas ácidas de NO y no parecen adsorber moléculas básicas de NH<sub>3</sub>. Este comportamiento es el esperado para defectos electrón-donores, ejemplos de los cuales son las vacantes de oxígeno de ZrO<sub>2-y</sub> o Nb<sub>2</sub>O<sub>5-y</sub> (MROWEC, 1980), que adsorben de forma preferente moléculas de tipo ácido.

Un último argumento que corrobora la adsorción preferente del NH<sub>3</sub> en los átomos de oxígeno se obtiene de forma indirecta al comparar la co-adsorción de NO y H<sub>2</sub>O frente a la co-adsorción de NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O para los catalizadores. En el caso de la co-adsorción entre NO y H<sub>2</sub>O se comentó que el agua impedía completamente la formación de especies adsorbtas al pico BT de la TPD-NO (punto **f** en la Figura V.9-II), debido a la adsorción competitiva en los átomos de oxígeno, puesto que las vacantes de oxígeno podían ser ocupadas por NO en presencia de agua (punto **f** en la Figura V.9-I). Dado que el H<sub>2</sub>O también impide la fisisorción del NH<sub>3</sub> (cód. **m** y **15** en la Tabla V.6) se deduce que dicho proceso debe ocurrir en los átomos de oxígeno.

Todos los resultados anteriores llevan a la conclusión de que el NH<sub>3</sub> está preferentemente ligado a los átomos de oxígeno de los óxidos de manganeso. Los intermedios oxígeno-amoniaco para la reacción SCR de alta temperatura sobre catalizadores de vanadio fueron muy populares en el pasado, comenzando con el trabajo pionero de INOMATA y col. (1980) y continuando con varios interesantes trabajos de los que algunos ejemplos son los trabajos de JANSSEN y col., (1987a y 1987b), MARANGOZIS (1992) y ANSTROM y col. (2003). De acuerdo con estas consideraciones se puede asumir que el amoniaco desorbido a 125°C durante la etapa de desorción física corresponde a NH<sub>3</sub> débilmente adsorbido en átomos de oxígeno del óxido de manganeso mediante enlaces de hidrógeno. En principio, este

enlace se lleva a cabo en la fase octaédrica del óxido  $\{O=Mn-O-Mn=O\}^0$ , puesto que el MnO parece ser un pobre adsorbente de  $NH_3$ . Este hecho se deduce de la gráfica superior de la Figura V.2, en la que se observa que la concentración de  $NH_3$  en la fase gas comienza a disminuir solo cuando el óxido comienza a ser transformado en el  $Mn_3O_4$  reactivo (inicio de la reacción SCR). Un experimento de reacción en ausencia de oxígeno  $NH_3+NO^{175^\circ C}$  llevado a cabo sobre partículas de MnO (no representado por brevedad) también muestra que se produce una adsorción de  $NH_3$  despreciable durante la etapa de respuesta a escalón.

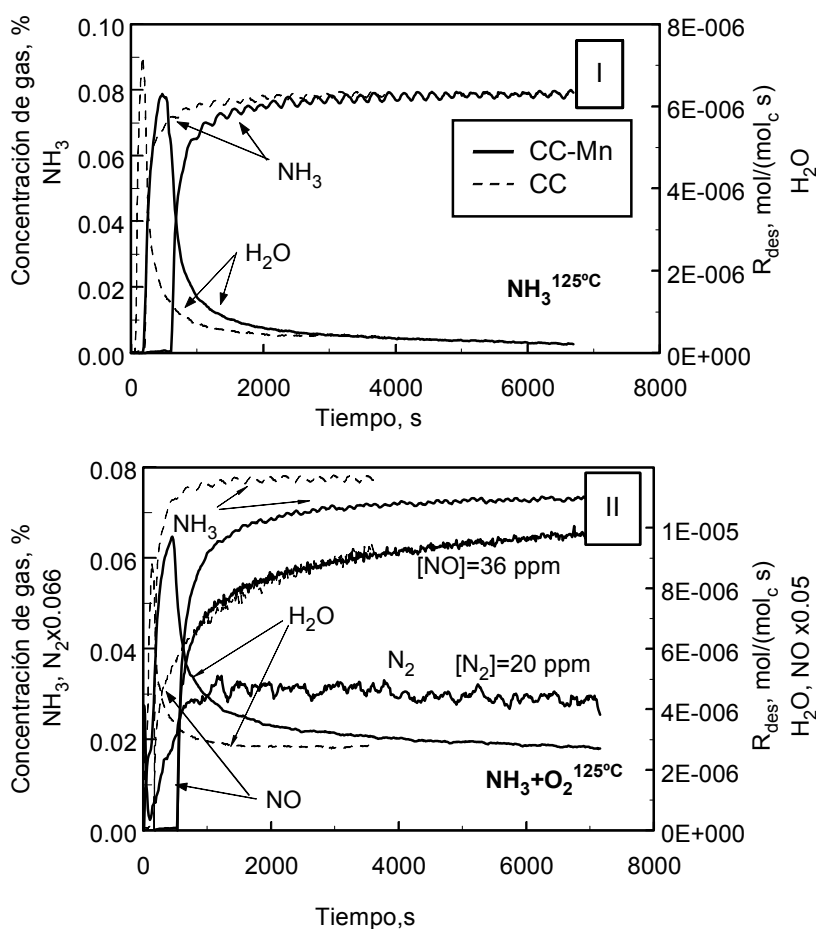


Figura V.14 Evolución con el tiempo de las concentraciones gaseosas de  $NH_3$  y  $H_2O$  y velocidad de desorción de NO, basada en el contenido de carbono durante la etapa de respuesta a escalón de los experimentos  $NH_3^{125^\circ C}$  (I) y  $NH_3+O_2^{125^\circ C}$  (II) efectuados sobre CC y CC-Mn

Como se comentó con anterioridad, la coadsorción con H<sub>2</sub>O da lugar a una importante disminución de la cantidad de NH<sub>3</sub> fisisorbido (cód. **m** en la Tabla V.6), lo que muestra que el agua puede establecer enlaces de hidrógeno estables con los átomos de oxígeno de los óxidos de manganeso. Cuando se hace pasar NH<sub>3</sub> a través del catalizador también se libera una cantidad significativa de agua (Figura V.14), aunque en este caso puede haberse originado por diversas causas. La Figura V.14 muestra la evolución de las concentraciones de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> y la velocidad de desorción de H<sub>2</sub>O y NO basadas en el contenido en carbono durante la etapa de respuesta a NH<sub>3</sub><sup>125°C</sup> (Fig. V.14-I) y NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup> (Fig. V.14-II) para el soporte (CC) y el catalizador (CC-Mn). Para tiempos de reacción largos (3000-4000 s) la cantidad de agua liberada alcanza un valor más o menos constante para todos los experimentos. A partir de este momento, el agua solo es liberada por la superficie carbonosa, como se deduce de la correspondencia entre los valores del soporte (líneas discontinuas) y el catalizador (líneas continuas). Esto permite estimar la cantidad de agua liberada por la fase activa durante el paso de NH<sub>3</sub> mediante la corrección de la curva de CC-Mn con la de CC. Los moles de agua liberados por mol de NH<sub>3</sub> consumido calculados mediante este procedimiento son aproximadamente 0.4 para los experimentos correspondientes a NH<sub>3</sub><sup>125°C</sup> y NH<sub>3</sub>+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup> (los moles de NH<sub>3</sub> consumidos durante esta etapa también fueron corregidos considerando la adsorción por parte del soporte carbonoso).

En principio, la similitud de la forma de las curvas y de las cantidades de agua desorbida señalan en ambos casos una misma fuente de agua. Para el experimento NH<sub>3</sub><sup>125°C</sup> solo existen dos fuentes disponibles: i) reacción del oxígeno superficial con átomos de hidrógeno, bien del amoníaco adsorbido o de hidroxilos superficiales y ii) competencia del NH<sub>3</sub> con agua débilmente enlazada en los átomos de oxígeno del óxido de manganeso. En caso de tener lugar, la primera ruta debería proceder mediante la abstracción de hidrógeno del NH<sub>3</sub> adsorbido, puesto que la eliminación de los grupos hidroxilo que pudieran existir previamente debería haber tenido lugar durante la etapa de pretratamiento a 200°C del catalizador. En cualquier caso, la eliminación de oxígeno superficial en forma de



moléculas de agua debe estar acompañada de la formación de vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador

En los apartados anteriores se estableció un modo indirecto para evaluar la cantidad de vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador mediante la determinación de la cantidad de  $N_2$  formada en los instantes iniciales de un escalón de  $NO(+O_2)$  (Figura V.10-I). La Figura V.15 muestra las velocidades de liberación durante las etapas de  $NO(+O_2)$  (entre corchetes en la leyenda de distintos experimentos.

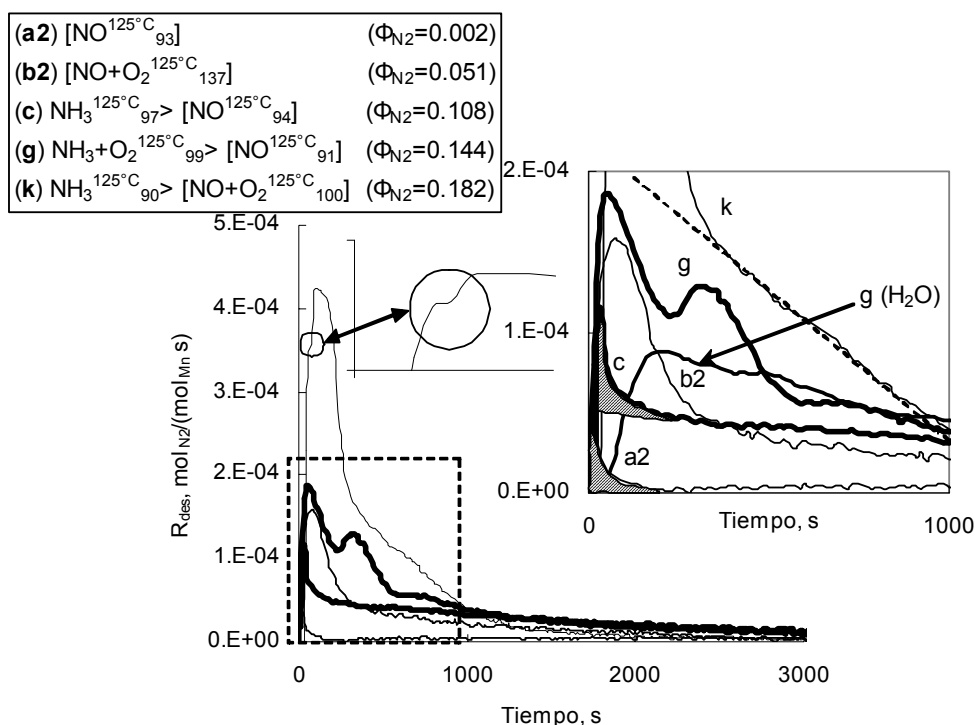
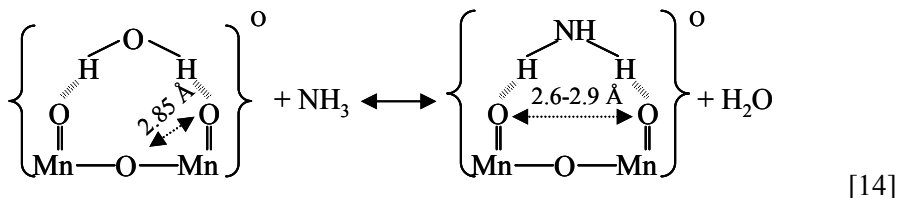


Figura V.15 Evolución de la concentración de  $N_2$  en los gases de salida durante la etapa de  $NO(+O_2)$  (entre corchetes en la leyenda) de distintos experimentos llevados a cabo con CC-Mn. En la parte superior se muestra una ampliación de la sección señalada por la línea discontinua. Códigos como en la Tabla V.5

Como se puede observar, un escalón de  $NH_3$  antes de la introducción de  $NO$  produce un aumento significativo de la cantidad de  $N_2$  formado, desde  $\Phi_{N_2}=0.002$  hasta  $\Phi_{N_2}=0.108$ . Sin embargo, la mayor parte de este  $N_2$  proviene de la reacción de  $NO$  con  $NH_3$  preadsorbido, y específicamente con

las especies de  $\text{NH}_3$  adsorbtas al pico de baja temperatura del perfil de TPD y una pequeña parte de las especies de  $\text{NH}_3$  adsorbtas a los picos de media y alta temperatura. Así, la cantidad de  $\text{N}_2$  formada durante el paso de NO (Figura V.15;  $\Phi_{\text{N}_2}=0.108$ ) es muy similar a la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido en el pico BT del experimento  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}$  (cód. **h1** de la Tabla V.6;  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{BT}}=0.102$ ), pico que ha desaparecido en la TPD del experimento  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}>\text{NO}^{125^\circ\text{C}}$ . Por lo tanto, en este experimento las vacantes de oxígeno apenas contribuyen a la cantidad de  $\text{N}_2$  total formada durante el paso de NO. Mediante la comparación de las curvas **c** y **a2** de la Figura V.15 puede concluirse que solo las áreas sombreadas están relacionadas con la formación de  $\text{N}_2$  por reacción directa de NO en las vacantes de oxígeno. La similitud de ambas áreas implica que no se crean vacantes de oxígeno durante la etapa de paso de  $\text{NH}_3$ . Si el oxígeno se introduce conjuntamente con el  $\text{NH}_3$  antes del escalón de NO entonces aparece un primer pico de  $\text{N}_2$  más pronunciado (curva **g**), debido a la reducción del NO en las vacantes de oxígeno, ya que no se produce la liberación paralela de agua (curva **g-H<sub>2</sub>O**) como ocurriría si tuviera lugar la reacción SCR con el  $\text{NH}_3$  preadsorbido. Sin embargo, este pico de  $\text{N}_2$  coincide casi completamente con el producido durante el experimento  $\text{NO}+\text{O}_2$  (curva **b2** en la Figura V.15), por lo que las vacantes de oxígeno se crean en realidad por el CO producido por la oxidación del oxígeno de la superficie carbonosa durante la etapa de  $\text{NH}_3+\text{O}_2$  y no por la acción del  $\text{NH}_3$ . En conclusión se puede decir que la adsorción de  $\text{NH}_3$  (con o sin la presencia de  $\text{O}_2$ ) no produce aparentemente vacantes de oxígeno en el óxido de manganeso y que la liberación de agua que se produce de forma simultánea durante el paso de este gas (Figura V.14-I) ha de corresponderse con  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbido en los átomos de oxígeno del óxido de manganeso que ha sobrevivido al pretratamiento del catalizador. Para tener en cuenta estos resultados se introduce la siguiente ecuación de equilibrio:



En la representación anterior de la fase octaédrica  $Mn_2O_3$ , los enlaces Mn-O-Mn representan los enlaces Mn-O largos y lábiles (1/3 de esta fase), precursores de las vacantes de oxígeno como se discutió previamente, mientras que Mn=O representa el enlace Mn-O corto (2/3 de la fase). Las distancias entre ambos tipos de átomos de oxígeno (SHIVER y ATKINS, 2003) se indican en la ecuación, estando las distancias H-H del  $NH_3$  y del  $H_2O$  a escala con la distancia =O=O. Se asume que el  $NH_3$  se adsorbe en los enlaces Mn=O cortos puesto que la adsorción en los átomos de oxígeno lábiles implicaría una disminución significativa de la adsorción de  $NH_3$  a 125°C cuando existe  $O_2$  en la fase gas como consecuencia de la formación de vacantes de oxígeno, disminución que no ha sido observada en los experimentos efectuados (puntos **h1** vs **i1** en la Figura V.16-II).

Como se observó en la Figura V.14-I, en ausencia de  $O_2$  y NO la liberación de agua del catalizador CC-Mn comienza a tiempos del orden de 200 s, por lo que el amoniaco se adsorbe inicialmente en sitios no ocupados por el agua y concluye a tiempos de aproximadamente 3000 s, lo que significa que el equilibrio representado por la ecuación [14] no es un proceso instantáneo. Tras un escalón de  $NH_3$  o  $NH_3+O_2$  las cantidades desorbidas de  $NH_3$  en He ( $\Phi_{NH_3}^{ph}$ ; cód. **h1** e **i1** en la Tabla V.6) son similares a las cantidades desorbidas en NO o  $NO+O_2$  ( $\Phi_{NH_3}^{ph}$ ; cód. **c**, **k** y **g** en la Tabla V.6). Este hecho sugiere que el  $NH_3$  fisisorbido no reacciona directamente con NO o  $NO+O_2$  como lo hacen las especies de amoniaco adsorbidas a los diferentes picos de TPD.

En la Figura V.16-I se representan los valores de  $\Phi_{NH_3}^{ph}$  frente al tiempo de exposición de  $NH_3$  para los experimentos llevados a cabo con  $NH_3$  (acompañado en la mayor parte de los casos por otros gases). Los valores representados (que se indican en la Tabla V.6) se corresponden con la desorción de  $NH_3$  en la atmósfera de la etapa que sucede al escalón de  $NH_3$  (desorción en He para los puntos **d**, **h**, **i**, **j** y **m**).

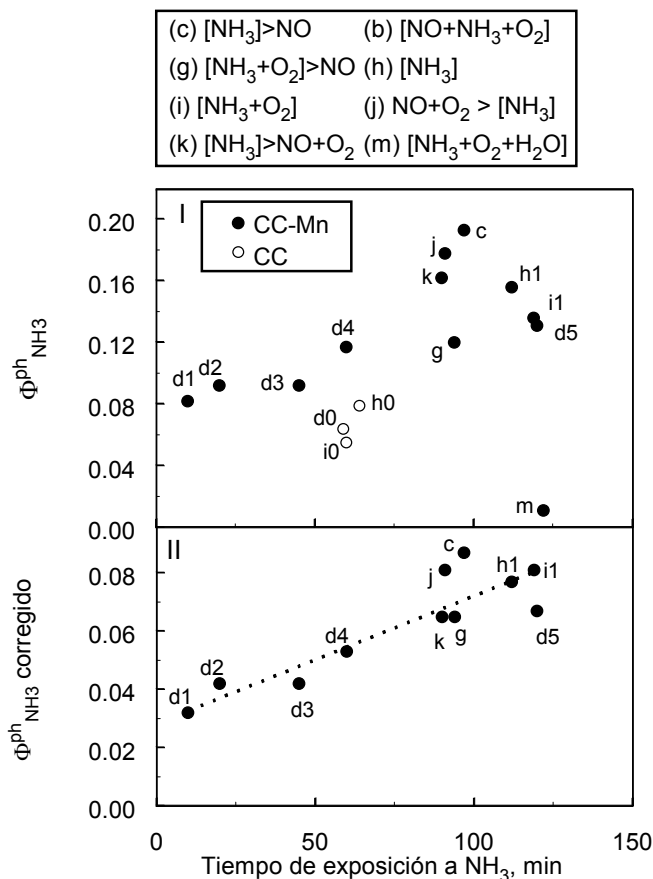


Figura V.16 Moles de  $\text{NH}_3$  desorbido por mol de manganeso frente al tiempo de exposición a  $\text{NH}_3$  para: I) desorción física tras el escalón de amoníaco (entre corchetes en la leyenda) II) desorción física corregida para tener en cuenta la desorción por el soporte. Las leyendas indican las etapas de respuesta a escalón a  $125^\circ\text{C}$  llevadas a cabo sobre CC y CC-Mn. Códigos como en la Tabla V.6

Aunque existe una perceptible tendencia de aumento de la cantidad de  $\text{NH}_3$  fisisorbido al aumentar el tiempo de exposición a  $\text{NH}_3$  para todos los experimentos, excepto para aquel en que se hace pasar vapor de agua a la vez que el amoníaco (**m**), la cantidad de amoníaco adsorbido por el soporte carbonoso (símbolos vacíos en la Figura V.16-I) es tan elevada que puede desvirtuar dicha tendencia. Para estimar la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido por la fase activa del catalizador, se puede efectuar una corrección de los valores de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  restando el valor obtenido para el soporte en condiciones similares. Dado que la adsorción de  $\text{NH}_3$  por el soporte es completa en tiempos

menores de ~15 minutos (Figura V.14), los valores para el soporte representados en la Figura V.16-I (símbolos vacíos) pueden utilizarse para corregir de forma aproximada los valores de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  de los catalizadores (símbolos rellenos). Estos resultados se representan en la Figura V.16-II, donde se aprecia que la tendencia de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  con el tiempo de exposición a  $\text{NH}_3$  es ahora más significativa. Los puntos que marcan claramente esta tendencia son los puntos **d1-d4** (experimentos  $\text{NO}+\text{NH}_3+\text{O}_2$ ), cuyo menor valor de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  respecto al resto de los experimentos puede tener dos explicaciones diferentes: i) la lentitud del proceso de adsorción de  $\text{NH}_3$ -desplazamiento de agua (reacción [14]), ii) la existencia de reacciones transitorias del  $\text{NH}_3$  fisisorbido hacia una especie activa en el proceso SCR (como ya se comentó el  $\text{NH}_3$  fisisorbido no es activo directamente). Ambas explicaciones son probables, dado que el desplazamiento de agua ya no es significativo para tiempos de exposición por encima de ~30 min (Fig. V.14), cuando aún no se ha alcanzado el máximo de fisisorción de  $\text{NH}_3$  en las condiciones SCR (Figura VI.16-II). Sin embargo, el hecho de que para tiempos de exposición largos la cantidad de  $\text{NH}_3$  fisisorbido en ausencia de agua es aproximadamente constante, independientemente de la composición de la atmósfera (valor corregido  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}} = 0.075 \pm 0.009$ ), proporciona una nueva base para la asunción de que el  $\text{NH}_3$  débilmente adsorbido en sitios libres de agua o mediante el equilibrio [14] no es la especie de amoníaco activa en la reacción SCR.

Por otro lado, el  $\text{NH}_3$  fisisorbido parece reaccionar parcialmente con oxígeno en la fase gas, como se deduce de la disminución de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  cuando se introduce  $\text{O}_2$  junto con  $\text{NH}_3$ . Esta disminución es insignificante a  $125^\circ\text{C}$  y más evidente a  $175^\circ\text{C}$  ( $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  cód. **13** vs. **14** en Tabla V.6). La Figura V.14-II muestra que durante el paso de  $\text{NH}_3+\text{O}_2$  a  $125^\circ\text{C}$  el  $\text{NH}_3$  es convertido a  $\text{NO}$  con el mismo grado de conversión por el soporte carbonoso y el catalizador. Esto indica que la oxidación de  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$  solo es catalizada por el soporte. Obviamente se descarta la oxidación del  $\text{NH}_3$  en fase gaseosa puesto que el  $\text{NO}$  resultante aparecería desde  $t=0$ , hecho que no ocurre como se aprecia en la figura V.14-II. La coincidencia de tiempos de ruptura de  $\text{NO}$  y  $\text{NH}_3$  tanto en el soporte como en el catalizador (Figura V.14-II) implica

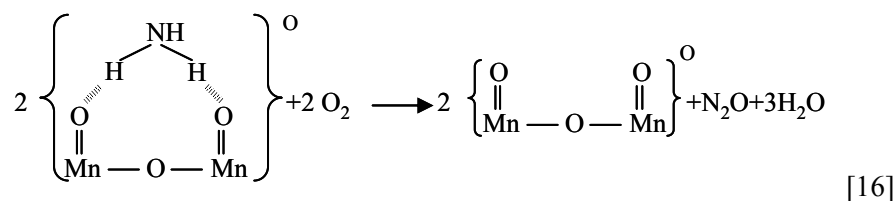
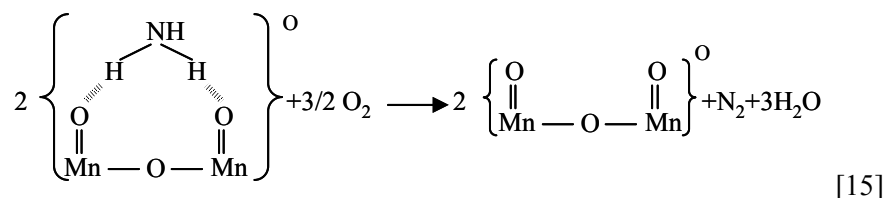
que los productos de la oxidación de  $\text{NH}_3$  (posiblemente nitritos enlazados a funcionalidades oxigenadas de la superficie carbonosa) se mantienen inicialmente en la superficie carbonosa y son desplazadas a la fase gas por las moléculas de  $\text{NH}_3$  entrantes sólo cuando los centros libres de NO de la superficie del catalizador están prácticamente saturados con  $\text{NH}_3$ . En cualquier caso, la oxidación, catalizada por el carbono, de  $\text{NH}_3$  a NO produce únicamente una disminución de  $\sim 1-4\%$  (en volumen) de la concentración de entrada de  $\text{NH}_3$  en todas las condiciones estudiadas, como se muestra en la Tabla V.8, en la que se indican las cantidades de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y NO formados tras una hora en  $\text{NH}_3(+\text{O}_2(+\text{H}_2\text{O}))$  a  $125^\circ\text{C}$  y  $175^\circ\text{C}$  para el catalizador y el soporte. A efectos comparativos, la conversión en el estado estacionario de  $\text{NH}_3$  a  $\text{N}_2$  a  $125^\circ\text{C}$  en condiciones SCR se sitúa en el rango 50-60%. La baja conversión de  $\text{NH}_3$  a NO no puede explicar la elevada disminución del  $\text{NH}_3$  fisisorbido a  $175^\circ\text{C}$  cuando está presente el  $\text{O}_2$ . Esto solo puede explicarse por la reacción de  $\text{NH}_3$  adsorbido con  $\text{O}_2$  para formar  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , éste último en una menor extensión. Como se infiere de los valores indicados en la Tabla V.8 la formación de estos productos está únicamente ( $125^\circ\text{C}$ ) o principalmente ( $175^\circ\text{C}$ ) catalizada por la fase activa.

Tabla V.8 Moles totales de NO,  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  por mol de carbono liberados durante distintas etapas  $\text{NH}_3(+\text{O}_2(+\text{H}_2\text{O}))$  tras 60 minutos de reacción.

Muestra (T, °C)	Etapas	NO/C (% $\text{NH}_3^a$ )	$\text{N}_2$ /C (% $\text{NH}_3^a$ ) gas/C [=] mol gas/mol C	$\text{N}_2\text{O}$ /C (% $\text{NH}_3^a$ )
CC (125°C)	$\text{NH}_3$	0	0	0
	$\text{NH}_3+\text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-3}$ (3.1)	0	0
CC (175°C)	$\text{NH}_3$	0	0	0
	$\text{NH}_3+\text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-3}$ (4.4)	$6.6 \times 10^{-4}$ (3.5)	$3.3 \times 10^{-4}$ (0.6)
CC-Mn (125°C)	$\text{NH}_3$	0	0	0
	$\text{NH}_3+\text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-3}$ (4.2)	$8.2 \times 10^{-4}$ (4.3)	$2.1 \times 10^{-4}$ (0.7)
	$\text{NH}_3+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	$3.6 \times 10^{-4}$ (1.3)	0	0
CC-Mn (175°C)	$\text{NH}_3$	0	0	0
	$\text{NH}_3+\text{O}_2$	$9.3 \times 10^{-4}$ (2.9)	$1.7 \times 10^{-3}$ (10.1)	$6.9 \times 10^{-4}$ (5.5)
	$\text{NH}_3+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	$2.9 \times 10^{-4}$ (1.2)	0	0

<sup>a</sup> Porcentaje de  $\text{NH}_3$  de entrada consumido para dar lugar al gas correspondiente a  $t=60$  min (estado pseudo estacionario)

La reacción SCR del NO que evoluciona desde la superficie carbonosa con especies derivadas de NH<sub>3</sub> adsorbido no puede ser una fuente significativa potencial del N<sub>2</sub> observado, puesto que este gas se detecta desde el inicio de la etapa y el NO comienza a eliminarse a la fase gas a t~550 s (Figura V.14-II). En la sección siguiente se probará que el NO adsorbido no reacciona con NH<sub>3</sub> para dar lugar a N<sub>2</sub> (apartado V.3.5.3). Sin embargo, a 175°C, el NO producido podría también reaccionar parcialmente con especies adsorbidas de NH<sub>3</sub> para producir parte del N<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O formado, lo que explicaría la menor desorción de NO a 175°C que a 125°C (Tabla V.8). En todo caso esta sería una contribución poco significativa. Por ello se consideran las siguientes reacciones de oxidación directa:



De acuerdo con los resultados de la Tabla V.8, la reacción [15] (*oxidación catalítica selectiva*, BUSCA y col., 1998) puede convertir alrededor del 10% del NH<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> a 175°C, temperatura a la que comienza a producirse la reacción [16] de forma apreciable (~5% conversión de NH<sub>3</sub>). La presencia de agua inhibe completamente ambas reacciones (Tabla V.8). Esta es una prueba adicional de que las reacciones [15] y [16] son producidas por NH<sub>3</sub> fisisorbido, dado que esta especie es desplazada de la superficie por el agua (cód. **m** y **15** en la Tabla V.6), y no a partir de otras especies más estables derivadas del amoníaco que se desorben durante la etapa de TPD. No resulta sorprendente que el NO no sea producido por la oxidación de NH<sub>3</sub> en la fase activa, puesto que esta reacción tiene lugar a

temperaturas superiores a las necesarias para que se lleven a cabo las reacciones [15] y [16] (BUSCA y col., 1998).

El NO que se libera desde la superficie carbonosa tras la oxidación de NH<sub>3</sub> puede ser parcialmente adsorbido como nitrosilos en la superficie de la fase activa [6], convertido a NO<sub>2</sub> [9] y eventualmente almacenado como nitrato en la fase tetraédrica del catalizador [13]. Esto último explicaría el pequeño aunque manifiesto pico de alta temperatura observado en la TPD-NO del experimento  $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{125^\circ\text{C}} \text{NO} \xrightarrow{91^\circ\text{C}}$  (cód. g en la Tabla V.5).

### V.3.5.3 Mecanismo LH vs. mecanismo ER. Competencia NO-NH<sub>3</sub>

Como se comentó en la introducción de este capítulo, existe cierta controversia sobre el estado en el que reacciona el NO con NH<sub>3</sub> a baja temperatura. Aunque hay un amplio consenso en que el NH<sub>3</sub> reacciona siempre desde un estado adsorbido, diferentes resultados sugieren que el estado (gaseoso o adsorbido) desde el que reacciona el NO con NH<sub>3</sub> adsorbido depende del sistema catalítico (KIJLSTRA y col., 1997a y 1997b; KAPTEIJN y col., 1994a; MARBÁN y col., 2003; MARBÁN y FUERTES, 2002).

En este punto de la discusión estamos en disposición de determinar, para los catalizadores de Mn (CC-Mn), si el NO reacciona desde la fase gaseosa (mecanismo ER), desde un estado adsorbido (mecanismo LH o Freundlich) o mediante un mecanismo combinado ER-LH. Esta cuestión se puede analizar mediante experimentos específicos de respuesta a escalón. En la Figura V.17-I se representa la evolución de N<sub>2</sub> y NO durante la etapa de respuesta a escalón del experimento  $\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{NH}_3 \xrightarrow{91^\circ\text{C}}$ . En la primera etapa el N<sub>2</sub> se produce por la reducción de NO en las vacantes de oxígeno del catalizador, formadas por la reducción de la fase activa por el CO liberado durante la oxidación de la superficie carbonosa. Cuando se introduce NH<sub>3</sub> y cesa el paso de NO+O<sub>2</sub> la producción de N<sub>2</sub> se detiene, aunque la superficie del catalizador está cubierta por nitrosilos, nitritos y nitratos. Esta es una evidencia concluyente de que el NO debe estar presente en la fase gas para reaccionar con el NH<sub>3</sub> adsorbido. Adicionalmente esta hipótesis está apoyada por los resultados de la TPD del mismo experimento (Fig. V.17-II). Como se puede observar, la producción de N<sub>2</sub> comienza a



producirse sólo cuando el NO empieza a desorberse de la fase carbonosa a la fase gas, y además, las velocidades máximas de desorción para ambos gases coinciden. Por lo tanto la reacción entre NO (o  $\text{NO}_2$ ) y  $\text{NH}_3$  adsorbido sigue un mecanismo de tipo Eley-Rideal en catalizadores de manganeso soportado sobre monolitos cerámico-carbono.

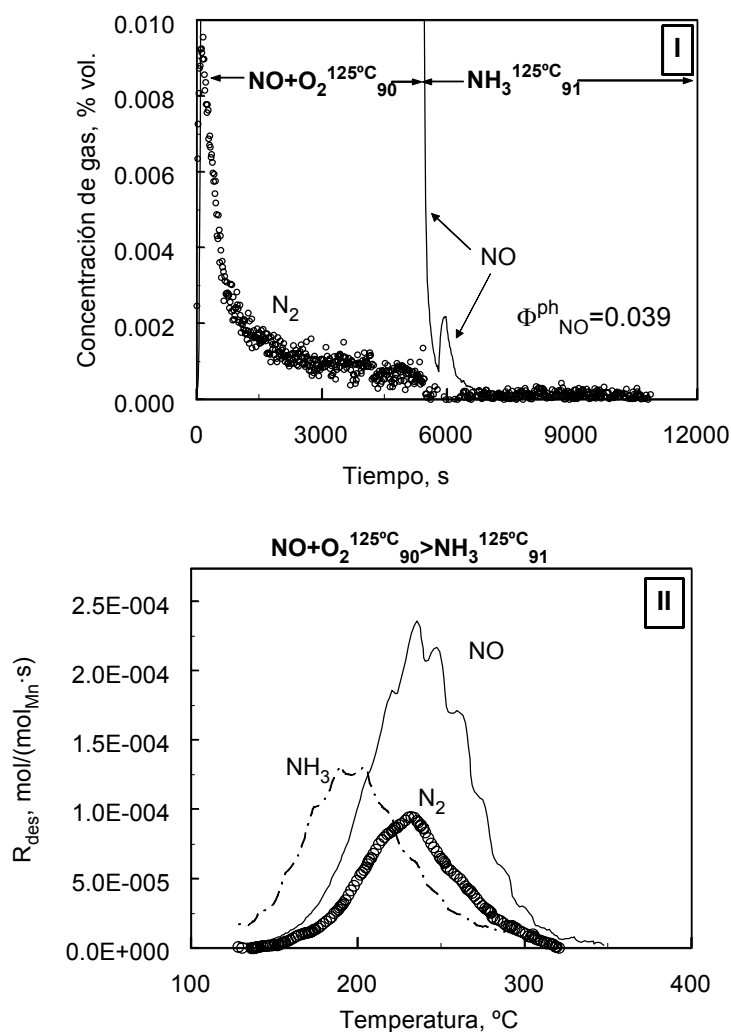


Figura V.17 Resultados del experimento  $\text{NO} + \text{O}_2$   $^{125^{\circ}\text{C}}_{90} > \text{NH}_3$   $^{125^{\circ}\text{C}}_{91}$ : I) Evolución de  $\text{N}_2$  y  $\text{NO}$  durante la etapa de respuesta a escalón, II) Evolución de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{N}_2$  durante la etapa de TPD

Resulta en cierto modo sorprendente que el  $\text{NO}$  desprendido durante la etapa de paso de  $\text{NH}_3$  (Figura V.17-I) no de lugar a  $\text{N}_2$ , mediante reacción

con  $\text{NH}_3$  adsorbido, como ocurre con el NO liberado durante la etapa de TPD. Esto tiene una sencilla explicación; los óxidos de nitrógeno liberados durante la etapa de TPD son principalmente  $\text{NO}_2$ , producto de la descomposición de nitratos, mientras que los óxidos de nitrógeno observados durante la etapa de paso de  $\text{NH}_3$  corresponden a NO producido por la desorción de nitritos puente. Esta afirmación viene justificada por los siguientes hechos: i) cuando no se pasa amoníaco a través del catalizador, los nitritos puente formados durante la etapa de  $\text{NO}+\text{O}_2$  se desorben en el pico de baja temperatura de la TPD-NO (cód. **b2** en la Tabla V.5,  $\Phi^{\text{BT}}_{\text{NO}} \approx 0.02$ ); sin embargo, cuando se pasa  $\text{NH}_3$  tras la etapa de  $\text{NO}+\text{O}_2$ , los nitritos formados previamente son eliminados de la superficie del catalizador ( $\Phi^{\text{BT}}_{\text{NO}}=0$ , cód. **j** en la Tabla V.5), ii) la cantidad total de NO desorbido durante la etapa de paso de  $\text{NH}_3$  ( $\Phi^{\text{ph}}_{\text{NO}}=0.039$ ) es muy similar a la cantidad global de nitrosilos ( $\Phi^{\text{ph}}_{\text{NO}} \approx 0.02$ ) y nitritos ( $\Phi^{\text{BT}}_{\text{NO}} \approx 0.02$ ) que se espera exista en la superficie del catalizador tras la exposición a  $\text{NO}+\text{O}_2$  (cód. **b2** en la Tabla V.5). Por lo tanto, la especie liberada durante el paso de  $\text{NH}_3$  es en realidad NO y no  $\text{NO}_2$ . Estas dos moléculas son detectadas como NO en experimentos transitorios debido a las limitaciones de detección del espectrómetro de masas ya comentadas anteriormente. Al discutir los resultados mostrados en la Figura V.15 (sección V.3.5.2) se afirmó que el NO gaseoso reaccionaba con  $\text{NH}_3$  preadsorbido (de forma específica con las especies adsorbidas al pico BT de la TPD- $\text{NH}_3$ ) para producir  $\text{N}_2$ . Sin embargo, a  $125^\circ\text{C}$  esta reacción es muy lenta, como se deduce del lento decaimiento de la concentración de  $\text{N}_2$  durante la etapa de paso de NO (curva **g** en la Figura V.15). Por lo tanto es lógico creer que el NO que se libera de la superficie del catalizador no tiene tiempo suficiente para reaccionar con el  $\text{NH}_3$  adsorbido y por lo tanto no puede dar lugar a  $\text{N}_2$ . Esta explicación es también válida para el NO producido por la apenas significativa oxidación de  $\text{NH}_3$  sobre la superficie carbonosa (sección V.3.5.2), que también se asume que se libera sin reaccionar de la superficie carbonosa, al menos a  $125^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, la descomposición de nitratos superficiales durante la TPD da lugar principalmente a  $\text{NO}_2$  a pesar de que el analizador lo detecta

como NO debido a su liberación transitoria, y las moléculas de NO<sub>2</sub> pueden reaccionar con el NH<sub>3</sub> adsorbido al liberarse de la superficie, especialmente con las especies de NH<sub>3</sub> adsorbidas a los picos de media y alta temperatura de la TPD-NH<sub>3</sub>, cuyas temperaturas de máxima velocidad de desorción (262 y 370°C respectivamente, Tabla V.4) son mayores que las del pico AT de la TPD-NO (231°C). Según se observa en la Figura V.15, la velocidad de producción de N<sub>2</sub> cuando se pasa NO+O<sub>2</sub> tras una etapa de adsorción de NH<sub>3</sub> (curva **k**) es mucho mayor que la observada cuando solo se pasa NO. Esto puede interpretarse como una reacción SCR más rápida con NO<sub>2</sub> producido por la reacción [9]. Por lo tanto, la curva **k** en la Figura V.15 puede entenderse como compuesta de un pico inicial de N<sub>2</sub> producido por la reducción de NO en las vacantes de oxígeno el cual se superpone con otros picos de N<sub>2</sub> producidos por la reacción SCR de NO y del NO<sub>2</sub> liberado. Como era de esperar, la cantidad total de N<sub>2</sub> formado durante el proceso ( $\Phi_{N_2} \sim 0.20$ ) es similar a la suma del N<sub>2</sub> formado durante la reducción de NO en las vacantes de oxígeno ( $\Phi_{N_2} \sim 0.05$ ; curva **b2** en la Figura V.15) y la cantidad de N<sub>2</sub> formada por reacción de NO/NO<sub>2</sub> con las especies NH<sub>3</sub> estables formadas previamente ( $\Phi_{NH_3}^{TPD} \sim 0.16$ ). De hecho, tras el paso de NO+O<sub>2</sub> la superficie del catalizador está prácticamente libre de especies de NH<sub>3</sub> (cód. **k** en la Tabla V.6). Puede por tanto concluirse que el NO<sub>2</sub> es más reactivo que el NO para la reacción SCR y que por tanto puede reaccionar parcialmente con especies de NH<sub>3</sub> adsorbidas cuando se forma por descomposición de nitratos durante la etapa de TPD.

Finalmente, el hecho de que el paso de NH<sub>3</sub> produzca la liberación desde la superficie del catalizador de nitritos puente previamente formados (Fig. V.17-I) proporciona la explicación para la peculiar evolución de esta especie superficial durante el proceso SCR (puntos **d1-d5** en la Figura V.9-II). Como se puede observar, el incremento inicial en la cantidad de nitritos superficiales se produce cuando la superficie del catalizador está lejos de estar saturada con NH<sub>3</sub> fisisorbido (puntos **d1-d3** en la Figura V.16). Cuando la superficie comienza a estar saturada con NH<sub>3</sub> fisisorbido (puntos **d4** y **d5** de la Figura V.16) los nitritos son desplazados de la superficie (puntos **d4** y **d5** de la Figura V.9-II). Como ocurría con los nitritos



sin participación de  $O_2$  gaseoso, de ahí la semejanza entre los valores corregidos de  $\Phi_{NH_3}^{BT}$  para  $NH_3^{125^\circ C}$  y  $NH_3+O_2^{125^\circ C}$  (puntos **h1** e **i1** de la Figura V.18-I) y ii) no deben ocupar vacantes de oxígeno del óxido de manganeso para no competir con los nitrosilos adsorbidos como se comentó en apartados anteriores.

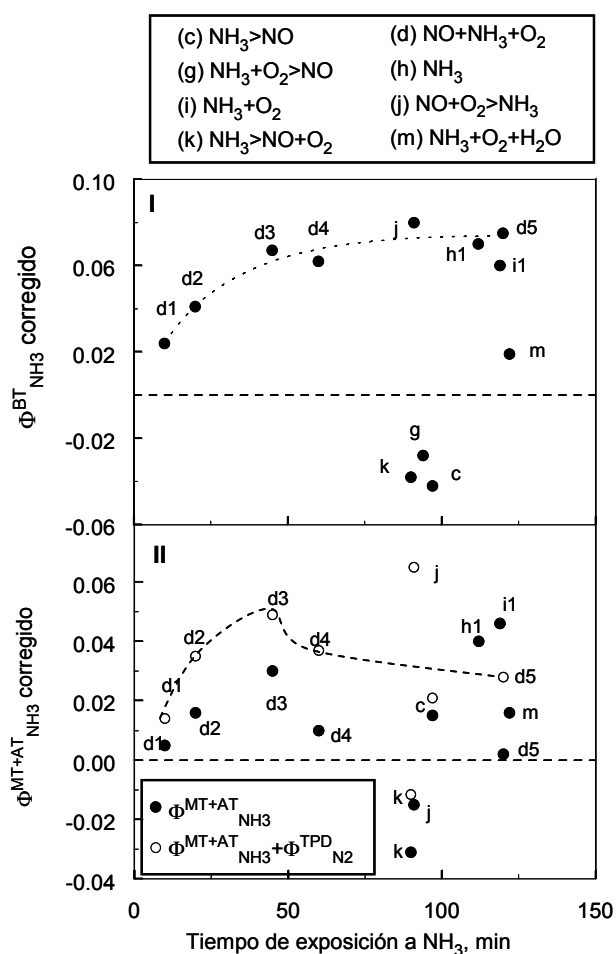
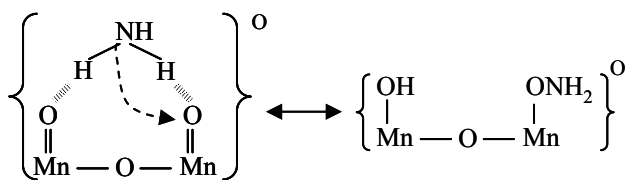


Figura V.18 Moles de  $NH_3$  desorbido por mol de manganeso (corregidos respecto a la desorción del soporte) frente al tiempo de exposición a  $NH_3$  para I) pico BT de la TPD- $NH_3$ , II) picos MT y AT de la TPD- $NH_3$ . La leyenda indica la correspondiente secuencia de respuesta a escalón a  $125^\circ C$  llevada a cabo sobre catalizadores CC-Mn. Códigos de la Tabla V.6

Estas dos premisas son cumplidas por la especie oxiamina formada según el siguiente equilibrio:



[18]

JANSSEN y col. (1987a, 1987b) propusieron que la adsorción de  $\text{NH}_3$  sobre especies polivanadato  $\text{O}=\text{V}-\text{O}-\text{V}=\text{O}$  daba lugar a grupos  $\text{V}-\text{ONH}_2$ . OZKAN y col. (1994a, 1994b) y EFSTATHIOU y VERYKIOS (1997) señalaron el mismo intermedio para la oxidación de  $\text{NH}_3$  en catalizadores de vanadio. Sin embargo, en la excelente revisión de eliminación de  $\text{NO}_x$  mediante SCR con  $\text{NH}_3$  llevada a cabo por BUSCA y col. (1998) se enfatiza que las especies  $-\text{ONH}_2$  no pueden formarse sobre cationes de metales de transición a partir de  $\text{NH}_3$ . El principal argumento ofrecido por estos autores es que, de acuerdo con MATYSHAK y KRYLOV (1995) *no se han detectado especies de tipo hidroxilamina mediante estudios espectroscópicos entre los productos de adsorción y oxidación de amoníaco en ninguna superficie sólida*. Esto, sin embargo no es la opinión de EFSTATHIOU y VERYKIOS (1997), que muestran referencias de seis trabajos en los que la existencia de  $-\text{ONH}_2$ ,  $-\text{ONH}$  y  $-\text{NH}$  está confirmada o fuertemente sugerida a partir de medidas de infrarrojos. Además, en un reciente trabajo del grupo de BUSCA (LARRUBIA y col., 2001) se establece que las características espectroscópicas de la hidroxilamina (la oxiamina es una forma disociada de la hidroxilamina) son difícilmente distinguibles de las del  $\text{NH}_3$  coordinado, por lo que la confirmación o negación de la existencia de  $-\text{ONH}_2$  por análisis FTIR no es inmediata. De acuerdo con KAPTEIJN y col. (1994a) el  $\text{NH}_3$  coordinado presentan deformaciones simétricas en la región  $1100\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ , y algunos de los picos observados en la Figura V.11 están localizados en esta región espectral. Se puede asumir por tanto, que las bandas a  $1097$  y  $1263\text{ cm}^{-1}$  están producidas por la vibración de grupos oxiamina.

Como se comentó en las secciones precedentes, las especies de  $\text{NH}_3$  adsoridas al grupo de baja temperatura (grupos oxiamina) reaccionan con  $\text{NO}$  en el proceso SCR a  $125^\circ\text{C}$ , hecho que es coherente con la posición de los puntos **k**, **g** y **c** en la Figura V.18-I. Sin embargo, en condiciones de estado

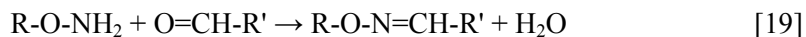
pseudo estacionario ( $t > 60$  min) el área corregida del pico BT es muy similar en ausencia y presencia de NO (puntos **j**, **il**, **h1** y **d5** en la Figura V.18-I). Dos interesantes conclusiones pueden obtenerse del análisis de este hecho:

- 1) El punto **j** en la Figura V.18-I, correspondiente al experimento  $\text{NO} + \text{O}_2^{125^\circ\text{C}} > \text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}$ , se obtuvo sin considerar el  $\text{N}_2$  liberado durante la TPD. Como se comentó anteriormente, este  $\text{N}_2$  proviene de la reacción del  $\text{NO}_2$ , producida por la descomposición de nitratos, con las especies adsorbidas de  $\text{NH}_3$ . Por tanto si las especies de  $\text{NH}_3$  adsorbidas al pico BT reaccionan con el  $\text{NO}_2$  que se desprende durante la TPD, el área de este pico para el experimento  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}} > \text{NO} + \text{O}_2^{125^\circ\text{C}}$  (punto **j**) corregida para considerar el  $\text{N}_2$  liberado ( $\Phi_{\text{N}_2} = 0.08$ ) debería ser mucho mayor que la indicada en la Figura V.18-I. Esto sin embargo es muy improbable puesto que el valor corregido de esta área no puede ser superior a los valores de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{BT}}$  obtenidos con los experimentos  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}$  o  $\text{NH}_3 + \text{O}_2^{125^\circ\text{C}}$  (puntos **h1** e **il**). El mismo razonamiento puede aplicarse a los puntos obtenidos bajo condiciones SCR (puntos de la serie **d**). Por lo tanto ha de concluirse que, en las condiciones de TPD, el  $\text{NO}_2$  gaseoso reacciona principalmente con las especies de  $\text{NH}_3$  adsorbidas a los picos de MT y AT, que de hecho están prácticamente ausentes en la TPD- $\text{NH}_3$  del experimento  $\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}} > \text{NO} + \text{O}_2^{125^\circ\text{C}}$  (cód. **j** en la Tabla V.6), pero no con las especies de  $\text{NH}_3$  adsorbidas al pico de baja temperatura, al menos no de forma suficientemente rápida para las moléculas de  $\text{NO}_2$  que se liberan. Además, una cantidad significativa de grupos oxiamina son liberados como  $\text{NH}_3$  gaseoso antes que las moléculas de  $\text{NO}_2$ , ya que la temperatura de máxima reactividad del pico BT de la TPD- $\text{NH}_3$  es  $\sim 30^\circ\text{C}$  inferior que la del pico AT de la TPD-NO (Tabla V.4). Sin embargo, como se deduce de la Figura V.15, cuando se suministra NO de forma continua el  $\text{NO}_2$  producido reacciona realmente con los grupos  $-\text{ONH}_2$ , puesto que de otro modo el largo hábito para tiempos superiores a 1000 s exhibido por las curvas en las que solo se suministra NO tras  $\text{NH}_3$  (curvas **c** y **g**) debería apreciarse también para la curva en la que se suministra  $\text{NO} + \text{O}_2$  (curva **k**). Puede concluirse

que la reacción de  $\text{NO}_2$  con grupos  $-\text{ONH}_2$  (pico BT) es más lenta que la reacción de  $\text{NO}_2$  con especies de  $\text{NH}_3$  adscritas a los picos de MT y AT y por tanto, el último sector de la curva **k** (pendiente entre  $\sim 300$  y  $\sim 1200$  s) se corresponde con reacción de  $\text{NO}$  y principalmente  $\text{NO}_2$  con grupos  $-\text{ONH}_2$ . De hecho, el área bajo la curva obtenida por extrapolación de este sector (línea discontinua) tiene un valor de  $\sim 0.11 \text{ mol}_{\text{N}_2}/\text{mol}_{\text{Mn}}$ , similar al valor  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{BT}}$  en ausencia de  $\text{NO}$  (cód. **h1** en la Tabla V.6). Por lo tanto, el  $\text{N}_2$  producido por reacción de  $\text{NO}_2$  con especies adscritas a los picos de MT y AT debe superponerse al agudo pico de  $\text{N}_2$  que procede de la reducción de  $\text{NO}$  en las vacantes de oxígeno. Esta superposición se manifiesta claramente en el cambio de hábito del sector señalado mediante un círculo de la curva **k** de la Figura V.15.

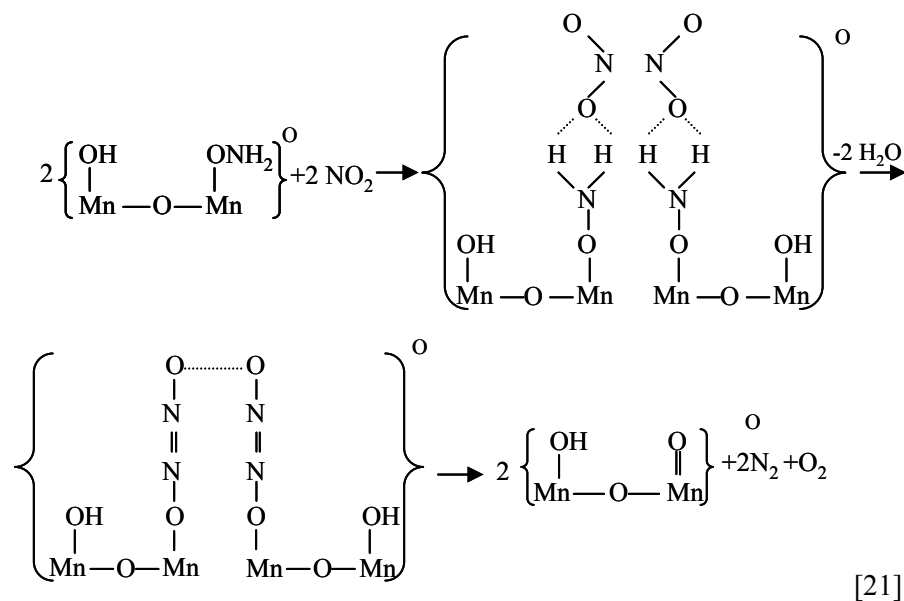
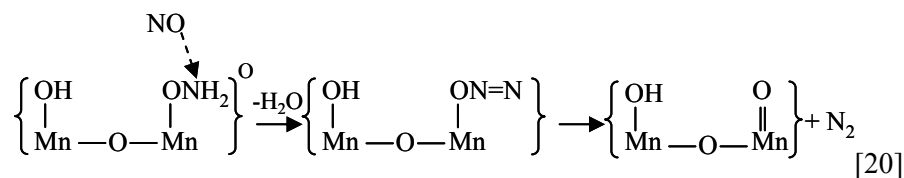
- 2) Las reacciones de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  con  $-\text{ONH}_2$  son significativamente más lentas que la reacción de formación de grupos  $-\text{ONH}_2$  descrita por la reacción [18]. Este equilibrio se alcanza a gran velocidad como prueba la relación aproximadamente constante  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{BT}}/\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$  (valores corregidos) en ausencia de agua:  $1.0 \pm 0.2$ . Este valor es por tanto el de la constante de equilibrio de la reacción [18] a  $125^\circ\text{C}$ .

Los grupos oxiamina reaccionan a temperatura ambiente con cetonas y aldehídos para dar lugar a oximas estables. Esta reacción ha sido utilizada recientemente en la inmovilización de polímeros y nanoclusters (CHAN y col., 2002; CHAN y LU, 2002) y puede esquematizarse como:



De forma similar se propone el siguiente mecanismo para la reducción de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  con los grupos oxiamina formados en el óxido de manganeso mediante sustitución de  $\text{R}'\text{-CH=O}$  por  $\text{NO}$  o  $\text{NO}_2$  en la reacción [19] y permitiendo la subsiguiente desorción de  $\text{N}_2$ :





A 125°C, la reacción [21] es más rápida que la reacción [20] aunque ambas son lo suficientemente lentas para asegurar la saturación del óxido con grupos oxiamina en el estado estacionario. Se constató la desorción de pequeñas cantidades de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> durante la etapa de desorción física de experimentos NO+O<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub><sup>125°C</sup> tras la etapa de reacción, lo que concuerda con el mecanismo propuesto por la reacción [21]. Los valores exactos de las cantidades desorbidas no pudieron ser determinados con gran precisión aunque se estimaron en el rango  $\Phi_{\text{O}_2/\text{N}_2}^{\text{ph}}=0.01-0.03$ .

En este punto se puede interpretar el proceso transitorio que da lugar a las tendencias mostradas en la Figura V.15 a partir de las reacciones propuestas para la formación de N<sub>2</sub>. En muestras presaturadas con NH<sub>3</sub> (curvas **c**, **g** y **k**), cuando solo existe una pequeña fracción de vacantes de oxígeno en el óxido de manganeso (curva **c**), la reacción directa en las vacantes ([6]+[7]) no pueden reducir inicialmente todo el NO que pasa a

través del catalizador por lo que la reacción [20] comienza a  $t=0$ . Este hecho explica las diferencias entre las curvas **a2** (solo reacción en las vacantes) y **c** (reacción en las vacantes y reacción [20]). Por otro lado, cuando hay una gran cantidad de vacantes disponibles, debido a la reducción previa o simultánea por el CO formado (curvas **g** y **k**), se pueden encontrar dos situaciones:

- 1) **En ausencia de  $O_2$**  (curva **g**) todo el NO es inicialmente reducido en las vacantes de oxígeno y la reacción [20] comienza a ser relevante cuando el NO empieza a estar disponible debido al llenado progresivo de las vacantes de oxígeno. Este hecho se deduce de la forma de la curva de liberación de agua cuya velocidad máxima está claramente desplazada a  $t>0$ , y por la aparición de un segundo pico en la curva de eliminación de  $N_2$ , correspondiente al comienzo de la desorción de  $N_2$  formado mediante la reacción [20]. El hecho de que este pico se encuentre ligeramente desplazado con respecto al pico de liberación de agua sugiere que la desorción de  $N_2$  en la reacción [20] no es un proceso instantáneo.
- 2) **En presencia de  $O_2$**  (curva **k**) no hay restricciones aparentes para la ocurrencia simultánea de la reducción de NO en las vacantes de oxígeno y la formación de  $NO_2$  vía oxidación de nitrosilos, por lo que las reacciones SCR del  $NO_2$  con  $NH_3$  adsorbido (pico BT por reacción [21] y picos de MT y AT) tiene lugar desde el principio de la etapa, al igual que la reacción directa de NO con los grupos oxiamina [20], aunque esta tiene lugar en una extensión menor. Este solapamiento explica las diferencias entre los valores de las velocidades máximas de eliminación de  $N_2$  de las curvas **k** (con  $NH_3$  preadsorbido) y **b2** (sin  $NH_3$  preadsorbido).

Con estos hechos en mente, los valores de las velocidades iniciales para las reacciones [20] y [21] a  $125^\circ C$  pueden ser estimadas mediante extrapolación a  $t=0$  de las secciones rectas de las curvas **c** y **k** respectivamente, comprendidas en un intervalo de tiempo en el que la reducción de NO en las vacantes (y la reacción SCR de los picos MT y AT) es probablemente mínima (v.g.  $\sim 700-1000$  s). Este procedimiento

proporciona los valores indicados en la Tabla V.9 que son  $\sim 5.0 \times 10^{-5}$  y  $\sim 2.1 \times 10^{-4}$  mol<sub>N<sub>2</sub></sub>/(mol<sub>Mn</sub> s) para las reacciones [20] y [20]+[21] respectivamente, indicando que a 125°C la reducción de NO<sub>2</sub> por los grupos oxiamina es aproximadamente 3 veces más rápida que la reducción de NO por los mismos grupos.

Tabla V.9 Valores estimados para distintas velocidades de reacción (velocidad=[  
mol<sub>N<sub>2</sub></sub>]/(mol<sub>Mn</sub>·s))

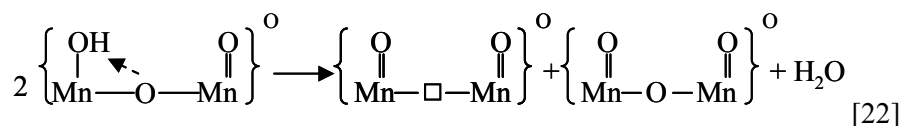
<i>Experimento</i>	<i>Estado</i>	<i>Reacción**</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Velocidad</i>
NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>97</sub> > NO <sup>125°C</sup> <sub>94</sub>	Transitorio*	[20] <sup>O</sup>	125	5.0 × 10 <sup>-5</sup>
NH <sub>3</sub> <sup>125°C</sup> <sub>90</sub> > NO+O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>100</sub>	Transitorio*	([20]+[21]) <sup>O</sup>	125	2.1 × 10 <sup>-4</sup>
NO+NH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> <sup>125°C</sup> <sub>120</sub>	Pseudo estacionario	([20]+[21]) <sup>O</sup> +[28] <sup>T</sup>	125	5.4 × 10 <sup>-4</sup> (30min) 4.6 × 10 <sup>-4</sup> (120min)
NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>75</sub> > NO+NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>134</sub>	Estacionario	[20] <sup>O</sup>	175	7.1 × 10 <sup>-5</sup>
NO+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>75</sub> > NO+NH <sub>3</sub> <sup>175°C</sup> <sub>134</sub>	Pseudo estacionario	([20]+[21]) <sup>O</sup> +[28] <sup>T</sup>	175	7.3 × 10 <sup>-4</sup> (30min) 7.2 × 10 <sup>-4</sup> (75 min)

\* Velocidad inicial evaluada por extrapolación del intervalo 700-1000 s

\*\* Los superíndices indican la fase de óxido de manganeso en la que tiene lugar la reacción (O: octaédrica; T: tetraédrica)

En las secciones previas relativas al proceso de adsorción de NO se sugirió que la formación de nitrosilos y nitritos en condiciones SCR a bajos tiempos de exposición de NO (Figuras V.9-I y V.9-II) estaba favorecida por la mayor creación de vacantes de oxígeno debido al propio mecanismo SCR. Esto se observa claramente para el experimento NH<sub>3</sub><sup>125°C</sup> > NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup> (puntos k en la Figura V.9), para el que las cantidades formadas de nitrosilos (Fig. V.9-I), nitritos (Fig. V.9-II) y nitratos (Fig. V.9-III) eran muy elevadas. La formación de todas estas especies está favorecida por la presencia de vacantes de oxígeno; los nitrosilos y nitritos por las reacciones [6] y [2] respectivamente, y los nitratos por el aumento de la concentración superficial de nitrosilos (reacciones [6]-[9]-[13]). Sin embargo, para este experimento la abundancia de especies de NO superficiales no puede ser únicamente explicada por la creación de vacantes de oxígeno por el paso simultáneo de O<sub>2</sub>, que induciría una menor adsorción de especies de NO (ver experimentos

NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup>; puntos **b** en las Figuras V.9-I, V.9-II y V.9-III) ni tampoco por la etapa previa de NH<sub>3</sub>, cuyo paso no produce vacantes de oxígeno, como se discutió con anterioridad. Por lo tanto alguna de las reacciones del mecanismo SCR entre NO/NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> preadsorbido debe originar vacantes de oxígeno en el óxido de manganeso. Las reacciones [20] y [21] no producen vacantes por lo que estas deben formarse en un paso posterior. A partir de estas consideraciones se propone que las vacantes se producen por deshidroxilación superficial de los productos sólidos de las reacciones [20] y [21]:



Esta es una etapa necesaria en la mayoría de los mecanismos SCR descritos por BUSCA y col. en su revisión (1998). La característica singular de la reacción [22] es que un átomo de oxígeno lábil de la fase octaédrica es utilizado para eliminar dos átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo adyacentes. La actividad de deshidrogenación del oxígeno superficial en los catalizadores Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ha sido estudiada por BALDI y col. (1998) en el proceso de oxi-deshidrogenación de propano. Otros posibles caminos deberían respetar la estequiometría de la reacción [22]. La única restricción es que el oxígeno gaseoso no puede participar directamente en la reacción, al menos a 125°C, puesto que como se discutió anteriormente, a esta temperatura el O<sub>2</sub> no se disocia en las vacantes.

Para cerrar el ciclo redox y mantener la actividad catalítica en el estado estacionario, las vacantes de oxígeno creadas por la reacción [22] deben ser re-ocupadas o en otras palabras, la fase octaédrica del óxido de manganeso debe ser reoxidada. Se pueden encontrar dos situaciones:

#### Ausencia de O<sub>2</sub> en la fase gas

En ausencia de O<sub>2</sub> en la fase gas existe una conversión estacionaria de NO a N<sub>2</sub> como se observa en la Figura V.19-I. Así, para los experimentos mostrados en dicha figura (NO+O<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub><sup>175°C</sup><sub>75</sub>> NO+NH<sub>3</sub><sup>175°C</sup><sub>134</sub>) los valores de conversión estacionaria de NO a N<sub>2</sub> fueron ~84% en el primer escalón y

~9% en el segundo. El valor estacionario de la concentración de agua en la segunda etapa confirma que la conversión residual de NO a N<sub>2</sub> es consecuencia de la reacción [20].

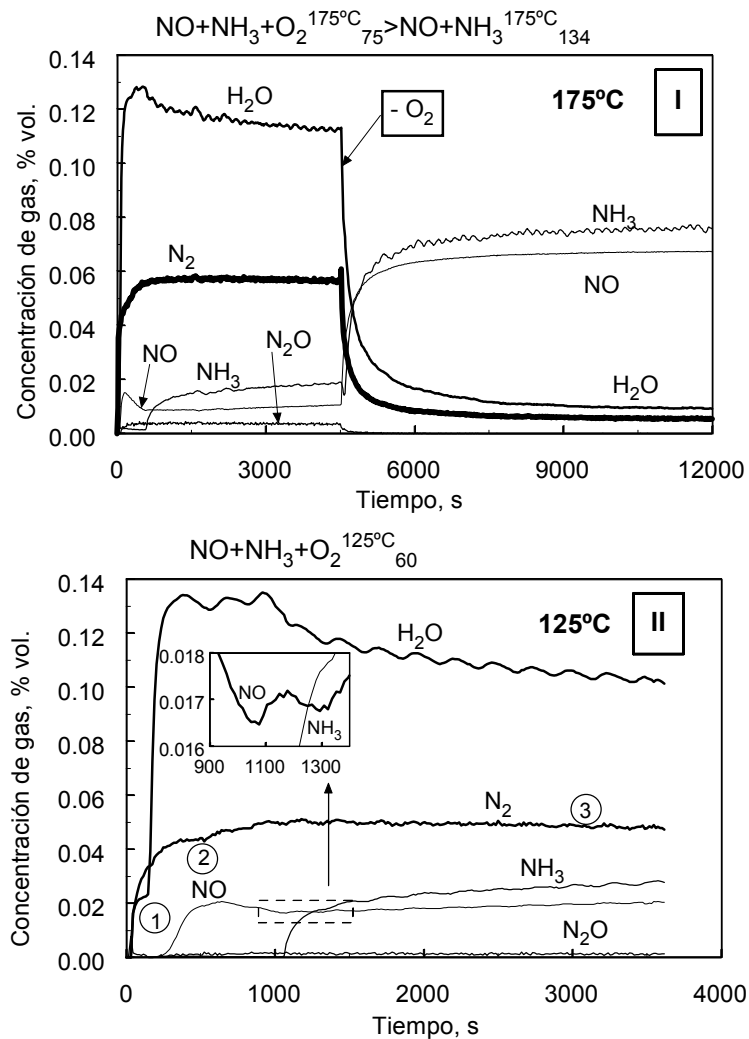


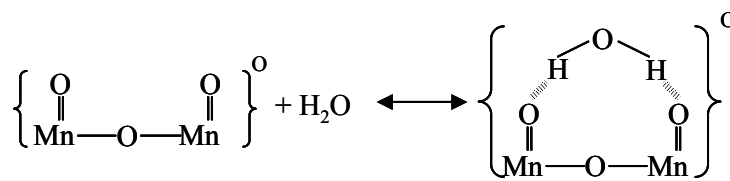
Figura V.19 Evolución de la composición de la fase gas durante la etapa de respuesta a escalón de los experimentos SCR indicados en la figura: I) 175°C, II) 125°C

En esta situación existe únicamente un modo de reoxidar el óxido de manganeso para cerrar el ciclo catalítico, mediante la reducción de los nitrosilos en las vacantes de oxígeno (reacciones [6]+[7]). En principio este

debería ser un proceso rápido (no controlante), como se deduce de los agudos picos observados en las Figuras V.10-I y V.15. De hecho, el valor de la velocidad de formación de  $N_2$  en ausencia de oxígeno evaluado en el estado estacionario para el experimento  $NO+O_2+NH_3 \xrightarrow{175^\circ C} NO+NH_3 \xrightarrow{134}$  es  $7.1 \times 10^{-5} \text{ mol}_{N_2}/(\text{mol}_{Mn} \text{ s})$  (Tabla V.9), que bien podría ser la velocidad de la reacción [20] a  $175^\circ C$ , puesto que a  $125^\circ C$  la velocidad estimada para dicha reacción fue de  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}_{N_2}/(\text{mol}_{Mn} \text{ s})$  (Tabla V.9). Estos argumentos implican que la etapa controlante del proceso global es la etapa de reacción SCR [20]. La elevada velocidad de la reacción de deshidroxilación, sugerida por la elevada cantidad de grupos nitrosilos y nitritos puentes existentes en la superficie del catalizador para tiempos de reacción muy cortos (punto **d1** en las Figuras V.9-I y V.9-II), contribuye a fundamentar esta conclusión.

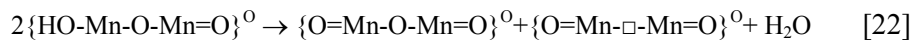
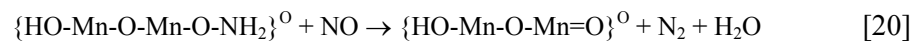
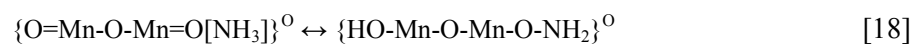
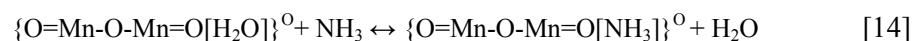
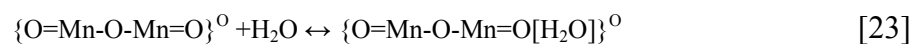
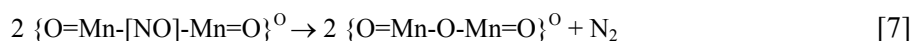
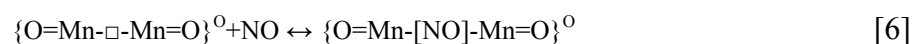
En conclusión, en ausencia de  $O_2$ , el mecanismo en estado estacionario a  $125^\circ C$ , en la fase octaédrica de los óxidos de manganeso comprende las siguientes etapas: i) adsorción de  $NH_3$  en los átomos de oxígeno, en competencia parcial con las moléculas de agua preabsorbidas [14], ii) formación de los grupos oxiamina [18], iii) reacción SCR de estos grupos con  $NO$  en fase gas [20], iv) deshidroxilación [22], y v) reoxidación superficial de las vacantes de oxígeno vía reducción de nitrosilos a  $N_2$  [6]+[7]. La etapa controlante del proceso global es la propia reacción SCR [20].

En ausencia de reacción SCR, la liberación de agua desde la superficie del catalizador ocurre principalmente en el periodo inicial transitorio (v.g. durante el paso de  $NH_3$ ; Figura V.14-I). Por otro lado, la reacción SCR da lugar a una formación continuada de agua en el estado estacionario, como se observa en las Figuras V.19-I y V.19-II, donde se muestra la evolución de agua en condiciones SCR a  $125$  y  $175^\circ C$ . Como se discutió con anterioridad, parte de esta agua puede ser adsorbida en los átomos de oxígeno de los óxidos de manganeso mediante el siguiente equilibrio:



[23]

Con esta se dispone ya de todas las reacciones necesarias para cerrar el ciclo catalítico en ausencia de oxígeno en la fase octaédrica del óxido de manganeso [MEC1]:

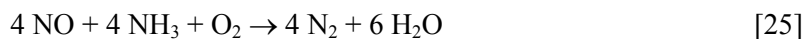
**MEC1**

La correcta combinación de estas reacciones ( $2 \times [6] + [7] + 4 \times [14] + 4 \times [18] + 4 \times [20] + 2 \times [22] + 4 \times [23]$ ) da lugar a la estequiometría de la reacción SCR en ausencia de oxígeno (BUSCA y col., 1998):

Presencia de O<sub>2</sub> en la fase gas

En presencia de O<sub>2</sub> en la fase gas hay que considerar otros factores. Debe tenerse en cuenta que este gas no puede reoxidar las vacantes de oxígeno generadas a 125°C, como se ha comentado repetidamente en este trabajo. Por lo tanto, la reoxidación de la fase activa debe llevarse a cabo por otro agente. La diferencia respecto a la reacción en ausencia de oxígeno es que ahora hay dos posibles oxidantes: NO y NO<sub>2</sub>. Este último es considerado un oxidante más activo que NO y O<sub>2</sub> (LIU y col., 2002). Si el NO<sub>2</sub> es utilizado para oxidar las vacantes de oxígeno, entonces el O<sub>2</sub> interviene como reactivo en la reacción SCR sobre la fase octaédrica del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Por

otro lado, si el NO es responsable de cerrar el ciclo redox, entonces el O<sub>2</sub> en fase gas está actuando como catalizador, puesto que la misma cantidad de oxígeno que es utilizada para producir NO<sub>2</sub> (reacción [9]) es posteriormente liberado durante la reacción SCR (reacción [21]) (esto no es totalmente cierto puesto que la formación de nitratos superficiales consume oxígeno aunque a una velocidad muy baja). En estas condiciones la reacción SCR progresará de acuerdo con la ecuación [24]. En principio resulta complicado tomar una decisión que no sea ambigua sobre este aspecto, considerando los resultados disponibles. El hecho de que el NO por sí mismo sea capaz de disminuir el número de vacantes de oxígeno creadas tanto durante un paso previo de oxígeno como durante la reacción SCR en ausencia de oxígeno (punto **g** en la Figura V.9-I) en un nivel similar al alcanzado en presencia de oxígeno (punto **d5** en la misma figura) parece apoyar el papel de agente oxidante del NO en lugar del NO<sub>2</sub>. Otra posibilidad de resolver esta dicotomía es considerar la relación de NO consumido / NH<sub>3</sub> consumido durante la reacción SCR. El valor de esta relación es 0.67 en ausencia de oxígeno (reacción [24]) y 1.00 para la reacción clásica en presencia de O<sub>2</sub> (BUSCA y col., 1998):



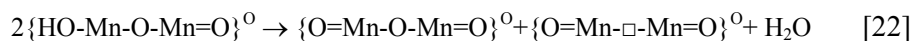
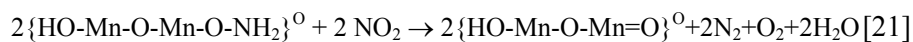
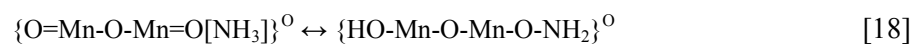
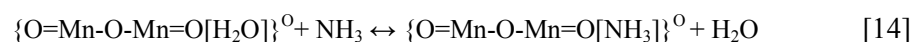
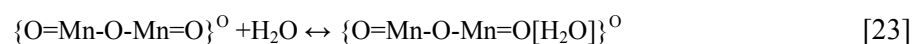
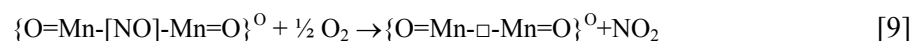
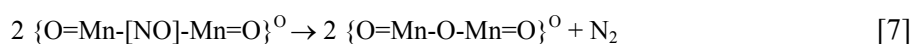
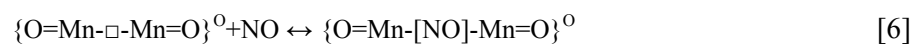
Considerando todas las posibles fuentes y sumideros de NO y NH<sub>3</sub> (reacción SCR y reacciones laterales como oxidación de NH<sub>3</sub>, Tabla V.8), los experimentos de la Figura V.19-II proporcionan una relación de consumo de gases vía reacción SCR (NH<sub>3</sub>/NO) de 0.82, que se encuentra entre los valores correspondientes a las reacciones [24] y [25]. Como se discutirá en la sección siguiente, la reacción SCR en la fase tetraédrica es responsable inicialmente de aproximadamente la mitad de la producción de N<sub>2</sub> a 125°C y tiene lugar de acuerdo con la reacción [25]. Esto parece indicar que la reacción SCR del entorno octaédrico es causante de la disminución de la relación de consumo de NH<sub>3</sub>/NO a 0.82, teniendo lugar por tanto de acuerdo con la reacción [24]. En otras palabras, incluso en presencia de oxígeno a 125°C el NO lleva a cabo el paso de oxidación necesario para cerrar el ciclo catalítico. Con esto, el conjunto de reacciones para el mecanismo SCR a 125°C en la fase octaédrica del óxido de manganeso está completo. Una vez



más, en presencia de O<sub>2</sub> el paso controlante es la reacción SCR [21]. Esto se sustenta en la baja disponibilidad de las vacantes de oxígeno en el estado estacionario (bajo valor de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{ph}}$  a elevados tiempos de exposición a NO; Figura V.9-I), que implica una velocidad comparativamente elevada para la reacción de oxidación (en principio [6]+[7]).

En suma, en presencia de oxígeno, el mecanismo de la reacción SCR en estado estacionario a 125°C en la fase octaédrica de los óxidos de manganeso comprende las siguientes etapas: i) adsorción de NH<sub>3</sub> en los átomos de oxígeno, que compiten parcialmente con moléculas de agua preabsorbidas [14], ii) formación de los grupos oxiamina [18], iii) adsorción de NO como nitrosilos en vacantes de oxígeno [6], iv) oxidación de nitrosilos superficiales a NO<sub>2</sub> gaseoso, v) reacción SCR de los grupos oxiamina con NO<sub>2</sub> en fase gas [21] (la reacción con NO [20] ocurre en mucha menor extensión), vi) deshidroxilación superficial [22], y vii) reoxidación superficial de las vacantes de oxígeno vía reducción de nitrosilos a N<sub>2</sub> ([6]+[7]). La etapa controlante de todo el proceso es la propia reacción SCR [21] (paso v) [MEC2]:

**MEC2**



La adecuada combinación de las reacciones descritas anteriormente ( $6 \times [6] + [7] + 4 \times [9] + 4 \times [14] + 4 \times [18] + 2 \times [21] + 2 \times [22] + 4 \times [23]$ ) da lugar a la estequiometría de la reacción [24].

En principio, este mecanismo tiene lugar en el estado estacionario durante el proceso SCR. Como se discutirá a continuación, la lenta

desactivación del catalizador está relacionada con las interacciones NO/NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> que tienen lugar en la fase tetraédrica del catalizador.

*V.3.5.5 NH<sub>3</sub> desorbido en los picos de media y alta temperatura ( $\Phi_{NH_3}^{MT} + \Phi_{NH_3}^{AT}$ ). Mecanismo SCR en estado pseudo estacionario.*

Los valores obtenidos de las velocidades de reacción para [20] y [21] a 125°C ( $5.0 \times 10^{-5}$  y  $1.6 \times 10^{-4}$  mol<sub>N<sub>2</sub></sub>/(mol<sub>Mn</sub> s), respectivamente; Tabla V.9) no pueden explicar la elevada velocidad de formación de nitrógeno observada durante la reacción SCR. Esta fue calculada en condiciones de pseudo estado estacionario a partir del sector 3 de la curva de evolución de N<sub>2</sub> durante la SCR a 125°C (Figura V.19-II). Los valores obtenidos de velocidad variaron desde  $5.4 \times 10^{-4}$  a 30 minutos y  $4.6 \times 10^{-4}$  a 120 min (Tabla V.9). Esto significa que un proceso diferente a las reacciones [20] y [21] produce alrededor del 60% de la cantidad total de N<sub>2</sub>, decreciendo progresivamente con el tiempo a un ritmo lento. De los resultados analizados en las secciones anteriores se puede concluir que este proceso consiste en reacción SCR de NO<sub>2</sub> con las especies de NH<sub>3</sub> adsorbidas a los picos de media y alta temperatura.

Como se comentó anteriormente, los rangos de estabilidad térmica del NH<sub>3</sub> enlazado como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a los grupos hidroxilo con acidez tipo Brønsted en átomos de Si y Al de zeolitas son similares a los rangos de desorción térmica de los picos MT y AT (ROBB y col., 1998). Esto en principio sugiere que las especies adsorbidas a estos picos son iones amonio formados en los grupos hidroxilo de la fase tetraédrica del óxido de manganeso, en la que se producen mediante la reacción [11]. De hecho, Al y Mn presentan valores similares de electronegatividad Pauling (Mn: 1.55 Pauling; Al: 1.61 Pauling) por lo que la acidez de los grupos hidroxilo asociados debe ser también similar. Típicamente la presencia de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en sitios ácidos de Brønsted de superficies de óxidos metálicos se detecta por vibraciones asimétricas de flexión en la región 1400-1500 cm<sup>-1</sup> (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>: 1428 cm<sup>-1</sup> (RAMIS y col., 1990), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1459 cm<sup>-1</sup> (KIJLSTRA y col., 1997a), Fe-MOR: 1463 cm<sup>-1</sup> (LONG y YANG, 2002b), Fe-ZSM5: 1473 cm<sup>-1</sup> (LONG y YANG, 2000), MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1480 cm<sup>-1</sup> (KAPTEIN y col., 1994),

etc.). KAPTEIJN y col. (1994) también señalan la existencia de una banda de vibración en torno a  $1390\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados de infrarrojos mostrados en la Figura V.11 no permiten confirmar ni rechazar la presencia de  $\text{NH}_4^+$  en la superficie del catalizador tras reacción SCR a  $175^\circ\text{C}$ . Sin embargo, entre el ruido de la señal de IR parece entreverse una banda a  $1407\text{ cm}^{-1}$  (un hombro para el experimento  $\text{NO}+\text{NH}_3+3\%\text{O}_2^{175^\circ\text{C}}$ ) que podría asignarse a iones  $\text{NH}_4^+$ .

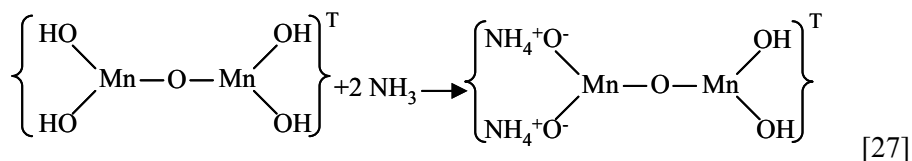
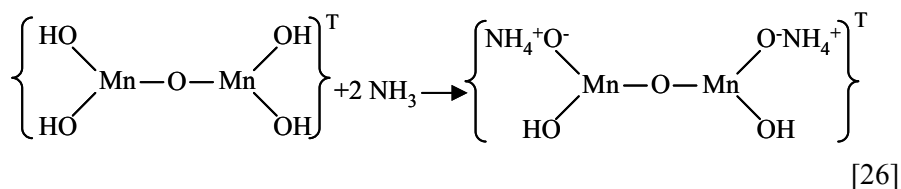
La Figura V.18-II muestra la variación con el tiempo de exposición a  $\text{NH}_3$  de los valores de áreas corregidas para las contribuciones combinadas de los picos de media y alta temperatura de la TPD- $\text{NH}_3$ . Los picos de MT y AT se analizan de forma conjunta debido a la estrecha relación existente entre las áreas de ambos picos (los valores corregidos muestran que existe una tendencia expresada mediante  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{AT}}=0.41 \times \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT}}$ ;  $R^2\approx 0.8$ ), que sugiere que procesos similares están implicados en la formación de las especies responsables de ambos picos. Para los experimentos en los que estaban presentes especies NO y  $\text{NH}_3$  en la superficie del catalizador durante la etapa de TPD (**c**, **d**, **j**, **k** en la Figura V.18-II), la cantidad normalizada de  $\text{N}_2$  liberada durante la TPD fue añadida al valor de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  (símbolos vacíos). Como se discutió con anterioridad este  $\text{N}_2$  proviene principalmente de la reacción SCR del  $\text{NO}_2$  formado con especies de  $\text{NH}_3$  de los picos de media y alta temperatura.

Como se observa en la figura, el valor corregido máximo de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  es aproximadamente 0.05, obtenido para los experimentos llevados a cabo en ausencia de NO (puntos **i1** y **j1**), aunque el valor corregido para el experimento  $\text{NO}+\text{O}_2^{125^\circ\text{C}}>\text{NH}_3^{125^\circ\text{C}}$  (punto **j**) proporciona un valor ligeramente mayor ( $\sim 0.06$ ), probablemente debido a una acumulación de errores durante correcciones sucesivas. Cuando se pasa NO a través del catalizador tras adsorción de  $\text{NH}_3$  solo se produce una pequeña disminución del valor de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  (punto **c**), comparado con la elevada disminución producida por el paso de  $\text{NO}+\text{O}_2$  (punto **k**). Esto muestra la elevada velocidad de reacción del  $\text{NO}_2$  con estas especies de  $\text{NH}_3$ , comparada con la del NO.

En condiciones SCR (puntos **d** en la Figura V.18-II), los valores de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  aumentan en un primer momento hasta aproximadamente el máximo valor posible, y luego comienzan a disminuir lentamente. El aumento inicial de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  con el tiempo de exposición a  $\text{NH}_3$  es paralelo al de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{ph}}$ . Este hecho sugiere que las especies de los picos MT y AT se forman por difusión superficial del  $\text{NH}_3$  fisisorbido. La disminución de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  producida por la presencia de agua (punto **il** vs. punto **m**) es consistente con esta asunción. Por otro lado, la lenta disminución de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  tras haberse alcanzado el máximo valor es paralela a la disminución observada de la velocidad de reacción global (Figura V.19-II) y a la tendencia de aumento de la cantidad de nitratos adsorbidos en la fase tetraédrica del óxido de manganeso (Figura V.9-III).

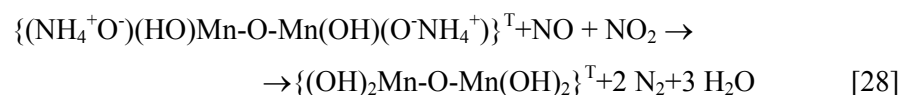
Los puntos principales de la discusión anterior son: i) la reacción de  $\text{NO}_2$  con especies de  $\text{NH}_3$  adscritas a los picos MT y AT es más rápida que las reacciones [20] o [21], ii) el rango de temperatura de desorción de los picos MT y AT es similar al de los iones amonio adsorbidos en grupos hidroxilo ácidos de zeolitas, iii) bajo condiciones SCR la tendencia de disminución del valor de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  (Figura V.18-II) es paralela a la decreciente velocidad de formación de  $\text{N}_2$  (Figura V.19-II) y a la creciente cantidad de nitratos adsorbidos en la fase tetraédrica del óxido de manganeso (Figura V.9-II).

Todos estos resultados apuntan hacia un mecanismo singular en el que dos tipos de iones amonio de diferente fuerza (produciendo por ello los picos MT y AT), enlazados a hidroxilos de la fase tetraédrica del óxido de manganeso reaccionan principalmente con  $\text{NO}_2$  (y mucho más lentamente con  $\text{NO}$ ) para dar lugar a  $\text{N}_2$ . En presencia de  $\text{NO}+\text{O}_2$ , la disponibilidad de los iones de amonio disminuye con el tiempo debido a la formación progresiva de nitratos (proceso de desactivación). Por ello, se proponen las siguientes reacciones para la formación de iones amonio:

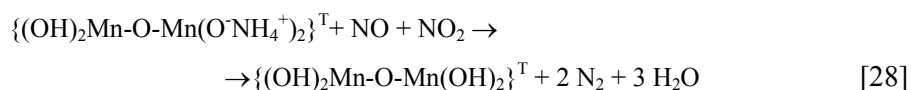
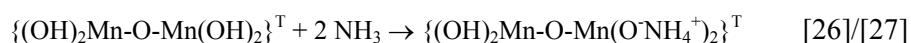
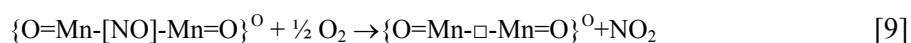
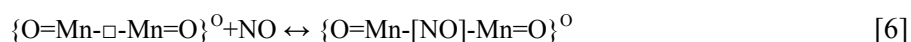


Obviamente estas reacciones se proponen únicamente para intentar explicar los diferentes rangos térmicos de desorción de los picos MT y AT. En cualquier caso, el concepto general de formación de amonio en los grupos hidroxilo puede aceptarse a partir de las conclusiones de los resultados discutidos. Estas reacciones solo ocurren en átomos de manganeso asociados al exceso de oxígeno (x en  $\text{Mn}_3\text{O}_{4+0.5x}$ ). Por tanto, asumiendo que a 125°C todos los hidroxilos disponibles adsorben moléculas de  $\text{NH}_3$  de acuerdo con la estequiometría de las reacciones [26] o [27], el exceso de oxígeno puede calcularse de forma aproximada como  $x = 3 \times \Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$ . Para el máximo valor de  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  (~0.05) el exceso de oxígeno toma un valor de  $x \approx 0.15$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_{4.08}$ ), que está dentro de las expectativas lógicas ( $0 < x < 1$ ).

La reacción de  $\text{NO}_2$  con iones amonio en la superficie sólida se conoce usualmente como reacción Chimie-Douce (MURAOKA y col., 1999) y es utilizada en la preparación de óxidos sólidos. Con respecto al proceso SCR esta reacción fue estudiada por el grupo de LONG y YANG (2000, 2002a, 2002b) sobre zeolitas intercambiadas con hierro, encontrando que la velocidad de reacción con  $\text{NO} + \text{O}_2$  era mucho más elevada que cuando se utilizaba solo  $\text{NO}$ , lo que está de acuerdo con los resultados de este trabajo. Se puede por tanto aplicar el mismo mecanismo de reacción para nuestro sistema catalítico:



Usando las mismas palabras que LONG y YANG (en cursiva): *Este es, en cierto modo, un mecanismo simplificado. Durante la reacción SCR, las moléculas de NH<sub>3</sub> gaseoso [o preabsorbidas en la fase octaédrica] se adsorben rápidamente en los centros ácidos de Brönsted para formar iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. También, las moléculas de NO son oxidadas a NO<sub>2</sub> [en la fase octaédrica de los óxidos de manganeso] por O<sub>2</sub>. Entonces una molécula de NO<sub>2</sub> difunde hacia dos iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adyacentes para formar un complejo activo NO<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>. El complejo activo reacciona subsiguientemente con un NO molecular para dar lugar a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y con ello completar el ciclo catalítico (LONG y YANG, 2002a) [MEC3]:*

**MEC3**

Como era de esperar, la adecuada combinación de reacciones ([6]+[9]+[26]/[27]+[28]) da lugar a la reacción [25] para el proceso SCR global sobre la fase tetraédrica del óxido de manganeso.

La lenta desactivación de la reacción [28] tiene lugar mediante la sustitución de grupos hidroxilo por grupos nitrato (reacción [13]), aunque el “exceso de oxígeno” (x en Mn<sub>3</sub>O<sub>4+0.5x</sub>) responsable de la formación de hidroxilos debe restaurarse parcialmente tras la formación de nitratos. De no ser así, el experimento NO+O<sub>2</sub><sup>125°C</sup>>NH<sub>3</sub><sup>125°C</sup> debería dar lugar a un valor corregido de  $\Phi_{NH_3}^{MT+AT}$  despreciable tras la etapa de NH<sub>3</sub> puesto que la cantidad de nitratos previamente formados es muy elevada (cód. j en la Tabla V.5;  $\Phi_{NO}^{AT} \approx 0.2$ ). Este no es el caso, como se observa en la Figura V.18-II. Por lo tanto, la fase tetraédrica del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> debe ser continuamente reoxidada durante el proceso SCR, en la que parece ser una reacción de equilibrio, con el objetivo de recuperar una concentración suficiente de grupos hidroxilo en el estado pseudo estacionario para que progrese la

reacción [28]. El proceso global se indica en la Figura V.20. Inicialmente la fase activa tiene una concentración sólida determinada de MnO tetraédrico. A 125°C dicha fase está en equilibrio con una concentración dada del producto de la reacción [10] (formación de exceso de oxígeno) que depende de la constante de equilibrio para esta reacción (MROWEC, 1980).

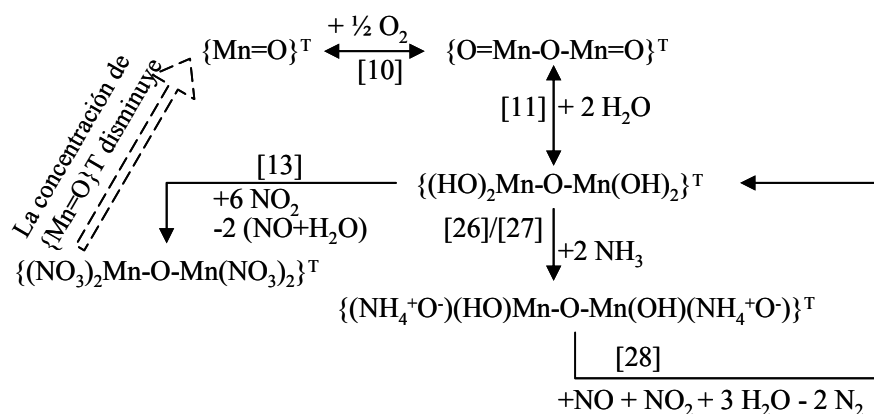


Figura V.20 Mecanismo de desactivación de la fase tetraédrica de los óxidos de manganeso

En ausencia de [13], el MnO oxidado (exceso de oxígeno) continuaría reaccionando mediante [11], [26]/[27] y [28] en un ciclo estacionario de SCR. El papel de la reacción [13] es eliminar grupos hidroxilo por formación de nitratos, por lo tanto actuando como sumidero para los Mn=O oxidados. La reacción [13] provoca de esta manera la progresiva disminución de la concentración de  $\{\text{Mn}=\text{O}\}^{\text{T}}$  al desplazar hacia la derecha los equilibrios [10] y [11], lo que se refleja en la pérdida de actividad de la fase tetraédrica. Idealmente, en el estado estacionario toda la fase MnO debería haberse convertido en nitratos de manganeso. Sin embargo, en condiciones SCR la velocidad de formación de nitratos es bastante lenta (ver Figura V.9-III) como consecuencia de la menor disponibilidad de  $\text{NO}_2$  (reacciones [21] y [28]) y grupos hidroxilo (reacciones [26]/[27]) y por tanto el progreso de la desactivación es muy lento, de ahí el apelativo *estado pseudo estacionario*. De hecho, al comparar la velocidad de reacción a 125°C de [20]+[21] con la velocidad variable de [20]+[21]+[28] (Tabla V.9) la velocidad para [28] debería hacerse cero (desactivación completa) al cabo de ~6 horas; a partir de este punto, la

actividad catalítica residual debería ser responsabilidad de las reacciones [20] y, principalmente, [21].

La reacción [10] implica que el oxígeno puede provocar una ligera oxidación de la fase tetraédrica de MnO a 125°C. Esto es coherente con la estabilidad de los enlaces  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$  asociados al exceso de oxígeno, superior, como se comentó anteriormente, a la correspondiente a los enlaces largos  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$  octaédricos, responsables de la formación de vacantes de oxígeno. Por lo tanto la ocurrencia de la reacción [10] no contradice el hecho de que el oxígeno no se disocie en las vacantes octaédricas a 125°C.

Llegados a este punto es posible interpretar el comportamiento transitorio de los distintos gases durante la reacción SCR a 125°C (Figura V.19-II). Durante la primera etapa ①, la evolución de  $\text{N}_2$  es rápida como consecuencia de la reducción de NO en las vacantes de oxígeno, cuyo número se ve incrementado significativamente por la presencia de oxígeno que provoca la evolución de CO (Figura V.10-II), así como de las reacciones SCR [21] y [28]. El pequeño escalón de  $\text{H}_2\text{O}$  (~0.02%) observado en esta etapa se debe a la liberación de agua debido a la oxidación del soporte (Figura V.12). Durante la etapa ② el  $\text{N}_2$  es producido principalmente por las reacciones SCR combinadas. El incremento estacionario en la concentración de  $\text{N}_2$  es consecuencia del aumento de disponibilidad de los grupos oxiamina superficiales (Figura V.18-I) e iones amonio (Fig. V.18-II). En esta etapa la liberación de agua se ve significativamente incrementada por la suma de las siguientes contribuciones: i) reacción SCR ([20] + [21] + [28]), ii) desplazamiento de agua por parte de  $\text{NH}_3$  fisisorbido [14] y iii) agua liberada como consecuencia de la formación de nitratos [13]. El máximo de concentración de NO observado en esta etapa es consecuencia de la intersección entre la velocidad decreciente de reducción de NO en las vacantes (curva **b2** en la Fig. V.10-I) y la velocidad creciente de reducción de NO por reacciones SCR como consecuencia del aumento de disponibilidad de especies superficiales derivadas del  $\text{NH}_3$ . Finalmente, en la etapa ③ la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  comienza a disminuir como consecuencia de dos causas distintas: i) la disponibilidad decreciente de agua fisisorbida para la reacción [14], y ii) la disminución de la velocidad de reacción SCR



de  $\text{NO}_2$  con iones amonio [28] debido a la progresiva desactivación de la fase tetraédrica [13]. Este último hecho también explica la tendencia de aumento de las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}$  y de disminución de  $\text{N}_2$ . Los nitritos superficiales formados por la reacción [2] son liberados al principio de esta etapa (reacción [17]; Figura V.9-II). Este hecho es difícilmente detectado en la Figura V.19-II puesto que su contribución a la cantidad total de  $\text{NO}$  liberado es muy baja (Figura V.17-I), pero puede apreciarse en la sección aumentada de la Figura V.19-II. Finalmente, la pequeña cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  detectada en la fase gas durante todo el proceso es producida principalmente por oxidación de  $\text{NH}_3$  fisisorbido [16].

#### *V.3.5.6 Transición a temperaturas superiores hacia un mecanismo más convencional*

Aunque este trabajo se ha dirigido principalmente al análisis del mecanismo SCR a baja temperatura ( $125^\circ\text{C}$ ), la información obtenida a partir de los experimentos efectuados a temperaturas superiores ( $175^\circ\text{C}$ ) puede proporcionar cierta información cualitativa. A  $175^\circ\text{C}$  el oxígeno puede disociarse en las vacantes de oxígeno de los óxidos de manganeso. Adicionalmente la formación de  $\text{NO}_2$  comienza a verse impedida por restricciones termodinámicas y por una menor disponibilidad de nitrosilos, cuya estabilidad en la superficie disminuye con el aumento de temperatura, para la reacción [9]. Esto explica la relación inversa entre la concentración de nitratos superficiales y la temperatura (el valor de  $\Phi_{\text{NO}}^{\text{AT}}$  disminuye desde  $\sim 0.2$  a  $125^\circ\text{C}$  hasta  $\sim 0.1$  a  $175^\circ\text{C}$ , Tabla V.5). El aumento de temperatura favorece la oxidación de la fase tetraédrica por oxígeno en fase gas, como se deduce a partir del significativo aumento del valor  $\Phi_{\text{NH}_3}^{\text{MT+AT}}$  cuando se añade oxígeno a la fase gas (cód. **13** y **14** en la Tabla V.6: de  $\sim 0.03$  a  $\sim 0.09$ ). A  $125^\circ\text{C}$  este aumento era mucho menor (cód. **h1** e **i1** en la Tabla V.6: de  $\sim 0.06$  a  $\sim 0.08$ ).

Por lo tanto existe una zona de transición en la cual todos los mecanismos discutidos para la reacción a  $125^\circ\text{C}$  comienzan a evolucionar hacia un mecanismo límite en el cual: i) el  $\text{NO}$  reemplaza al  $\text{NO}_2$  (que ya no se forma) como reactivo principal en la reacción SCR, ii) la reoxidación de

la fase activa se lleva a cabo por oxígeno de la fase gas en lugar de NO/O<sub>2</sub>, iii) la formación de nitratos no tiene lugar puesto que no hay NO<sub>2</sub> disponible. Esto es coherente con los mecanismos SCR convencionales señalados en la literatura. Sin embargo, es evidente que esta discusión es irrelevante para el sistema estudiado en este trabajo, puesto que temperaturas superiores implican también oxidación extensiva del soporte carbonoso (MARBÁN y FUERTES 2001a, 2001b) y consumo de NH<sub>3</sub> en reacciones de oxidación no deseadas ([15], [16]).

#### V.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se llevó a cabo un estudio detallado de las interacciones a baja temperatura (125°C) de los gases NH<sub>3</sub>, NO y O<sub>2</sub> con catalizadores de óxidos de manganeso soportados sobre monolitos cerámico-carbono con dos objetivos claros, desentrañar el mecanismo de reacción SCR a baja temperatura en este catalizador y probar la utilización de la técnica de respuesta a escalón como una herramienta fundamental para analizar mecanismos catalíticos. Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

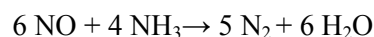
- La fase activa del catalizador consiste en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no estequiométrico, compuesto por una fase octaédrica (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y una fase tetraédrica (MnO). Ambas fases tienen papeles diferentes aunque interrelacionados durante el proceso SCR. La no estequiometría del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> procede de la baja temperatura utilizada para preparar el catalizador, la cual provoca la existencia de un exceso de oxígeno enlazado al Mn<sup>2+</sup> tetraédrico. La estructura tetraédrica distorsionada asociada a este exceso de oxígeno puede relajarse por formación de hidroxilos debido a la adsorción de agua. El oxígeno de los enlaces largos Mn<sup>3+</sup>-O del entorno octaédrico puede eliminarse con facilidad al llevar a cabo tratamientos térmicos suaves (~200°C). A 125°C el O<sub>2</sub> no puede disociarse en las vacantes de oxígeno de la esfera de coordinación octaédrica, pero es capaz de oxidar parcialmente la fase tetraédrica de MnO.

- El soporte carbonoso prácticamente no adsorbe NO a 125°C. El NO adsorbido en el catalizador está asociado a diferentes centros activos. El NO se fisisorbe en las vacantes octaédricas como nitrosilos que se pueden disociar en N<sub>2</sub> si ocupan vacantes contiguas. Este es el principal mecanismo de la reoxidación de la fase octaédrica a 125°C. El O<sub>2</sub> en fase gas puede provocar un aumento indirecto de la cantidad de nitrosilos superficiales ya que es capaz de generar CO por oxidación de la superficie carbonosa. Este CO reduce la superficie del catalizador aumentando la cantidad de vacantes de oxígeno. Un efecto similar es producido por la deshidroxilación del catalizador que tiene lugar durante el proceso SCR. El NO también se adsorbe como nitritos lineales o puente en los átomos de oxígeno del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> octaédrico. Estos compuestos minoritarios compiten con NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O por los mismos sitios de adsorción por lo que apenas están presentes en la superficie del catalizador en condiciones SCR estacionarias. Los grupos nitrosilo pueden reaccionar con O<sub>2</sub> para dar lugar a NO<sub>2</sub> en fase gas. Este a su vez reacciona con los grupos hidroxilo (relacionados con el exceso de oxígeno) de la fase MnO tetraédrica dando lugar a nitratos, que en condiciones SCR provocan la progresiva desactivación de esta fase catalítica.
- El NH<sub>3</sub> se fisisorbe en los átomos de oxígeno del soporte carbonoso y de la fase activa. El NH<sub>3</sub> adsorbido por el soporte a 125°C constituye alrededor del 30% de la cantidad total adsorbida y es responsable de la formación de una cantidad poco significativa de NO al reaccionar con O<sub>2</sub>. El resto del NH<sub>3</sub> fisisorbido se corresponde con amoníaco débilmente adsorbido por enlaces de hidrógeno en los átomos de oxígeno de la fase octaédrica del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este proceso desplaza el agua previamente enlazada a estos átomos de oxígeno. En presencia de oxígeno, una pequeña parte del amoníaco fisisorbido en la fase activa se oxida a N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. El resto del amoníaco fisisorbido se convierte parcialmente en grupos oxiamina (-ONH<sub>2</sub>) por reacción con oxígeno estructural del óxido, siendo ésta la especie de NH<sub>3</sub> en la fase octaédrica del óxido de manganeso activa en la reacción SCR. Por otro

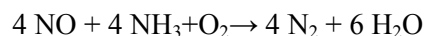
lado, el  $\text{NH}_3$  puede adsorberse en los grupos hidroxilo (exceso de oxígeno) de la fase tetraédrica como iones amonio, siendo esta la especie de  $\text{NH}_3$  de la fase tetraédrica activa en la reacción SCR.

- A  $125^\circ\text{C}$  la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de tipo ER, en el que el  $\text{NO}_2$  (o el  $\text{NO}$  menos reactivo) reacciona desde la fase gaseosa con las especies superficiales de  $\text{NH}_3$  activas. Dependiendo de las especies de  $\text{NH}_3$  involucradas en la reacción esta tiene lugar por dos mecanismos SCR diferentes:

**SCR por grupos oxiamina:** Este es un mecanismo estacionario. A  $125^\circ\text{C}$  comprende las siguientes etapas: i) adsorción de amoníaco en átomos de oxígeno, ii) formación de grupos oxiamina, iii) reacción SCR de los grupos oxiamina con  $\text{NO}$  gaseoso (en ausencia de oxígeno) o  $\text{NO}_2$  (tres veces más rápida que la reacción con  $\text{NO}$ ) formado por oxidación de nitrosilos por oxígeno en fase gas, iv) deshidroxilación de la fase octaédrica y v) oxidación superficial de las vacantes de oxígeno (reducción de nitrosilos a  $\text{N}_2$ ). El proceso global SCR se describe mediante la reacción:



**SCR por iones amonio:** A  $125^\circ\text{C}$  este mecanismo transcurre en estado pseudo estacionario. Inicialmente es responsable de ~60% de la reducción total de  $\text{NO}$  pero se desactiva progresivamente debido a la formación de nitratos que tiene lugar en los mismos grupos hidroxilo disponibles para la formación de grupos amonio. Comprende las siguientes etapas: i) formación de iones amonio en grupos hidroxilo (exceso de oxígeno) de la fase tetraédrica y ii) reacción SCR de los iones amonio con  $\text{NO}_2$  en fase gas formado mediante la oxidación de nitrosilos por parte del  $\text{O}_2$  en fase gas. El proceso SCR global es:



- A temperaturas más elevadas el mecanismo evoluciona hacia un mecanismo limitante en el que el  $\text{NO}$  reemplaza al  $\text{NO}_2$  como reactivo

principal para la reacción SCR, la reoxidación de la fase activa se lleva a cabo por O<sub>2</sub> en fase gas en lugar de NO/O<sub>2</sub> y la formación de nitratos no tiene lugar puesto que no existe NO<sub>2</sub> disponible.

## V.5 BIBLIOGRAFÍA

ALONSO, MJG; ÁLVAREZ, D; BORREGO, AG; MENÉNDEZ, R; MARBÁN, G, *Systematic effects of coal rank and type on the kinetics of coal pyrolysis*, Energy & Fuels, 15, 413-428, 2001

ANSTROM, M; TOPSØE, N-Y; DUMESIC, JA, *Density functional theory studies of mechanistic aspects of the SCR reaction on vanadium oxide catalysts* J. Catal., 213, 115-125, 2003

BALDI, M; FINOCCHIO, E; PISTARINO, CH; BUSCA, G, *Evaluation of the mechanism of the oxy-dehydrogenation of propane over manganese oxide*, Appl. Catal. A: General, 173, 61-74, 1998

BENTRUP, U; BRÜCKNER, A; RICHTER, M; FRICKE, R, *NO<sub>x</sub> adsorption on MnO<sub>2</sub>/NaY composite: an in situ FTIR and EPR study*, Appl. Catal. B Environ., 32, 229-241, 2001

BUSCA, G; LIETTI, L; RAMIS, G; BERTI, F, *Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review*, Appl. Catal. B. Environ. 18, 1-36, 1998

CAMPA, MC; PIETROGIACOMI, D; TUTI, S; FERRARIS, G; INDOVINA, V, *The selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with CH<sub>4</sub> on Mn-ZSM5: A comparison with Co-ZSM5 and Cu-ZSM5*, Appl. Catal. B: Environ., 18, 151-162, 1998

CHAN, EWL; LEE, DCH; NG, MK; WU, G; LEE, KYC; YU, L, *A Novel Layer-by-Layer Approach to Immobilization of Polymers and Nanoclusters*, J. Am. Chem. Soc., 124(41), 12238-12243, 2002

CHAN, EWL; Yu, L, *Chemoselective Immobilization of Gold Nanoparticles onto Self-Assembled Monolayers*, Langmuir, 18, 311-313, 2002

CHEN, L; HORIUCHI, T; MORI, T, *Catalytic reduction of NO by hydrocarbons over a mechanical mixture of spinel Ni–Ga oxide and manganese oxide*, Catal. Letters, 60, 237-241, 1999

CHUGHTAI, AR; ATTEYA, MMO; KIM, J; KONOWALCHUK, BK; SMITH, DM, *Adsorption and adsorbate interaction at soot particle surfaces*, Carbon, 36(11), 1573-1589, 1998

DESPRES, J; KOEBEL, M; KRÖCHER, O; ELSENER, M; WOKAUN, A, *Adsorption and desorption of NO and NO<sub>2</sub> on Cu-ZSM-5*, Microp. Mesop. Materials, 58, 175-183, 2003

DUMPELMANN, R; CANT, NW; TRIMM, DL, *The formation of isocyanic acid during the reaction of mixtures of NO, CO and H<sub>2</sub> over supported platinum catalysts*, Appl. Cat. B: Environ., 6, L291-L296, 1995

EFSTATHIOU, AM; VERYKIOS, XE, *Transient methods in heterogeneous catalysis: Experimental features and application to study mechanistic aspects of the CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> (OCM), NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> and NO/He reactions*, Appl. Catal. A: General, 151, 109-166, 1997

EGUCHI, K; KONDO, T; HAYASHI, T; ARAI, H, *Sorption of nitrogen oxides on MnO<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Appl. Cat. B: Environ., 16, 69-77, 1998

EGUCHI, K; WATABE, M; MACHIDA, M; ARAI, H, *Selective removal of NO by absorption in mixed oxide catalysts*, Catal. Today, 27(1-2), 297-305, 1996

ESSENHIGH, RH; MISRA, MK, *Autocorrelations of kinetic parameters in coal and char reactions* Energy and fuels, 4, 171-177, 1990

GARIN, F, *Mechanism of NO<sub>x</sub> decomposition* Appl. Catal. A. Gen, 222, 183-219, 2001

GRZYBEK, T; KLINIK, J; ROGOZ, M; PAPP, H, *Manganese supported catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia*. Part I. Characterization, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 2843-2850, 1998

- GRZYBEK, T; PASEL, J; PAPP, H, *Supported manganese catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia*, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 341-348, 1999
- HADJIIVANOV, KI, *Identification of neutral and charged  $N_xO_y$  species by IR spectroscopy*, Catal. Rev. – Sci. Eng., 42(1-2), 71-, 2000
- HUANG, SJ; WALTERS, AB; VANNICE, MA, *Adsorption and Decomposition of NO on Lanthanum Oxide*, J. Catal., 192, 29-47, 2000
- INOMATA, M; MIYAMOTO, A; MURAKAMI, Y, *Mechanism of the Reaction of NO and  $NH_3$  on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition*, J. Catal. 62, 140-148, 1980
- ISHII, M; NAKAHIRA, M; YAMANAKA, T, *Infrared absorption spectra and cation distributions in  $(Mn, Fe)_3O_4$*  Solid State Commun., 11, 209-212, 1972
- JANSSEN, FJJG; VAN DEN KERKHOF, FMG; BOSCH, H., ROSS, JJ, *Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia, and oxygen over vanadia catalysts. 1. The role of oxygen studied by way of isotopic transients under dilute conditions*, Phys. Chem., 91, 5921-5927, 1987 (1987a)
- JANSSEN, FJJG; VAN DEN KERKHOF, FMG; BOSCH, H; ROSS, JRH, *Mechanism of the reaction of nitric oxide, ammonia and oxygen over vanadia catalysts. 2. Isotopic transient studies with oxygen-18 and nitrogen-15*, J. Phys. Chem. 91, 6633-6638, 1987 (1987b)
- KANTCHEVA, M, *Identification, Stability and Reactivity of  $NO_x$  Species Adsorbed on Titania-Supported Manganese Catalysts*, J. Catal., 204, 479-494, 2001
- KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; DEKKER, NJJ; MOULIJN, JA, *Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO with  $NH_3$  over  $Mn_2O_3$ - $WO_3/\gamma$ - $Al_2O_3$* , Ind. Eng. Chem. Res. 32, 445-452, 1993
- KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; VAN DRIEL, M; ANDREINI, A; MOULIJN, JA; RAMIS, G; BUSCA, G, *Alumina supported Manganese Oxide Catalysts. II Surface characterization and Adsorption of Ammonia and Nitric Oxide*, J. Catal. 150, 105-116, 1994 (1994a)

KAPTEIJN, F; SINGOREDJO, L; ANDREINI, A; MOULIJN, JA, *Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Appl. Catal. B. Environ., 3, 173-189, 1994 (1994b)

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Kinetics of the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at low temperature*, Catal. Today, 50, 133-140, 1999

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I. Adsorption and desorption of the single reaction components*, J. Catal., 171, 208-218, 1997 (1997a)

KIJLSTRA, WS; BRANDS, DS; POELS, ED; BLIEK, A, *Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Reactivity of adsorbed NH<sub>3</sub> and NO complexes*, J. Catal., 171, 219-230, 1997 (1997b)

KIKUYAMA, S; MATSUKUMA, I; KIKUCHI, R; SASAKI, K; EGUCHI, E, *A role of components in Pt-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sorbent for removal of NO and NO<sub>2</sub>*, Appl. Cat. A: General, 226, 23-30, 2002

LARRUBIA, MA; RAMIS, G; BUSCA, G, *An FT-IR study of the adsorption and oxidation of N-containing compounds over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 30, 101-110, 2001

LEE, WH; REUCROFT, PJ, *Vapor adsorption on coal- and wood-based chemically activated carbons: (III) NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S adsorption in the low relative pressure range*, Carbon, 37(1), 21-26, 1999

LIU, S; OBUCHI, A; UCHISAWA, J; NANBA, T; KUSHIYAMA, S, *An exploratory study of diesel soot oxidation with NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on supported metal oxide catalysts*, Appl. Catal. B. Environ., 37, 309-319, 2002

LOBREE, LJ; HWANG, I-CH; REIMER, JA; BELL, AT, *An in situ infrared study of NO reduction by C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over Fe-ZSM-5* Catal. Letters, 63, 233-240, 1999

LONG, RQ; YANG, RT, *Characterization of Fe-ZSM-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia*, J. Catal., 194, 80-90, 2000



LONG, RQ; YANG, RT, *Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe-ZSM-5 Catalyst*, J. Catal., 207, 224-231, 2002 (2002a)

LONG, RQ; YANG, RT, *Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe<sup>3+</sup>-Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study*, J. Catal., 207, 274-285, 2002 (2002b)

MALTHA, AM; FAVREM TLH; KIST, HF; ZUUR, AP; PONEC, V, *Manganese Oxides as Catalysts for the Selective Reduction of Nitrobenzene to Nitrosobenzene*, J. Catal., 149, 364-374, 1994

MARANGOZIS, J, *Comparison and Analysis of Intrinsic Kinetics and Effectiveness Factors for the Catalytic Reduction of NO with Ammonia in the presence of Oxygen*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 987-994, 1992

MARBÁN, G; ANTUÑA, R; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Activated Carbon Fiber Composite-supported Metal Oxides*, Appl. Catal. B, 41, 323-338, 2003

MARBÁN, G; CUESTA, A, *On the cause of deviation of Arrhenius parameters from the isokinetic trend of carbon gasification reactions*, Energy & Fuels, 15, 764-766, 2001

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects based Activated Carbon Fiber Composite-supported Manganese Oxides, Part I: Effect of the Pre-conditioning of the carbonaceous support*, Appl. Catal. B. Environ. 34 (1) 43-53, 2001 (2001a)

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects based Activated Carbon Fiber Composite-supported Manganese Oxides, Part II: Effect Procedures for Impregnation and Active Phase formation*, Appl. Catal. B. Environ. 34 (1) 55-71, 2001 (2001b)

MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Kinetics of the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> Over Activated Carbon Fiber Composite-Supported Iron Oxides*, Catalysis Letters, 84(1), 13-19, 2002

MARBÁN, G; FUERTES, AB; NEVSKAIA, DM, *Dry formation of low-density Nomex<sup>TM</sup> rejects-based Activated Carbon Fiber Composites*, Carbon 38, 2167-2170, 2000

MARQUEZ-ALVAREZ, C, MCDOUGALL, GS, GUERRERO-RUIZ, A, RODRIGUEZ-RAMOS, I, *Study of the surface species formed from the interaction of NO and CO with copper ions in ZSM-5 and Y zeolites*, Appl. Surf. Sci., 78, 477-484, 1994

MATSUKUMA, I; KIKUYAMA, S; KIKUCHI, R; SASAKI, K; EGUCHI, K, *Development of zirconia-based oxide sorbents for removal of NO and NO<sub>2</sub>*, Appl. Catal. B: Environ., 37, 107-115, 2002

MATYSHAK, VA; KRYLOV, OV, *In situ IR spectroscopy of intermediates in heterogeneous oxidative catalysis*, Catal. Today, 25, 1-87, 1995

MIURA, K; NAKAGAWA, H; KITaura, R; SATOH, T, *Low-temperature conversion of NO to N<sub>2</sub> by use of a novel Ni loaded porous carbon*, Chem. Eng. Sci., 56, 1623-1629, 2001

MROWEC, S, *Defects and Diffusion in Solids. An Introduction*, Materials Science Monographs, vol. 5, p. 75, Ed. by C. Laird, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1980

MUÑIZ, J; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide-based fibres*, Appl. Catal. B. Environ., 23, 25-35, 1999

MURAOKA, Y; GRENIER, JC; PETIT, S; POUCHARD, M, *Preparation of hexagonal MoO<sub>3</sub> by "Chimie Douce" reaction with NO<sub>2</sub>*, Solid State Sciences, 1 (2-3), 133-148, 1999

ODENBRAND, CUI; LUNDIN, ST; ANDERSSON, LAH, *Catalytic reduction of nitrogen oxides I. The reduction of NO*, Appl. Catal. 18, 335-352, 1985

OZKAN, US; CAI, Y; KUMTHEKAR, MW, J, *Investigation of the Mechanism of Ammonia Oxidation and Oxygen Exchange over Vanadia Catalysts Using N-15 and O-18 Tracer Studies*, Catal., 149, 375-389, 1994 (1994a)

OZKAN, US; CAI, Y; KUMTHEKAR, MW, *Investigation of the Reaction Pathways in Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts: Isotopic Labeling Studies Using <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>15</sup>NO, and <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O*, J. Catal., 149, 390-403, 1994 (1994b)

PRALIAUD, H; SALAS-PEREGRIN, MA; PRIMET, M, *Nitric oxide reduction over carbon-supported palladium catalysts*, Appl. Catal. B: Environ., 8, 79-100, 1996

PUENTE, G DE LA; MARBÁN, G; FUENTE, E; PIS, JJ, *Modelling of volatile product evolution in coal pyrolysis. The role of aerial oxidation*, J. Anal. Appl. Pyrol., 44, 205-218, 2001

RAMIS, G; BUSCA, G; BREGANI, F; FORZATTI, P, *Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen oxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction*, Appl. Catal., 64, 259- 278, 1990

ROBB, GM; ZHANG, W; SMIRNIOTIS, PG, *Acidity of dealuminated  $\beta$ -zeolites via coupled NH<sub>3</sub>-stepwise temperature programmed desorption (STPD) and FT-IR spectroscopy* Microp. Mesop. Materials, 20, 307-316, 1998

SHIVER, DF; ATKINS, PW, Inorganic Chemistry 3.0,  
<http://www.chem.ox.ac.uk/InorganicChemistry3/Mn/molecules/mn3o41.mol>

SINGOREDJO, L, *Low Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of nitric oxide with ammonia*, Tesis Doctoral, Universidad de Amsterdam, 1992

SPASSOVA, I; KHRISTOVA, M; PANAYOTOV, D; MEHANDJIEV, D; *Coprecipitated CuO-MnO<sub>x</sub> Catalysts for Low-Temperature CO-NO and CO-NO-O<sub>2</sub> Reactions*, J. Catal., 185, 43-57, 1999

SRNAK, TZ; DUMESIC, JA; CLAUSEN, BS; TÖRNQVIST, E; TOPSØE, NY, *Temperature-programmed desorption/reaction and in situ spectroscopic studies of vanadia/titania for catalytic reduction of nitric oxide*, J. Catal., 135, 246-262, 1992

SZYMAŃSKI, GS; KARPIŃSKI, Z; BINIAK, S; ŚWIĄTKOWSKI, A, *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the*

*chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*, Carbon, 40, 2627-2639, 2000

TAKAGI, M; KAWAI, T; SOMA, M; ONISHI, T; TAMARU, K, *The mechanism of the reaction between NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the presence of oxygen*, J Catal. 50, 441-446, 1977

TUFANO, V; TURCO, M, *Kinetic modelling of nitric oxide reduction over a high-surface area V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst*, Appl. Catal. B. Environ., 2, 9-26, 1993

UEDA, A; HARUTA, M, *Reduction of nitrogen monoxide with propene over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed mechanically with Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B. Environ., 18, 115-121, 1998

VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*, Microp. Mesop. Mat. 43, 113-126, 2001, (2001a)

VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Carbon-Ceramic Cellular Monolith-supported Manganese Oxides*, Catalysis Today 69, 259-264, 2001 (2001b)

VENKOV, T; HADJIIVANOV, K; MILUSHEV, A; KLISSURSKI, D, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Nature and Reactivity of NO<sub>x</sub> Compounds Formed after Coadsorption of NO and O<sub>2</sub> on Cu/ZrO<sub>2</sub>*, Langmuir, 19, 3323-3332, 2003

WEIMIN, W; YONGNIAN, Y; JIAYU, Z, *Selective reduction of nitrobenzene to nitrosobenzene over different kinds of trimanganese tetroxide catalysts*, Appl. Catal. A. General, 133, 81-93, 1995

XIE, F; PHILLIPS, J; SILVA, IF; PALMA, MC; MENÉNDEZ, JA, *Microcalorimetric study of acid sites on ammonia- and acid-pretreated activated carbon*, Carbon, 38, 691-700, 2000

YAMASHITA, T; VANNICE, A, *NO decomposition over Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, J. Catal., 163, 158-163, 1996

YAO, HC; SHELEF, M, *The surface interaction of O<sub>2</sub> and NO with manganous oxide*, J. Catal., 32, 377-, 1973

YONGNIAN, Y; RUILI, H; LIN, C; JIAYU, Z, *Redox behavior of trimanganese tetroxide catalysts*, Appl. Catal. A. Gen., 101, 233-252, 1993

## **VI. ADSORCIÓN DE N-BUTANO EN MATERIALES MONOLÍTICOS CERÁMICO-CARBONO ACTIVADOS**

### **VI.1 INTRODUCCIÓN**

Los compuestos orgánicos volátiles, comúnmente denominados por sus siglas en inglés, VOCs, son sustancias orgánicas que se caracterizan por presentar una presión de vapor elevada a temperatura ambiente y un bajo punto de ebullición (HUNTER y OYAMA, 2000). En la atmósfera, y debido a la presencia de luz solar, los VOCs pueden reaccionar con los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) para formar ozono. Si bien la presencia de  $\text{O}_3$  en la estratosfera protege la superficie terrestre de la radiación ultravioleta, su presencia en la troposfera favorece la formación de la lluvia ácida y contribuye al efecto invernadero, además de provocar problemas respiratorios.

Existen diferentes tecnologías para la eliminación de VOCs. Las más utilizadas son la adsorción con carbón activo, incineración térmica o catalítica y biofiltración, así como diversas combinaciones entre estos métodos. La principal ventaja de los procesos de adsorción frente a los procesos de incineración reside en su efectividad para eliminar los VOCs en un amplio rango de concentraciones. A bajas concentraciones (<1%) los procesos de adsorción presentan una importante ventaja frente a la incineración, que es solo económicamente viable para corrientes con altas concentraciones de VOCs (DERBYSHIRE y col., 2001). Los principales focos de VOCs en bajas concentraciones son lugares de trabajo en los que se utilizan pinturas, barnices, disolventes, etc. Debido a que el proceso de adsorción únicamente separa el contaminante de la corriente gaseosa, dicho proceso debe utilizarse de forma conjunta con otra operación para recuperar o destruir el VOC. El adsorbente más empleado para la separación de VOCs diluidos es el carbón activo.

El carbón activo en forma granular ha sido utilizado como adsorbente para la eliminación y recuperación de solventes orgánicos, debido a su bajo coste y a que es relativamente insensible a la presencia de vapor de agua a humedades relativas inferiores al 50% (ZERBONIA y col., 1995). A pesar de esta extensa utilización, existen una serie de problemas asociados a la utilización de lechos de carbón granular tales como la caída de presión que producen en el sistema, atrición, creación de canales preferentes de paso del gas, etc. Estos inconvenientes pueden evitarse si se utilizan en su lugar materiales altamente permeables como son los monolitos celulares cerámico-carbono. Como se comentó anteriormente (Capítulo I) este tipo de configuración provoca una baja caída de presión en el sistema y los materiales son más resistentes a la atrición. Por otro lado los monolitos pueden utilizarse tanto en posición vertical como en horizontal, así como en sistemas móviles, sin que se modifique su forma, como ocurre en los lechos de partículas de carbono. Además son más fácilmente intercambiables.

El método de activación utilizado en este trabajo para la preparación de los materiales monolíticos cerámico-carbono activados permite desarrollar una porosidad estrecha en el rango de los microporos (<2 nm). Estos microporos son los responsables de la adsorción a bajas concentraciones de VOCs debido al solapamiento de los potenciales de adsorción correspondientes a las paredes de los poros (FOSTER y col., 1992; DERBYSHIRE y col., 2001; CENTENO y col., 2003; FUERTES y col., 2003). Este hecho hace que este tipo de materiales sea *a priori* ideal para las aplicaciones de adsorción a muy bajas concentraciones.

En la literatura existen algunos estudios sobre la utilización de materiales monolíticos de tipo celular para la adsorción de contaminantes de corrientes gaseosas, tanto de tipo compuesto cerámico-carbono (GADKAREE, 1998a) como fabricados únicamente con carbón activo (YATES y col., 2000). La mayor parte de estos estudios han sido llevados a cabo por investigadores de Corning Inc. (GADKAREE y col., 1996, 1998a, 1998b, 2001; DELISO y col., 1994, 1997), los cuales han desarrollado diversos procedimientos de preparación de monolitos cerámico-carbono, tanto integrales como recubiertos. Estos autores utilizan n-butano como molécula modelo de la

adsorción de VOCs y obtienen capacidades del orden de 136 mg n-butano/g carbono (DELISO y col., 1997), cantidades similares a las obtenidas en los ensayos preliminares reseñados en el Capítulo I de esta Tesis. De los resultados de estos autores parece deducirse que existe una falta de homogeneidad en el desarrollo textural de sus materiales. Además, estos estudios no contemplan el efecto de las distintas variables que afectan al proceso de adsorción en condiciones dinámicas, tales como la densidad de celdas del monolito, o la longitud del lecho. En este sentido resulta de especial interés desarrollar un modelo cinético que permita predecir el efecto de dichas variables en el comportamiento de los monolitos cerámico-carbono en la adsorción dinámica de compuestos volátiles a bajas concentraciones.

Los materiales monolíticos celulares son ampliamente utilizados para combustión de varios contaminantes en corrientes de gases de escape (CO e hidrocarburos, WILLIAMS, 2001; CYBULSKI y MOULIJN, 1994) así como en procesos de combustión catalítica de VOCs (SUNGKONO y col., 1997; SCHNEIDER y col., 1999). Para estas aplicaciones se han desarrollado algunos modelos cinéticos que fueron posteriormente extendidos a otros procesos distintos de la combustión, tras modificar convenientemente la ecuación cinética. Algunos de estos modelos se recogen en la revisión realizada por CYBULSKI y MOULIJN (1994). Asimismo, también se han desarrollado modelos para simular la adsorción transitoria en lechos de carbono (LINDERS y col. 1999, 2001, 2003).

En relación con lo expuesto anteriormente los *objetivos* de este trabajo son:

- a) Analizar el comportamiento los materiales cerámico-carbono activados durante la adsorción dinámica de n-butano en bajas concentraciones.
- b) Estudiar el efecto que las distintas configuraciones de monolitos cerámico-carbono activados tienen en la adsorción dinámica de n-butano en bajas concentraciones (efecto de la densidad de celdas, longitud total del sistema de adsorción, etc.)



- c) Desarrollar un modelo cinético que permita comprender y predecir el comportamiento de los monolitos cerámico-carbono en la adsorción dinámica de compuestos orgánicos volátiles a bajas concentraciones.

## VI.2 PARTE EXPERIMENTAL

### VI.2.1 Preparación y caracterización de los monolitos activados

Los monolitos cerámico-carbono activados utilizados se prepararon según el procedimiento descrito en el Capítulo I de esta Tesis y en VALDÉS-SOLÍS y col. (2001), utilizando como precursor polimérico una resina fenólica de tipo Novolac. Las etapas principales son: i) impregnación del monolito en resina fenólica líquida; ii) eliminación del exceso de disolución mediante rotación (5000 rpm); iii) curado en aire (150°C, 1h); iv) carbonización en atmósfera inerte (700°C, N<sub>2</sub> 1h); v) repetición de las etapas i-iv para conseguir un contenido en carbono de aproximadamente el 14%; y vi) activación con vapor de agua (700°C, 25% humedad) hasta el grado de activación deseado. Se han utilizado materiales cerámicos de partida (Celcor<sup>®</sup>, Corning Inc.) con dos configuraciones distintas: piezas de sección cuadrada de 20 mm de lado y 25 mm de alto (400 cpsi), y piezas de sección circular, de 43 mm de diámetro. En este último caso se emplearon cuatro densidades de celda distintas y monolitos de tres longitudes distintas según se muestra en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1 Monolitos cerámicos disponibles para su recubrimiento con carbono (Diámetro: 43 mm, cpsi: celdas/in<sup>2</sup>)

Longitud, cm	Densidad de celda, cpsi			
	200	400	600	900
5.0	X	X	-	-
2.5	-	X	X	-
1.0	-	-	X	X

La caracterización textural de los monolitos cerámico-carbono activados se llevó a cabo mediante la adsorción de CO<sub>2</sub> a 20°C. Estos experimentos se realizaron en una termobalanza (C.I. Electronics Ltd.). Los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> fueron analizados mediante la ecuación de

Dubinin-Raduskevich (DUBININ, 1966). El volumen de microporos resultante de dicho análisis para los materiales cerámico-carbono activados un 30% fue de  $0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### ***VI.2.2 Obtención de las curvas de ruptura***

Para la obtención de las curvas de ruptura se llevaron a cabo dos tipos de experimentos en función del tipo de monolito empleado. En todos los experimentos se utilizó n-butano como molécula tipo de VOC. Los experimentos con los monolitos de sección cuadrada se llevaron a cabo a  $30^\circ\text{C}$ , utilizando una cámara de adsorción cuadrada sumergida en un baño termostatzado, con entrada de gases por la parte inferior de la cámara. La cuantificación del n-butano en la corriente gaseosa se efectuó mediante espectroscopía de masas (Omnistar 3000, Balzers). En estos experimentos, la concentración de la mezcla gaseosa (n-butano en He) varió entre 1000 y 2000 ppm, y el flujo de gases se fijó en  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Una vez saturado el lecho, la cámara de adsorción se retiró del baño termostatzado y se introdujo en un horno vertical calentado eléctricamente para desorber el n-butano. En el caso de los experimentos llevados a cabo sobre monolitos de sección circular, dichos experimentos se realizaron a temperatura ambiente y el análisis de n-butano se efectuó mediante cromatografía de gases. El flujo de gas (n-butano+aire) se fijó en  $3000 \text{ cm}^3/\text{min}$  y la concentración de n-butano (en aire) en 3000-3100 ppm, estando situada la entrada de gases por la parte superior del sistema. Las condiciones de obtención de las curvas de ruptura en ambos casos se resumen en la Tabla VI.2.

Con cada configuración (densidad de celda y tamaño de piezas) se llevaron a cabo experimentos para 5, 10 y 15 cm de longitud total. La columna de adsorción se describe mediante la triada de parámetros: densidad de celda-longitud de las piezas-longitud total. Así, 400 cpsi-2.5cm-5cm hace referencia a una columna con monolitos de 400 cpsi, piezas de 2.5 cm y una longitud total de 5 cm. Los experimentos se llevaron a cabo con los monolitos apilados sin dejar espacios vacíos entre ellos. Las piezas se ordenaron aleatoriamente.

Tabla VI.2 Condiciones de operación para la obtención de curvas de ruptura de monolitos cerámico-carbono activados

<i>Parámetro</i>	<i>R. cilíndrico</i>	<i>R. cuadrado</i>
Gas portador	Aire	Helio
Temperatura, °C	Ambiente	30
Flujo volumétrico, cm <sup>3</sup> /min	1500-3000	300
Sección, cm <sup>2</sup>	14.5	4.0
Velocidad superficial, cm/s	1.72-3.44	1.25
Velocidad espacial, 1/s <sup>a</sup>	0.115-0.344	0.125-0.5
Longitud de columna, cm	5-15	2.5-10
Flujo volumétrico por masa de carbono, cm <sup>3</sup> /(g s)	2.56-7.75	3.17-12.5

<sup>a</sup> La velocidad espacial se define como el flujo volumétrico por unidad de volumen de monolito

También se llevaron a cabo algunos experimentos en los que se incluyó un espacio vacío entre los monolitos. Estos experimentos fueron realizados con piezas de 5 cm, variando el espacio entre las piezas entre 0 y 2 cm (longitud total de la columna de adsorción: 15-19 cm).

### **VI.2.3 Experimentos con lechos granulares de carbón activo**

Con fines comparativos se llevaron a cabo experimentos de adsorción con lechos formados por partículas de carbón activo en condiciones similares a las descritas para los monolitos. En estos experimentos se utilizó un carbón activo comercial (Norit R1), en forma de cilindros extrudidos (diámetro: 0.94 mm, longitud: 2.63 mm). Este carbón activo fue seleccionado como carbón representativo al ser normalmente utilizado en columnas industriales de adsorción y en máscaras antigás. El volumen de microporos del carbón activo Norit R1, obtenido mediante adsorción de CO<sub>2</sub>, fue de 0.64 cm<sup>3</sup>/g.

Los experimentos con carbón activo fueron llevados a cabo en una cámara de adsorción cilíndrica de 50 mm de diámetro interno. Estos experimentos se efectuaron manteniendo constante el flujo volumétrico de gases por unidad de masa de carbono así como la velocidad superficial en el sistema.

## VI.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE ADSORCIÓN

### VI.3.1 Adsorción en el equilibrio. Isotermas de adsorción

El proceso de preparación del monolito cerámico-carbono, descrito detalladamente en el Capítulo I, incluye una etapa de activación con vapor de agua a 700°C. La selección del grado óptimo de activación para la adsorción de VOCs en bajas concentraciones se realizó a partir del análisis de las isotermas de adsorción de n-butano sobre materiales cerámico-carbono con grados de activación entre el 20 y el 40% (400 cpsi), mostradas en la Figura VI.1 (símbolos vacíos) comparadas con los de dos carbones activos comerciales (símbolos rellenos).

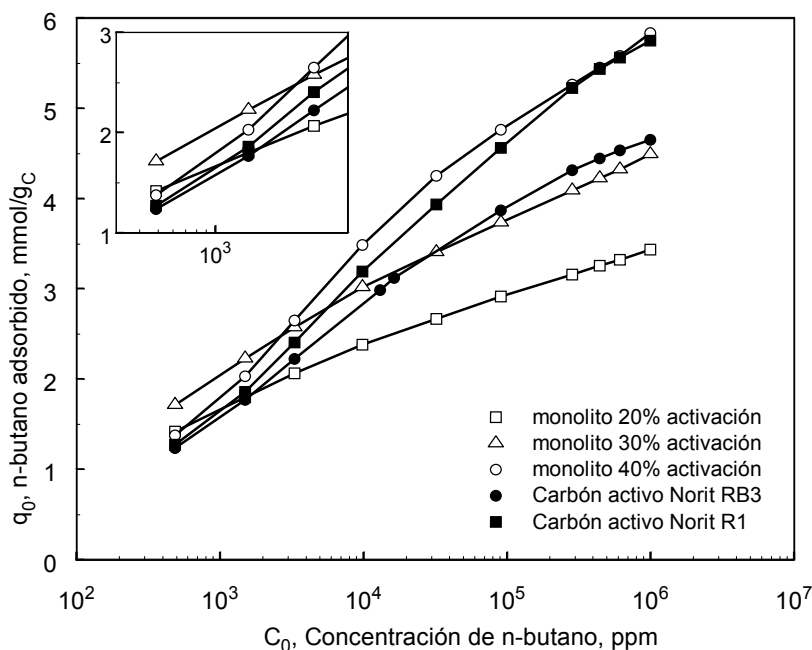


Figura VI.1 Comparación entre las isotermas de adsorción de n-butano de monolitos con diferentes grados de activación (400 cpsi) y de dos carbones activos comerciales microporosos (Norit R1 y Norit RB3) ( $T=30^\circ\text{C}$ )

En esta figura se observa que hasta concentraciones de 3000 ppm la mayor capacidad se obtiene para materiales con un grado de activación del 30%. En estos materiales la capacidad de adsorción de gases a bajas

concentraciones viene determinada principalmente por el tamaño de los microporos (FUERTES y col., 2002; CENTENO y col., 2003) debido a las interacciones de las fuerzas atractivas de las paredes de los poros (DERBYSHIRE y col. 2001). Como se comentó en el Capítulo II de esta Tesis, el proceso de activación produce un desarrollo significativo de la microporosidad obteniéndose un valor máximo del volumen de microporos estrechos para grados de activación comprendidos entre 20 y 35%. Para grados de activación  $\geq 35\%$  se produce una disminución del volumen de microporos estrechos originándose un aumento del volumen de microporos asociado a poros de tamaño superior a  $7\text{\AA}$ . Por otro lado, la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  del Norit R1 (no incluida por brevedad) muestra que este carbón activo tiene una cierta proporción de mesoporos que hace que a altas concentraciones de n-butano la adsorción sea superior.

### ***VI.3.2 Adsorción en condiciones dinámicas. Curvas de ruptura***

#### *VI.3.2.1 Experimentos preliminares*

Previamente a la realización de los experimentos dinámicos de adsorción sobre los monolitos cerámico-carbono se llevaron a cabo experimentos con monolitos no impregnados (200 y 400 cpsi) así como experimentos con la cámara de adsorción vacía en idénticas condiciones de concentración y flujo, con el fin de analizar su influencia relativa sobre la cinética de adsorción. Estos experimentos, representados en la Figura VI.2, muestran que en un minuto la concentración de salida alcanza el  $\sim 99\%$  del valor de la concentración de entrada, tanto con la cámara vacía como rellena de monolitos sin impregnar. Los resultados indican que la adsorción por parte del soporte sin impregnar es nula y el tiempo de retardo despreciable.

Debido a la existencia de pequeñas variaciones en el flujo volumétrico y en la concentración de n-butano entre los distintos experimentos, y para facilitar posteriormente la comparación de experimentos con distinta cantidad de carbono, es conveniente que las curvas de ruptura se representen mediante el uso del tiempo adimensional  $\tau$ :

$$\tau = \frac{FC_0}{q_0 w_c} t \quad [1]$$

en el que  $F$  es el flujo total de gases a través del monolito ( $\text{m}^3/\text{min}$ ),  $C_0$  la concentración de n-butano en la entrada ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $w_c$  la masa de carbono en el monolito ( $\text{g}$ ),  $q_0$  es la cantidad de n-butano adsorbido en el equilibrio por gramo de carbono ( $\text{mol}/\text{g}$ ) y  $t$  el tiempo ( $\text{min}$ ).

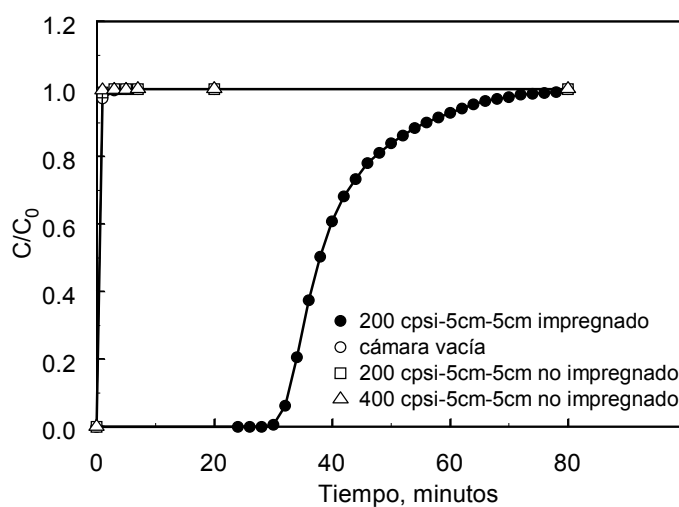


Figura VI.2 Curvas de ruptura para i) cámara vacía; ii) cámara rellena de monolitos sin impregnar (200 y 400 cpsi) y iii) cámara rellena de monolitos impregnados

El sistema de adsorción utilizado para la obtención de las curvas de ruptura con monolitos cilíndricos fue diseñado (longitud de la zona de entrada) de forma que se asegurara una distribución del gas uniforme sobre toda la sección del monolito (BAAK, 2002). Para comprobar si la distribución de flujo sobre la sección transversal del monolito era adecuada se introdujo en la zona hueca de entrada un lecho formado por fibras de vidrio aleatoriamente ordenadas y se compararon las curvas de ruptura obtenidas utilizando ambas configuraciones. Esta comparación se presenta en la Figura VI.3. Se observa que ambas curvas son casi idénticas y por tanto la distribución del flujo de gas en la parte superior del monolito es similar en ambos casos.

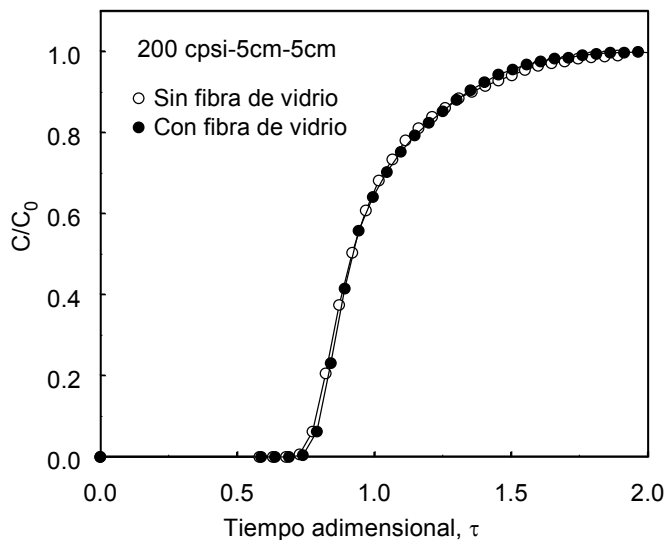


Figura VI.3 Comparación entre las curvas de ruptura de los experimentos llevados a cabo con fibra de vidrio en la parte superior del sistema y sin ella

#### VI.3.2.2 Efecto de la longitud total de la columna de adsorción y de la densidad de celdas de los monolitos sobre las curvas de ruptura

La longitud del sistema de adsorción determina la forma de la curva de ruptura puesto que se requiere una longitud mínima para que el perfil de adsorción se desarrolle completamente. En este apartado se pretende determinar la longitud mínima para que el perfil de adsorción se desarrolle totalmente y la influencia sobre el perfil de concentración de la densidad de celdas de los monolitos cerámico-carbono.

En la Figura VI.4a se representan las curvas de ruptura obtenidas para los experimentos realizados con monolitos de 200 cpsi. Estas curvas se representan en función del tiempo y, como era de esperar, el aumento de la longitud del monolito, que conlleva un aumento de la cantidad de carbono, produce un desplazamiento de la curva de ruptura hacia tiempos mayores. Para comparar estos resultados resulta mucho más ilustrativa la Figura VI.4b, en la que las curvas se representan en unidades adimensionales.

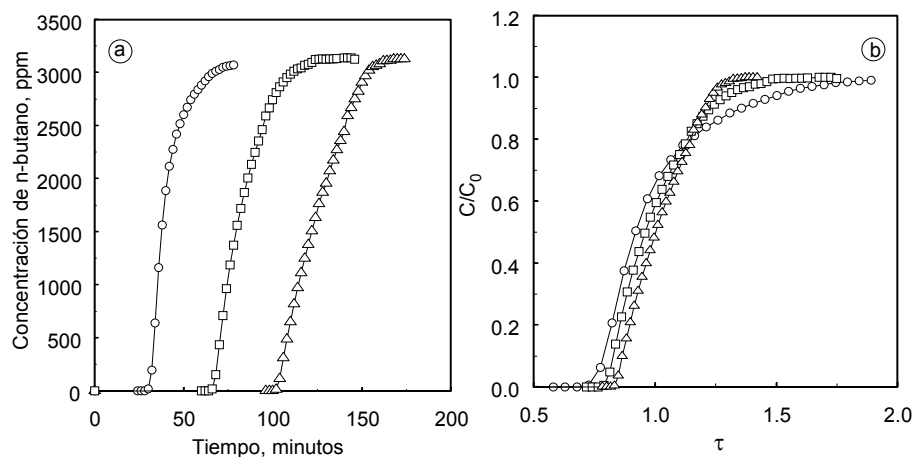


Figura VI.4 Comparación entre las curvas de ruptura obtenidas sobre lechos de distinta longitud formados por monolitos de 200 cpsi (200 cpsi-5cm-xcm) (O: 200cpsi-5cm-5cm; □: 200cpsi-5cm-10cm; Δ: 200cpsi-5cm-15cm)

Comparando estas figuras se observa una tendencia diferente en ambas. Si bien en términos absolutos (Fig. VI.4a) el aumento de la longitud produce un ensanchamiento de la curva, en términos adimensionales (Fig. VI.4b) la curva se vuelve más pendiente al aumentar la longitud. Si definimos la capacidad de adsorción efectiva como la proporción de n-butano adsorbida antes de que comience a detectarse una cantidad determinada de butano (valores en Tabla VI.3) se observa que, en el caso de los monolitos de 200 cpsi (figura VI.4), la capacidad de adsorción efectiva aumenta con la longitud total del sistema de adsorción.

Las curvas de ruptura obtenidas con monolitos de otras densidades de celda muestran tendencias similares, si bien se observa que al aumentar la densidad de celdas las curvas adimensionales tienden a superponerse, hecho que ya se aprecia al comparar las curvas adimensionales correspondientes a las experiencias realizadas con monolitos de 200 cpsi (Fig. VI.4b) con las obtenidas con monolitos de 400 cpsi (Fig. VI.5, el resto de las gráficas no se muestra por brevedad).



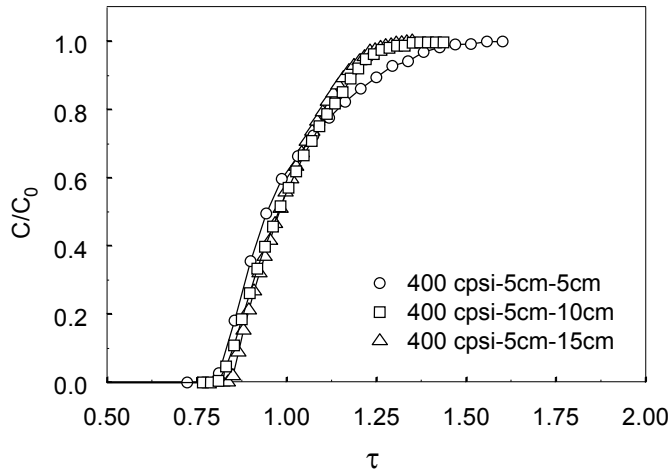


Figura VI.5 Comparación entre las curvas de ruptura adimensionales obtenidas sobre lechos de distinta longitud formados por monolitos de 400 cpsi (400 cpsi-5cm-xcm)

En la Tabla VI.3 se muestran los valores de la capacidad total de adsorción ( $q_0$ ) y la eficacia de adsorción dinámica ( $q_5/q_0$ ), obtenidos a partir de las curvas de ruptura experimentales, en la que  $q_5$  se define como la cantidad de n-butano adsorbida cuando la concentración de salida es igual al 5% de la concentración de entrada. En condiciones ideales  $q_5/q_0=1$ .

Tabla VI.3 Capacidad de adsorción ( $q_0$ , mol n-butano/g carbono) y eficacia de adsorción dinámica ( $q_5/q_0$ ) de distintas configuraciones de monolitos cerámico-carbono activados ( $C_0=3100$  ppm)

Densidad de celdas, cpsi	Longitud de piezas, cm	Longitud total, cm					
		$q_0 \times 10^3$			$q_5/q_0$		
		5	10	15	5	10	15
200	5	4.71	4.87	4.94	0.763	0.814	0.838
400	5	5.14	5.11	5.23	0.817	0.831	0.857
400	2.5	5.27	5.27	5.42	0.845	0.850	0.882
600	2.5	5.08	5.24	5.47	0.832	0.917	0.891
600	1	5.28	5.14	5.28	0.826	0.896	0.884
900	1	5.25	5.24	5.35	0.862	0.889	0.894

En esta tabla se observa la similitud de valores  $q_5/q_0$  entre las series de 10 y 15 cm para las densidades de celdas más altas, obteniéndose valores

de eficacia de adsorción dinámica aproximadamente constantes en torno a 0.90. Como era de esperar el valor de la capacidad de equilibrio  $q_0$  es prácticamente independiente del tipo de configuración, obteniéndose para todos los experimentos ( $C_0=3100$  ppm) un valor medio de  $5.18 \pm 0.19$  mmol n-butano/g carbono.

El aumento de la eficacia de adsorción con la longitud del lecho hasta un valor aproximadamente constante se debe a que existe una longitud mínima por debajo de la cual no se produce un desarrollo completo del perfil de adsorción. Este comportamiento es típico de los sistemas en los que la isoterma de equilibrio es favorable (RUTHVEN, 1984). La forma del perfil de concentración se ve modificada por factores cinéticos, existiendo tres casos generales en función del tipo de isoterma: lineal, convexa (favorable) o cóncava (desfavorable). Estas tres configuraciones típicas se representan en la Figura VI.6 en términos de las variables reducidas  $q_0/q_{sat}$  y  $C_0/C_{sat}$  donde  $C_0$  se refiere a la concentración del adsorbato en la fase fluida,  $q_0$  a la concentración en la superficie del adsorbato en equilibrio con el gas a concentración  $C_0$ , y  $q_{sat}$  el valor máximo de  $q_0$  (en equilibrio con el gas a  $C_{sat}$ ) (RUTHVEN 1984).

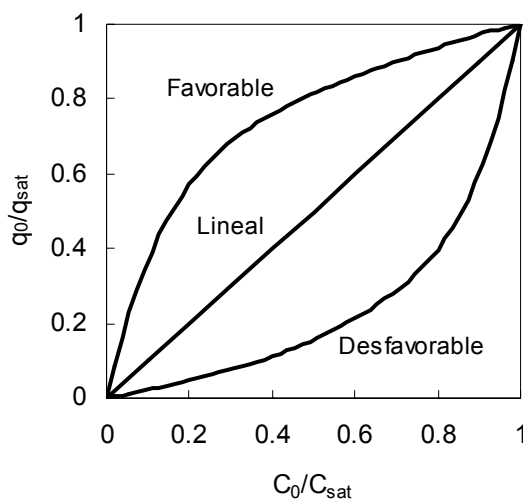


Figura VI.6 Diagrama de equilibrio mostrando las diferencias entre sistemas favorables, desfavorables y lineales

Los casos representados en la Figura VI.6 se corresponden con:

$$\text{Favorable: } \frac{q_0}{q_{\text{sat}}} > \frac{C_0}{C_{\text{sat}}}$$

$$\text{Lineal: } \frac{q_0}{q_{\text{sat}}} = \frac{C_0}{C_{\text{sat}}}$$

$$\text{Desfavorable: } \frac{q_0}{q_{\text{sat}}} < \frac{C_0}{C_{\text{sat}}}$$

Para sistemas en los que la isoterma es lineal o desfavorable, la zona de transferencia de materia se ensancha continuamente mientras el frente de adsorción avanza por el sistema de adsorción. Este comportamiento se denomina normalmente como dispersivo o patrón proporcional puesto que la anchura de la zona de transferencia es proporcional a la longitud del lecho de adsorción. Sin embargo, cuando la isoterma es favorable se observa un comportamiento distinto. En la región inicial el frente de adsorción aumenta pero después de una cierta distancia alcanza un patrón constante que progresa en la columna sin cambios.

Las isotermas de adsorción de los monolitos cerámico-carbono tienen un perfil claramente favorable, lo cual explica el hecho de que el frente de adsorción se estabilice a partir de una longitud de columna determinada.

Para comparar las curvas de ruptura obtenidas con las distintas configuraciones (densidad de celdas, longitud de las piezas y longitud total) resulta conveniente definir un parámetro que de una idea de la anchura del perfil en la curva de ruptura (frente de adsorción). En nuestro caso se utilizará un valor  $\alpha$  definido como:

$$\alpha = \left( \frac{FC_0}{q_0 w_c} \right) (t_{0.95} - t_{0.05}) \quad [2]$$

donde  $t_{0.95}$  y  $t_{0.05}$  son los tiempos para los cuales  $C/C_0=0.95$  y  $C/C_0=0.05$  respectivamente.

Tal y como se define el parámetro  $\alpha$ , para un perfil plano ideal se cumple  $\alpha = 0$ , por lo que cuanto menor sea el valor de  $\alpha$  el comportamiento será más cercano al ideal (perfil vertical). En la Figura VI.7 se representa la variación de  $\alpha$  con la longitud total del sistema para las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente. En el caso de los monolitos de 400 y 600 cpsi los valores representados en dicha figura son valores medios de dos series con distinta longitud de las piezas monolíticas que componen la columna de adsorción. En dicha figura se observa que el aumento de la longitud del lecho produce una disminución del valor de  $\alpha$  o lo que es lo mismo, que el perfil de la curva de ruptura es más pronunciado, como se observaba en las Figuras VI.4b y VI.5. En el caso de 200 cpsi,  $\alpha$  disminuye continuamente con la longitud, mientras que para configuraciones con densidades de celda mayores se observa que los valores de  $\alpha$  alcanzan un valor aproximadamente constante para longitudes por encima de 10 cm. Este hecho indica que en estas condiciones ya se ha desarrollado completamente el perfil de adsorción.

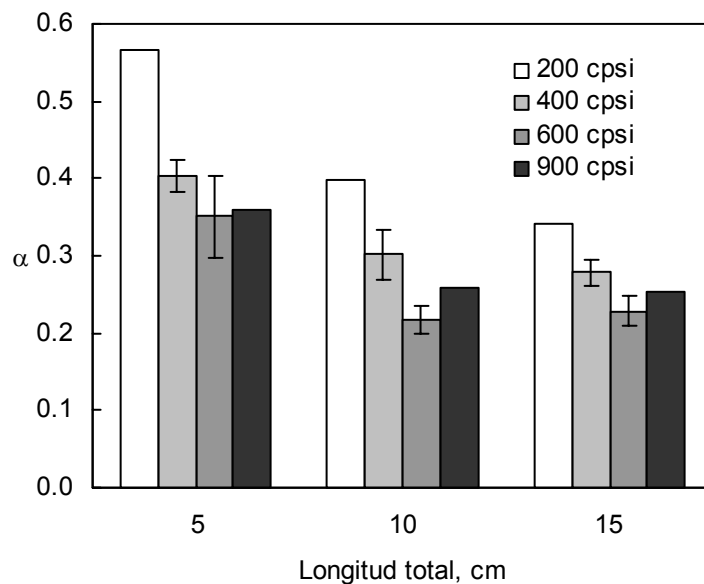


Figura VI.7 Representación del parámetro  $\alpha$  frente a la longitud total del sistema monolítico para las curvas de ruptura experimentales

Con el objetivo de estudiar el efecto del apilamiento se llevaron a cabo experimentos con monolitos de diferente longitud de piezas manteniendo la longitud total. Los resultados obtenidos muestran pequeñas diferencias entre los distintos apilamientos sin que se aprecie ninguna tendencia clara, por lo que las pequeñas variaciones han de ser atribuidas a dispersión experimental aleatoria.

### VI.3.3 Comparación de monolitos cerámico-carbono y lechos de carbón activo

En la Figura VI.8 se representan las curvas de ruptura obtenidas con un carbón activo comercial (Norit R1) y con los monolitos (200 cpsi, 400 cpsi) frente al tiempo de adsorción. Como se comentó en el apartado experimental, los experimentos se llevaron a cabo manteniendo constante el flujo de n-butano por unidad de masa de carbono y la velocidad superficial en el reactor. La representación en escala logarítmica muestra que en el caso de los monolitos el perfil de la curva es más pendiente, transcurriendo más tiempo hasta que se detecta n-butano en la corriente de salida.

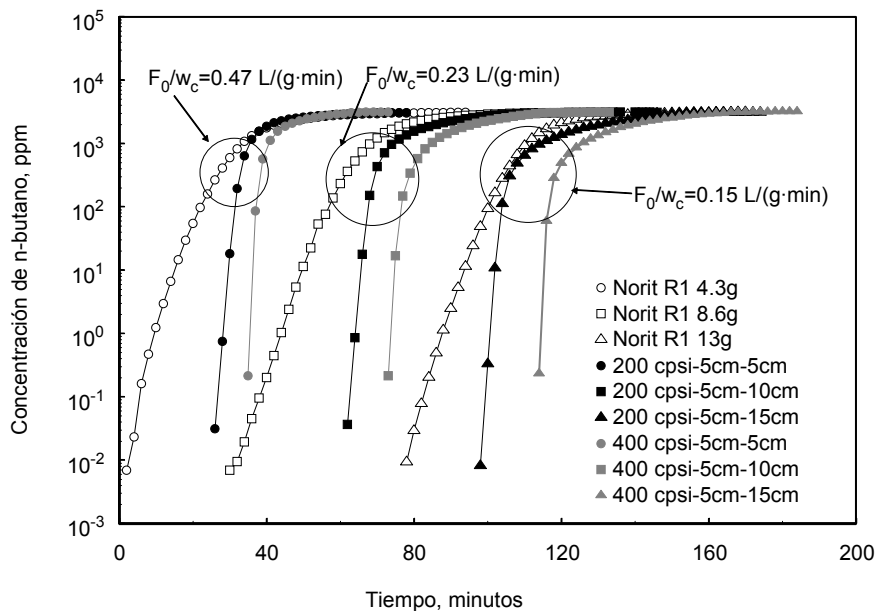


Figura VI.8 Curvas de ruptura obtenidas con lechos de carbón activo y con monolitos de 200 y 400 cpsi (200cpsi-5cm-x cm y 400cpsi-5cm-x cm)

Este hecho se observa más claramente al comparar los valores de la eficacia de adsorción dinámica ( $q_s/q_0$ ), valores que se muestran en la Tabla VI.4, y es aún más evidente cuando se considera el tiempo en el que se detecta una concentración determinada en los gases de salida, en este caso 10 ppm ( $t_{10}$ ). Este aspecto es de gran interés cuando se plantea la utilización de monolitos para máscaras antigás debido a que concentraciones muy bajas pueden ser tóxicas. Para este tipo de aplicaciones el inicio de la curva de ruptura es el parámetro de más interés.

Tabla VI.4 Eficacias de adsorción dinámica ( $q_s/q_0$ ) y tiempo hasta la detección de 10 ppm ( $t_{10}$ , min) de los materiales monolíticos y de los lechos de carbón activo (misma relación flujo volumétrico/masa de carbono e idéntica velocidad lineal).

<i>Altura</i> <i>cm</i>	<i>200 cpsi</i>		<i>400 cpsi</i>		<i>Altura</i> <i>cm</i>	<i>Norit RI</i>	
	$q_s/q_0$	$t_{10}$	$q_s/q_0$	$t_{10}$		$q_s/q_0$	$t_{10}$
5	0.763	29	0.811	37	0.35	0.580	15
10	0.814	65	0.831	74	0.69	0.784	50
15	0.838	101	0.857	115	1.04	0.864	93

Una ventaja adicional que presentan los monolitos frente a las configuraciones clásicas de lechos particulados de carbón activo es que inducen una caída de presión muy baja en el sistema, hasta dos órdenes de magnitud por debajo de la producida por lechos de carbono (CYBULSKI y MOULIJN, 1994). La caída de presión producida por los monolitos cerámico-carbono empleados (con longitudes de hasta 15 cm) fue inapreciable experimentalmente, prácticamente idéntica a la del sistema de adsorción vacío. La caída de presión en lechos de carbón activo se calculó mediante el factor de fricción utilizando la correlación de Chilton-Colburn (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{f \rho v_s^2}{D_p} \quad [3]$$

en la que  $D_p$  es el diámetro de los granulos de carbón,  $L$  la longitud del lecho,  $\rho$  la densidad del fluido y  $v_s$  la velocidad superficial del fluido. El factor de fricción  $f$  se calcula como:

$$f = \frac{805}{\text{Re}} \quad \text{para } \text{Re} < 40 \quad [4]$$

$$f = \frac{38}{\text{Re}^{0.15}} \quad \text{para } \text{Re} > 40 \quad [5]$$

En las condiciones de adsorción empleadas la caída de presión calculada mediante las ecuaciones anteriores fue de 1.4 Pa/cm. Este valor es bastante bajo debido a que estamos operando con valores de Re bajos. El cálculo de la caída de presión en los monolitos se puede realizar por medio de la ecuación de Hagen- Poiseuille [6] o mediante la ecuación de Darcy-Weisbach [7] (CYBULSKI y MOULIJN, 1994):

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{32\mu Lv}{d_{\text{ch}}^2} \quad [6]$$

$$\frac{\Delta p}{L} = 4f \frac{\rho v^2}{2d_{\text{ch}}} \quad [7]$$

en las que  $v$  es la velocidad media y  $d_{\text{ch}}$  el diámetro hidráulico del canal, calculándose  $f$ , para canales con forma cuadrada, según la ecuación (CYBULSKI y MOULIJN, 1994):

$$4f = \frac{56.92}{\text{Re}} \left( 1 + 0.0445 \text{Re} \frac{d_{\text{ch}}}{L} \right)^{0.5} \quad [8]$$

Los valores obtenidos para la caída de presión en los monolitos en las condiciones de operación de este trabajo fueron  $2.84 \times 10^{-2}$  (ecuación 5) y  $2.53 \times 10^{-2}$  Pa/cm (ec. 6), aproximadamente 50 veces inferiores a los de los lechos de carbono.

El término entre paréntesis de la ecuación [8] es prácticamente igual a la unidad en las condiciones de operación. Esto indica que la caída de presión es proporcional a la velocidad del gas, al igual que ocurría con lechos de carbón activo granular para  $\text{Re} < 40$ . Cuando  $\text{Re} > 40$  el comportamiento de los monolitos es aún más favorable frente a los lechos de carbón activo granular puesto que la caída de presión continúa siendo

proporcional a la velocidad en el caso de monolitos mientras que para lechos de carbón activo es proporcional a  $v_s^{1.85}$ .

#### ***VI.3.4 Flujo discontinuo***

Como se indicó en la sección anterior una de las posibles aplicaciones de los monolitos cerámico-carbono es su utilización en máscaras antigás debido a las ventajas que presentan respecto a la utilización de lechos de carbono granulares, de las cuales cabe destacar la baja caída de presión que producen.

Para simular el comportamiento de los monolitos en condiciones similares a las de utilización de los dispositivos mencionados se llevaron a cabo experimentos con flujo discontinuo. Estos experimentos se realizaron en un sistema que permitía el paso de gas a través del sistema de adsorción durante 10 s e impedía el paso posteriormente durante otros 10 s, con un patrón de flujo de tipo escalón. El tiempo empleado en la subida del escalón fue despreciable comparado con el tiempo de paso de gas a través del sistema monolítico. En primer lugar, se analizó el efecto de la velocidad de flujo sobre las curvas de ruptura. En la Figura VI.9 se representan las curvas de ruptura adimensionales obtenidas para 400psi-5cm-15cm utilizando dos velocidades superficiales distintas (1.72 y 3.44 cm/s) junto con la curva obtenida en los experimentos realizados con flujo pulsante (corregida respecto al tiempo efectivo a través del monolito).

Al comparar las curvas de ruptura obtenidas con flujo continuo se observa que existe una pequeña influencia de la velocidad superficial (o lo que es equivalente, del flujo volumétrico). Al aumentar la velocidad la curva de ruptura aparece a un tiempo ligeramente inferior, si bien en el rango de bajas concentraciones ambas curvas tienen un comportamiento similar.

La curva de ruptura correspondiente a flujo pulsante fue obtenida en condiciones comparables a las utilizadas para flujo continuo puesto que la velocidad superficial durante la etapa de paso de gas a través del monolito fue 3.44 cm/s mientras que la velocidad media durante todo el experimento fue 1.72 cm/s. Las diferencias entre las curvas representadas en la Figura



VI.9 no son muy importantes si bien el perfil obtenido con flujo pulsante es más parecido al obtenido con flujo continuo a  $v_s=1.72$  cm/s (Fig. VI.9a) lo que se confirma con los valores del parámetro  $\alpha$  definido mediante la ecuación [2]. Así el valor de  $\alpha$  para la experiencia efectuada con flujo continuo y  $v_s=3.44$  cm/s fue de 0.459 mientras que cuando la velocidad disminuye a  $v_s=1.72$  cm/s el valor de  $\alpha$  fue de 0.356. Este último valor es comparable al obtenido con el experimento con flujo pulsante ( $v_{av}=1.72$  cm/s) que resultó ser 0.355.

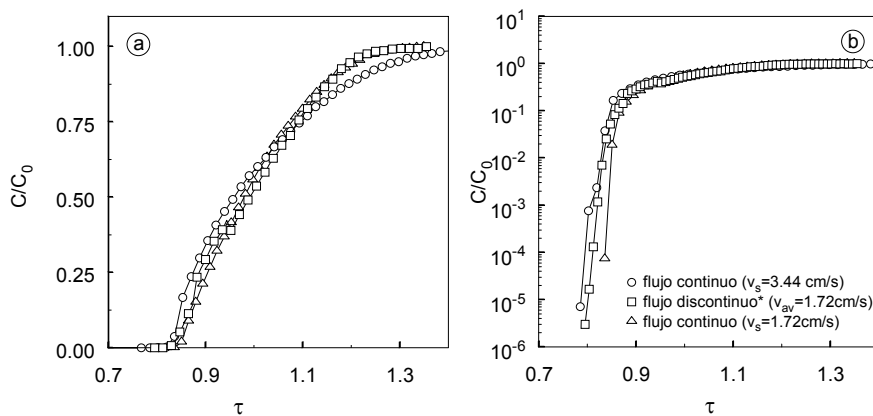


Figura VI.9 Comparación de las curvas de ruptura obtenidas con flujo continuo y pulsante (\*tiempo corregido al tiempo efectivo a través del monolito) utilizando monolitos de 400 cpsi (400 cpsi-5cm-15cm) ( $v_s$  velocidad superficial,  $v_{av}$ : velocidad media  $=v_s/t_{total}$ )

Este resultado discrepa de los resultados obtenidos por otros autores sobre lechos de carbón activo. LINDERS y col. (1999, 2003) llevaron a cabo experimentos con flujo sinusoidal y los compararon con experimentos efectuados con flujo continuo con la misma velocidad media ( $v_{av}$ ). Estos autores observaron importantes diferencias en ambos perfiles. Así, la curva de ruptura aparece para tiempos considerablemente menores cuando se utiliza flujo pulsante sinusoidal (la pendiente en escala logarítmica de la curva obtenida es mucho menor). Estos autores atribuyen la diferencia de pendiente a la disminución de la efectividad de la transferencia de materia a las altas velocidades que están presentes en el caso de flujo pulsante ( $v_{av}=v_{max}/\pi$ ). Sin embargo, en los experimentos llevados a cabo con distintas cantidades de carbono granular (Fig. VI.8) se observa que la pendiente

disminuye al aumentar la cantidad de carbono a pesar de que estos experimentos se llevaron a cabo con idéntica velocidad superficial, por lo que la variación observada por LINDERS (2003) no debe atribuirse únicamente a la variación de la velocidad. En cualquier caso, los monolitos empleados en este trabajo presentan una importante ventaja sobre los lechos de partículas puesto que el tiempo efectivo de utilización no disminuye al utilizar flujo pulsante (la pendiente se mantiene aproximadamente constante) como se observa en la Figura VI.9b.

### ***VI.3.5 Espaciado entre monolitos***

En la literatura existen trabajos que señalan la mejora del rendimiento de reacciones de oxidación (CO e hidrocarburos) al utilizar monolitos apilados en lugar de un único monolito de igual tamaño (WENDLAN, 1980) debido a que la longitud de la zona en la que se desarrolla el perfil de flujo referida a la longitud total del monolito es mayor cuando se utilizan apilamientos de monolitos que cuando se utiliza un único monolito de igual longitud total. Sin embargo, los experimentos realizados en este trabajo con apilamientos de piezas de diferentes tamaños e igual longitud total no mostraron diferencias significativas. Por otro lado, otros autores (DOORY y col., 1990) observaron mejoras significativas en el comportamiento de los monolitos al utilizar apilamientos con monolitos interespaciados y rotados entre sí 45°, obteniendo aumentos en la conversión desde el 50% con el monolito continuo a más del 90% con el monolito apilado, sin que se produjeran cambios importantes en la caída de presión. Para comprobar si este efecto positivo se produce también durante los procesos de adsorción se llevaron a cabo experimentos en los que se mantuvo un espacio vacío entre los monolitos. Los experimentos se efectuaron sobre monolitos 400cpsi-5cm-15cm, variando el espacio vacío entre ellos de 0 a 2 cm. Los resultados se muestran en la Figura VI.10. De este gráfico se deduce que existe un efecto positivo asociado a la presencia de espacios vacíos entre monolitos (los experimentos con espaciados de 1 cm no se muestran por claridad si bien siguen la misma tendencia) puesto que la curva de ruptura se vuelve más pendiente al aumentar el espaciado. Una posible explicación consiste en que la presencia de espacios vacíos entre

los monolitos cerámico-carbono activados favorece la redistribución de flujo en el sistema. Los resultados de la simulación del proceso cinético que se ofrecen a continuación apoyan claramente dicha hipótesis.

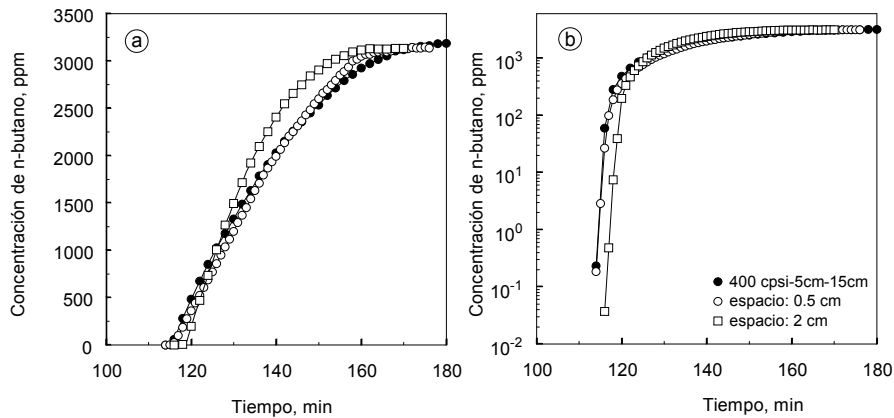


Figura VI.10 Efecto de la presencia de espacios vacíos entre los monolitos sobre la curva de ruptura (400 cpsi-5cm-15cm)

### VI.3.6 Efecto de la presencia de vapor de agua

Debido al posible interés de aplicación de estos materiales en ambientes húmedos, se llevaron a cabo experiencias para determinar el efecto de la humedad sobre la capacidad de adsorción y la forma de la curva de ruptura. En la Figura VI.11 se representa el parámetro  $\alpha$  obtenido a partir de las curvas de ruptura (400 cpsi-2.5cm-7.5/10 cm) en ausencia de humedad y en presencia de un 50% de humedad. Estos experimentos se realizaron con monolitos cuadrados de 2cm  $\times$  2cm. En dicha figura se observa que cuando se introduce una corriente húmeda la curva de ruptura se ensancha ( $\alpha$  aumenta), siendo este efecto mayor para las configuraciones más cortas. También se llevaron a cabo experimentos en los que se efectuó un pretratamiento de los monolitos cerámico-carbono con vapor de agua antes de llevar a cabo los experimentos de adsorción. En la Figura VI.11 se observa que se produce un ensanchamiento de la curva de ruptura (aumento de  $\alpha$ ). Este ensanchamiento de la curva de ruptura se ve acompañado de una pequeña disminución de la eficacia de adsorción dinámica según se muestra en los resultados de la Tabla VI.5.

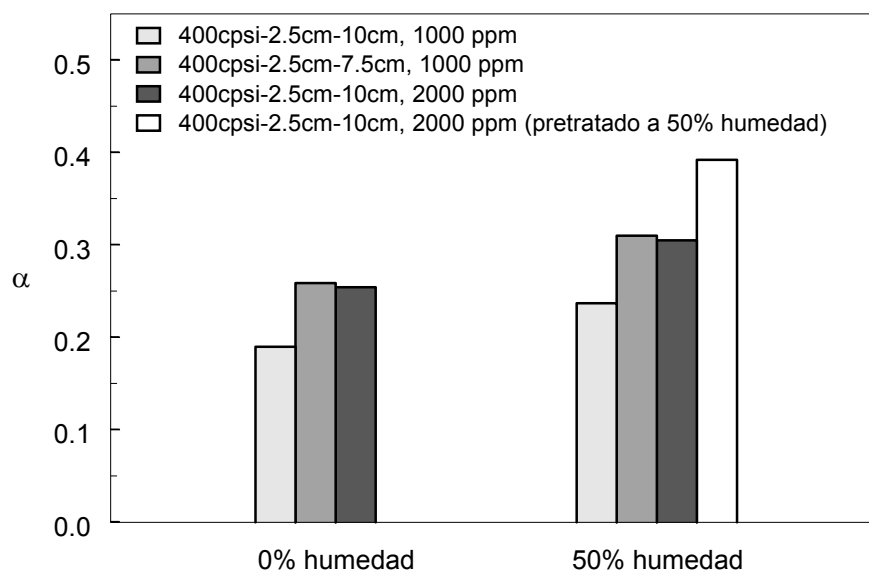


Figura VI.11 Efecto de la humedad sobre la curva de ruptura de monolitos cerámico-carbono de 400 cpsi (400cpsi-2.5cm-xcm, con x: 7.5 ó 10cm, 1000-2000 ppm n-butano).

Tabla VI.5 Comparación de los valores de capacidad ( $q_0$ ) y eficacia de adsorción ( $q_5/q_0$ ) para experimentos de adsorción de n-butano llevados a cabo en presencia de vapor de agua y tras pretratamiento con el mismo

Longitud, cm	Concentración, ppm	Agua, %HR	$q_0$ , mol/g	$q_5/q_0$
10	1000	0	$1.78 \times 10^{-3}$	0.906
10	1000	50	$1.75 \times 10^{-3}$	0.885
10	2000	0	$2.07 \times 10^{-3}$	0.880
10	2000	50	$2.16 \times 10^{-3}$	0.836
10	2000	50 <sup>a</sup>	$2.11 \times 10^{-3}$	0.812
7.5	1000	0	$1.80 \times 10^{-3}$	0.877
7.5	1000	50	$1.74 \times 10^{-3}$	0.843

<sup>a</sup> pretratado con agua (50% humedad relativa, 2 h)

En la Tabla VI.5 también se incluyen los valores de la capacidad total de adsorción que muestran ligeras variaciones en ambos sentidos al introducir agua en la corriente. El pretratamiento con vapor de agua produce una pequeña disminución de la capacidad total respecto a la que presenta el material en condiciones de humedad. Esto indica que existe una competencia entre el n-butano y el vapor de agua por los sitios de adsorción si bien ésta

no es muy importante. En cualquier caso, las diferencias observadas entre los experimentos llevados a cabo en presencia o ausencia de vapor de agua (50% humedad relativa, HR) son poco significativas. En estas condiciones, los monolitos cerámico-carbono de este trabajo resultan eficaces para las aplicaciones de adsorción.

## VI.4 MODELADO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DINÁMICA

### VI.4.1 Modelado del sistema de adsorción

En esta sección se pretende llevar a cabo el modelado cinético de las curvas de ruptura presentadas en la sección anterior. Como se comentó en los capítulos anteriores, el carbono se encuentra localizado en los poros del soporte cerámico así como en la superficie de las paredes, formando un esqueleto continuo en las paredes del monolito. Sin embargo, para simplificar el aparato matemático del modelo se va a considerar un único canal y que el carbono se localiza únicamente en la superficie externa de las paredes del monolito como una capa continua e ininterrumpida (Figura VI.12). Esta última simplificación produjo resultados idénticos a considerar que el carbono estaba distribuido a lo ancho de la pared del monolito.

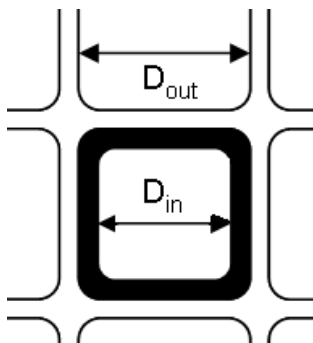


Figura VI.12 Esquema de la celda utilizada para la simulación

La adsorción de gases en el sistema objeto de estudio comprende los siguientes procesos en serie: a) transporte del adsorbato desde la fase gas hasta la pared del canal, b) difusión interparticular en el interior de la pared porosa, c) difusión en el sistema poroso de las partículas de carbono y d) adsorción en los poros.

El régimen de flujo de gases en monolitos celulares es el de flujo laminar (CYBULSKI y MOULIN, 1994) si bien una simplificación consiste en sustituir el flujo laminar por flujo de pistón con dispersión axial. En el estado estacionario la dispersión se debe a la acción combinada de la convección paralela al eje y de la difusión molecular en direcciones axial y radial. De acuerdo con TAYLOR (1953, 1954), la resistencia a la difusión radial puede ser despreciada si se cumple la siguiente condición:

$$\mathcal{D}_{\text{mol}} \frac{L}{D^2 v_{\text{ch}}} \gg \frac{1}{28} \quad [8]$$

En la que  $D$  es la longitud característica ( $D_{\text{in}}$ , Tabla VI.6) y  $\mathcal{D}_{\text{mol}}$  la difusividad molecular calculada mediante la ecuación [9] (BIRD y col.,1977):

$$\mathcal{D}_{\text{mol}} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad [9]$$

Los parámetros reflejados en la ecuación anterior vienen descritos en la Tabla VI.6. Para todos los experimentos realizados se cumple la ecuación [8] por lo que se puede despreciar la resistencia a la difusión radial.

El coeficiente de dispersión axial para el régimen de flujo laminar ( $\mathcal{D}_{\text{ax}}$ , m<sup>2</sup>/s) puede calcularse mediante la ecuación de Taylor para el número Peclet de partícula (TAYLOR, 1953):

$$\mathcal{D}_{\text{ax}} = \frac{1}{192} \frac{v^2 D^2}{\mathcal{D}_{\text{mol}}} \quad [10]$$

En los experimentos llevados a cabo, el coeficiente de difusividad molecular y el de dispersión axial, calculados mediante las ecuaciones [9] y [10], son del mismo orden de magnitud por lo que es necesario incluir la contribución de la difusión molecular en el coeficiente de dispersión axial que, de este modo, se calculará como (ARIS, 1956):

$$\mathcal{D}_{\text{ax}} = \mathcal{D}_{\text{mol}} + \frac{1}{192} \frac{v^2 D^2}{\mathcal{D}_{\text{mol}}} \quad [11]$$

#### VI.4.1.1 Balance de materia en la fase gas

El balance de materia del componente  $i$  de la mezcla gaseosa en el canal del monolito viene dado por:

$$\frac{\partial C_i^b}{\partial t} = -v_s \frac{\partial C_i^b}{\partial z} + \mathcal{D}_{ax} \frac{\partial^2 C_i^b}{\partial z^2} - a' \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \Big|_{r=\frac{D_{in}}{2}} \quad [12]$$

Donde  $C_i^b$  es la concentración del componente  $i$  en la fase gas ( $\text{mol/m}^3$ ),  $t$  es el tiempo (s),  $z$  es la distancia desde la entrada del canal del monolito (m),  $v_s$  es la velocidad superficial del gas (m/s),  $\mathcal{D}_{eff}$  es el coeficiente de difusividad efectiva entre las partículas de la zona carbonosa ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $a'$  es el área superficial externa por unidad de volumen de carbono ( $\text{m}^{-1}$ ),  $\varepsilon_m$  es la fracción de huecos en el canal ( $D_{in}^2/D_{out}^2$ ) y  $C_i^w$  es la concentración del componente  $i$  en la pared del canal ( $\text{mol/m}^3$ ). La obtención de esta ecuación se detalla en el Anexo I. El coeficiente de dispersión axial se calcula mediante [11] y el coeficiente de difusividad efectiva mediante la ecuación [13] en la que  $\varepsilon_w$  y  $\tau_w$  son la porosidad y tortuosidad de la pared carbonosa, respectivamente.

$$\mathcal{D}_{eff} = \frac{\varepsilon_w \mathcal{D}_{mol}}{\tau_w} \quad [13]$$

Las condiciones límite para esta ecuación son las siguientes:

$$z = 0 \quad C_i^b = C_i^0 \quad [14]$$

$$z = L \quad \frac{\partial C_i^b}{\partial z} = 0 \quad [15]$$

donde  $C_i^0$  es la concentración de alimentación del componente  $i$  y  $L$  es la longitud total del reactor.

#### VI.4.1.2 Balance de materia en la pared del canal

Para la simulación se ha considerado que la pared del canal es un elemento laminar. El balance de masas del adsorbato (cuya obtención se describe detalladamente en el Anexo II) puede escribirse como:

$$\left( \frac{\partial q}{\partial C_i^w} + \varepsilon_w \right) \frac{\partial C_i^w}{\partial t} = \mathcal{D}_{\text{eff}} \left[ \frac{\partial^2 C_i^w}{\partial r^2} \right] \quad [16]$$

En este modelo la simulación de la adsorción comienza en la superficie externa de la capa carbonosa (interfase gas-sólido) y termina en la superficie externa del canal cerámico. Esto significa que  $r$  varía desde  $D_{\text{in}}/2$  hasta  $D_{\text{out}}/2$  (ver figura VI.12).

Se considera que el gas en contacto con las partículas de carbono es adsorbido de forma rápida por éstas, en comparación con el resto de las etapas cinéticas, en una cantidad que viene determinada por la ecuación de Dubinin-Raduskevich (DUBININ, 1966):

$$q = q_{\text{sat}} \exp \left\{ - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{C_{\text{sat}}}{C} \right)^2 \right\} \quad [17]$$

donde  $q$  es la cantidad adsorbida,  $q_{\text{sat}}$  es la cantidad adsorbida a la presión de saturación,  $C_{\text{sat}}$  es la concentración del adsorbato a la presión de saturación,  $\beta$  es el coeficiente de afinidad que depende del tipo de adsorbato y  $E$  es la energía característica de adsorción que depende del tipo de adsorbente.

La hipótesis de alta velocidad de difusión y adsorción en el sistema poroso viene avalada por el pequeño tamaño de las partículas ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) que forman la pared carbonosa, y la ausencia de un sistema de transporte macroporoso en las mismas (Capítulo II) que hace que los microporos tengan un acceso directo desde la superficie externa de las partículas.

Las condiciones límite para el balance en la pared del canal [16] son las siguientes:



$$\mathcal{D}_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \right|_{r=\frac{D_{\text{in}}}{2}} = k_f (C_i^b - C_i^*) \quad [18]$$

$$\left. \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \right|_{r=\frac{D_{\text{out}}}{2}} = 0 \quad [19]$$

El coeficiente de transferencia externa de materia ( $k_f$ ) se calcula a partir del número de Sherwood, definido como:

$$\text{Sh} = \frac{k_f D}{\mathcal{D}_{\text{mol}}} \quad [20]$$

El número de Sherwood se calcula de acuerdo con la correlación propuesta por HAWTHORN y col. (1974):

$$\text{Sh} = 2.976 \left( 1 + 0.095 \text{Re} \text{Sc} \frac{D}{L} \right)^{0.45} \quad [21]$$

en la que

$$\text{Re} = \frac{\rho v_{\text{ch}} D}{\mu} \quad [22]$$

y

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}_{\text{mol}}} \quad [23]$$

Los valores de los parámetros utilizados para la simulación se recogen en la Tabla VI.6.

La resolución del conjunto de ecuaciones diferenciales del modelo se llevó a cabo mediante la discretización de las ecuaciones en el dominio espacial con el método numérico de líneas, utilizando las rutinas FORTRAN del paquete DSS/2 (SCHIESSER, 1991; SILEBI y SCHIESSER, 1992). El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante se resolvió en el dominio espacial mediante el integrador LSODES, normalmente utilizado para sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con una matriz jacobiana dispersa (HINDMARSH, 1983). La estimación de los parámetros se

llevó a cabo mediante el acoplamiento de esta rutina con un método no lineal de mínimos cuadrados (minimización SIMPLEX y Levenberg-Marquardt, VAN DER LINDE y col., 1997).

Tabla VI.6 Parámetros utilizados en la simulación (200/400 cpsi-5cm-5cm)

<i>Parámetro</i>		<i>Valor</i>	<i>Parámetro</i>		<i>Valor</i>
200 cpsi	$D_{out}$	$1.536 \times 10^{-3}$	$F_0$		$2.5 \times 10^{-5}$
	$D_{in}$	$1.512 \times 10^{-3}$	$C_0^b$		$1.27 \times 10^{-1}$
	$k_f$	$1.96 \times 10^{-2}$	$\tau_w$		2.5
	$\mathcal{D}_{ax}$	$1.067 \times 10^{-5}$	$\rho$		1.188
400 cpsi	$D_{out}$	$1.092 \times 10^{-3}$	$\mu$		$1.522 \times 10^{-5}$
	$D_{in}$	$1.074 \times 10^{-3}$	$q_{max}$		509.344
	$k_f$	$2.76 \times 10^{-2}$	$C_{sat}$		6.48
	$\mathcal{D}_{ax}$	$1.03 \times 10^{-5}$	$\sigma_{AB}$		4.307
$D_M$		$4.3 \times 10^{-2}$	$M_A$		58.12
$\mathcal{D}_{mol}$		$9.767 \times 10^{-6}$	$M_B$		28.97
$\mathcal{D}_{eff}$		$1.95 \times 10^{-6}$	$\beta E_0$		22767
$\varepsilon_w$		0.5	$\Omega_{D, AB}$		1.200

## VI.4.2 Resultados de simulación

### VI.4.2.1 Caso base

En primer lugar se llevaron a cabo simulaciones con los valores indicados en la Tabla VI.6, sin considerar ningún otro factor, para los experimentos realizados con monolitos de 200-5cm-xcm y 400 cpsi-5cm-x cm (x: 5, 10, 15cm). En la Figura VI.13 se representan las curvas de ruptura experimentales y simuladas. Se puede observar que las curvas simuladas son considerablemente más pendientes que las experimentales y que presentan un máximo que no tiene sentido físico, atribuido a la propagación de errores numéricos durante el proceso de cálculo. Este resultado también fue observado en las simulaciones efectuadas sobre los demás monolitos utilizados en este trabajo y que no se muestran por no aportar ninguna información adicional.

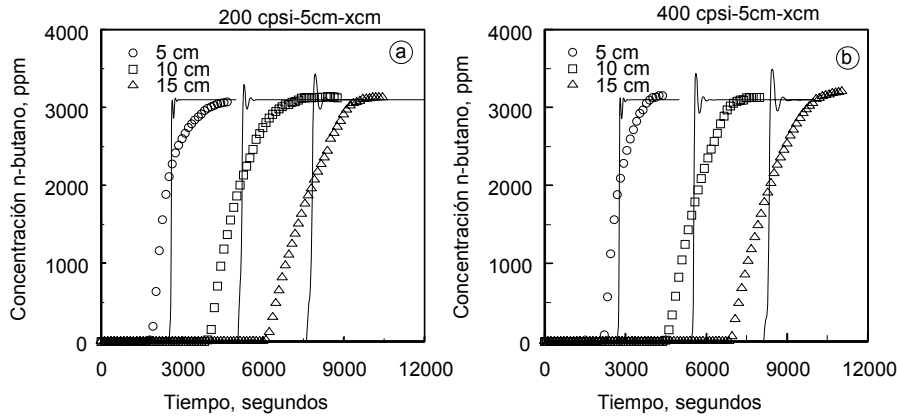


Figura VI.13 Comparación entre los valores experimentales (símbolos) y los obtenidos con las simulaciones (líneas) llevadas a cabo con el modelo sin modificar y los parámetros de la Tabla VI.6 para monolitos de 200 (a) y 400 (b) cpsi (200/400 cpsi-5cm-xcm; x: 5, 10, 15 cm)

En las simulaciones mostradas en la Figura VI.13 se consideró que todo el carbono se localizaba en la parte interna del canal. Los resultados de esta simplificación se compararon con los obtenidos considerando el carbono distribuido en el interior de la pared cerámica, obteniéndose una curva prácticamente idéntica a las mostradas en esta figura.

Debido a la discrepancia existente entre los resultados experimentales y los obtenidos con la simulación se decidió efectuar un análisis de sensibilidad paramétrica para analizar el efecto de las diferentes variables que intervienen en el modelo sobre la forma de la curva de ruptura.

#### VI.4.2.2 Análisis de sensibilidad paramétrica

##### Número de Sherwood (coeficiente de transferencia externa de materia)

Se analizó el efecto del número de Sherwood sobre la curva simulada, evaluado mediante diferentes correlaciones existentes en la bibliografía. En la Fig. VI.14a, se representan las curvas obtenidas para 200 cpsi-5 cm-10 cm. Las correlaciones utilizadas fueron propuestas por BENNET y col. (ec. 24) (1991), ULLAH y col., (ec. 25) (1992) y VOTRUBA y col. (ec. 26) (1975) y están comparadas con los resultados obtenidos utilizando la correlación de HAWTHORN (ecuación 21) (1974).

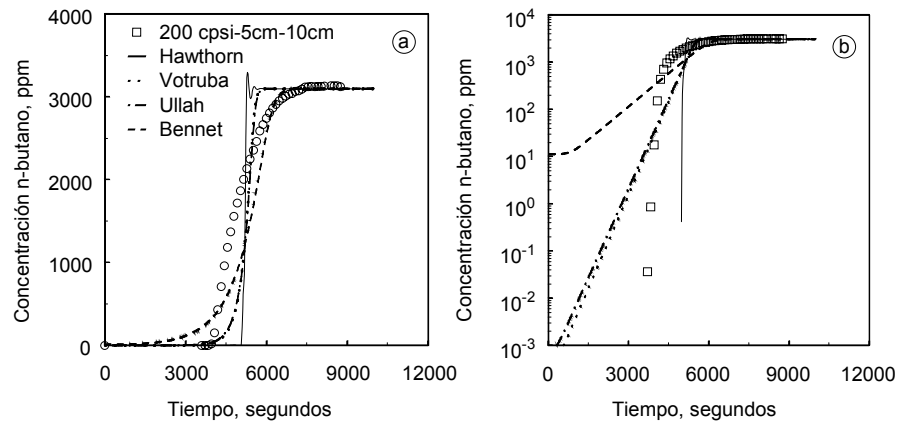


Figura VI.14 Efecto de la correlación utilizada para el cálculo del número de Sherwood sobre los resultados de simulación

$$\text{Sh} = 0.0767 \left( 1 + \text{Re} \text{Sc} \frac{D}{L} \right)^{0.829} \quad [24]$$

$$\text{Sh} = 0.766 \left( \text{Re} \text{Sc} \frac{D}{L} \right)^{0.486} \quad [25]$$

$$\text{Sh} = 0.705 \left( \text{Re} \frac{D}{L} \right)^{0.43} \text{Sc}^{0.56} \quad [26]$$

El valor del número de Sherwood aumenta en el orden  $\text{Sh}_{\text{Hawthorn}} > \text{Sh}_{\text{Votruba}} \sim \text{Sh}_{\text{Ullah}} > \text{Sh}_{\text{Bennet}}$ . Como era de esperar, la disminución del número de Sh produce un ensanchamiento de la curva según se muestra en la Figura VI.14a. Para los valores bajos de Sh el tiempo de ruptura se obtiene a tiempos realmente cortos, hecho que se observa más fácilmente en el gráfico logarítmico representado en la Figura VI.14b. Este gráfico muestra que la mejor correlación para bajas concentraciones de butano en la corriente de salida es la propuesta por HAWTHORN. Además, algunos autores (HAYES y KOLACZKOWSKI, 1994; HOLMGREN y ANDERSSON, 1998) consideran que en las condiciones utilizadas por ULLAH y col. (1992) y BENNET y col. (1991) existen etapas controlantes distintas de la transferencia externa de materia que no habían sido tenidas en cuenta por los autores, por lo que consideran estas correlaciones poco fiables. La correlación propuesta por VOTRUBA y

col. (1975) se obtuvo mediante experiencias de vaporización química lo que podría explicar, según estos autores, los bajos valores que proporciona.

Todas estas consideraciones llevan a concluir que la selección del número de Sherwood es correcta y no es responsable de las discrepancias observadas entre los valores experimentales y simulados.

### Coeficiente de dispersión axial

Un aumento de la dispersión axial produce un ensanchamiento de la curva simulada la cual comienza a aproximarse a los valores experimentales (Figura VI.15a). Sin embargo, en el rango de bajas concentraciones produce una importante desviación respecto a las condiciones originales como se observa en la Figura VI.15b. Este hecho, unido a la arbitrariedad que supone aumentar  $\mathcal{D}_{ax}$  de forma desproporcionada, sin un motivo justificado, invita a desestimar la responsabilidad de dicho parámetro en las discrepancias observadas.

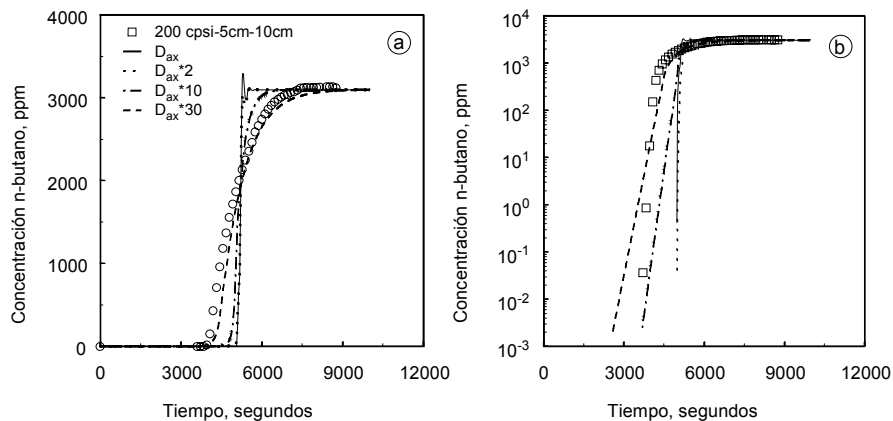


Figura VI.15 Efecto del coeficiente de dispersión axial sobre los resultados de simulación

### Difusividad efectiva

Al aumentar o disminuir la difusividad efectiva por un factor de 10 no se observan cambios en la curva de ruptura (no se muestra por brevedad).

En este punto está claro que ninguno de los parámetros implicados en el modelo es responsable de las discrepancias observadas, y que habrá que revisar las simplificaciones introducidas en el planteamiento del modelo.

#### *VI.4.2.3 Efecto de la distribución de velocidad de gas*

Otra posibilidad a la hora de llevar a cabo las simulaciones es considerar que existe un perfil de velocidades de gas en el sistema. En ese caso puede tenerse una distribución de flujos en los canales de manera que la curva experimental está en realidad originada por un conjunto de curvas simuladas obtenidas con distinto flujo de gas. En la sección VI.3.2.1 se comprobó cómo la introducción de un lecho de fibra de vidrio a la entrada del reactor no modificaba el perfil de la curva de ruptura obtenida, por lo que se consideró que a la entrada del monolito había una distribución de flujo de tipo pistón. Sin embargo, pequeñas desviaciones de este perfil de flujo pistón, que no deja de ser una concepción ideal, podrían conducir a modificaciones importantes de la forma de la curva de ruptura.

Se consideró un perfil parabólico de velocidad de gas en la sección de la cámara de adsorción, lo que da lugar a un perfil de velocidades en el interior del monolito. Para calcular la concentración a la salida se dividió el monolito en una serie de intervalos del mismo tamaño ( $\Delta\xi$ ) dentro de los cuales el flujo es constante. El número de intervalos  $I$  se definió como:

$$I = \frac{R_m}{\Delta\xi} \quad [27]$$

Ecuación en la que  $R_m$  es el radio del monolito y  $\Delta\xi$  el tamaño del intervalo. Generalmente se tomaron 50 intervalos. El número de celdas en cada intervalo se calculó como:

$$\Delta N(j) = N \frac{2\xi(j)\Delta\xi}{R_m^2} \quad (1 \leq j \leq I) \quad [28]$$

Siendo  $N$  el número total de celdas en el monolito y  $\xi(j)$  la posición radial del intervalo  $j$ . Así, el flujo volumétrico en el intervalo  $j$  se calculó utilizando la función normalizada de distribución parabólica de gas  $g(j)$ :

$$F(j) = F_0 \frac{2\xi(j)\Delta\xi}{R_m^2} g(j) \quad [29]$$

$$g(j) = \left( \alpha_M + 2(1 - \alpha_M) \left( \frac{\xi(j)}{R_m} \right)^2 \right), \quad 0 \leq \alpha_M \leq 2 \quad [30]$$

En la que  $F_0$  es el flujo total y  $\alpha_M$  un factor que indica la forma del perfil de velocidad de gas, de manera que para  $\alpha_M = 1$  el perfil es plano (flujo de pistón ideal), para  $0 \leq \alpha_M < 1$  el perfil es convexo visto desde  $z=0$  mientras que para  $1 < \alpha_M \leq 2$  el perfil es cóncavo ( $\alpha_M=2$  indica flujo laminar), según se muestra en la Figura VI.16.

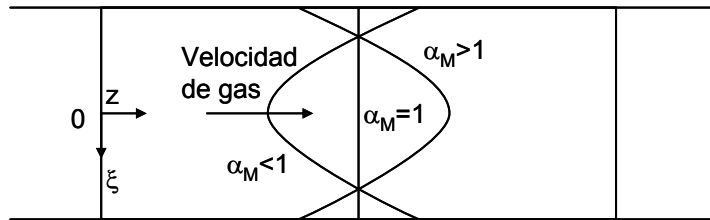


Figura VI.16 Perfiles de velocidad de gas en el interior de un canal del monolito en función del valor del parámetro  $\alpha_M$

En cada celda de un mismo intervalo el flujo volumétrico es el mismo y se calculó como:

$$F_c(j) = \frac{F(j)}{\Delta N(j)} = \frac{F_0}{\Delta N(j)} \left( \alpha_M + 2(1 - \alpha_M) \left( \frac{\xi(j)}{R_m} \right)^2 \right) \quad [31]$$

Finalmente, la concentración de salida (curva de ruptura) se calcula como:

$$C^{\text{out}} = \frac{\sum_{j=1}^I C_i^{\text{out}}(j) F(j)}{F_0} \quad [32]$$

donde  $C_i^{\text{out}}(j)$  es la concentración del componente  $i$  a la salida del intervalo  $j$ .

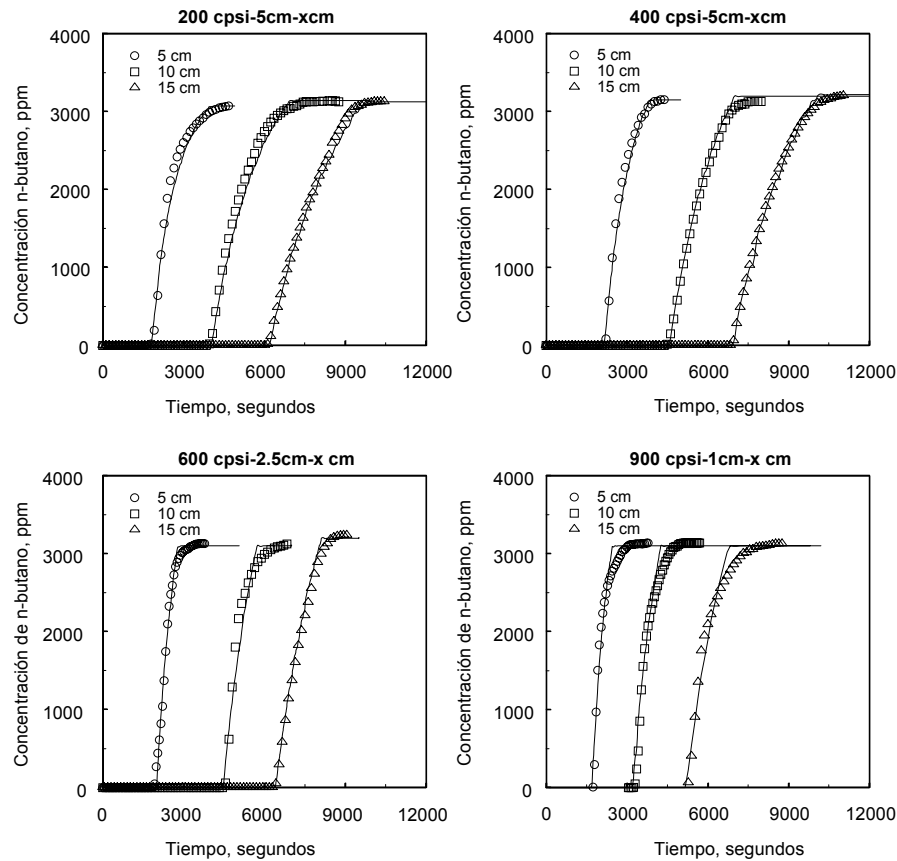


Figura VI.17 Simulaciones óptimas para configuraciones seleccionadas (los símbolos representan datos experimentales y las líneas los resultados de simulación).

El ajuste numérico de  $\alpha_M$  se llevó a cabo mediante la aplicación SOLVER de Microsoft Excel y los mejores resultados (para  $I=50$ ) se muestran en la Figura VI.17. Como se observa en dichas gráficas, la inclusión de un perfil de velocidades permite obtener ajustes satisfactorios. Las mayores discrepancias se obtienen para la zona final de la curva de ruptura, cuando ésta se aproxima al valor límite de concentración. Este hecho es consecuencia de la propagación del error numérico durante el proceso de cálculo como ya ocurría cuando se asumía un perfil plano de velocidades (sección VI.4.2.1). Este error, que está producido por un defecto en el cálculo numérico de la simulación, es más importante para las



longitudes mayores, lo cual se corresponde con las discrepancias en las curvas de la Figura VI.17. Cabe destacar que estas simulaciones ajustan de forma excelente el rango de bajas concentraciones, como se observa en la Figura VI.18 en la que se representan las mismas gráficas de la Figura VI.17 en escala logarítmica.

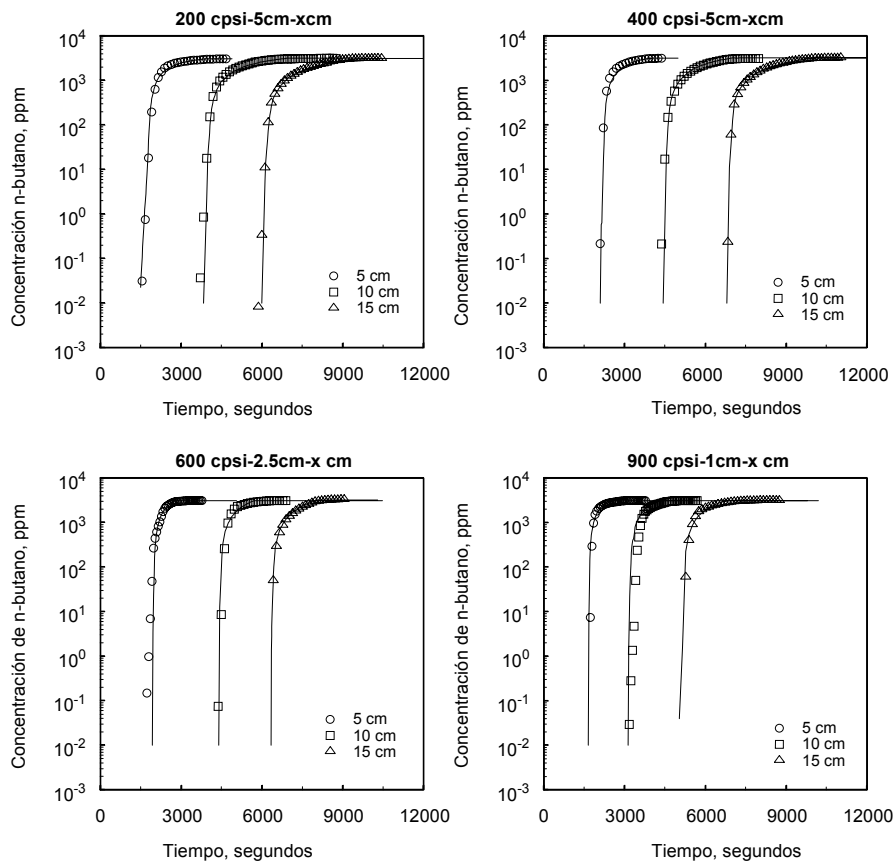


Figura VI.18 Simulaciones óptimas para configuraciones seleccionadas (escala logarítmica)

El parámetro  $\alpha_M$  calculado por ajuste da una idea de la forma del perfil parabólico. En la Figura VI.19 se representan los valores de  $\alpha_M$  frente a la longitud total de la columna de adsorción (en el caso de monolitos de 400 y 600 cpsi se representan valores medios para distintas longitudes unitarias de monolito). Al aumentar la longitud de la columna o la densidad

de celdas se obtienen valores de  $\alpha_M$  menores. Esto indica que  $\alpha_M$  es un valor medio en la columna. En la práctica existe una redistribución de flujo en los canales debido a la difusión gaseosa a través de las paredes del monolito. Esta redistribución, que se ve favorecida por mayores densidades de celda, produce un aplanamiento del perfil de velocidades del gas al desplazarse hasta el final de la columna. Este hecho permite afirmar que el perfil de velocidades no es producido por el monolito, puesto que de ser así se acentuaría con la altura del monolito, sino que debe existir antes del mismo.

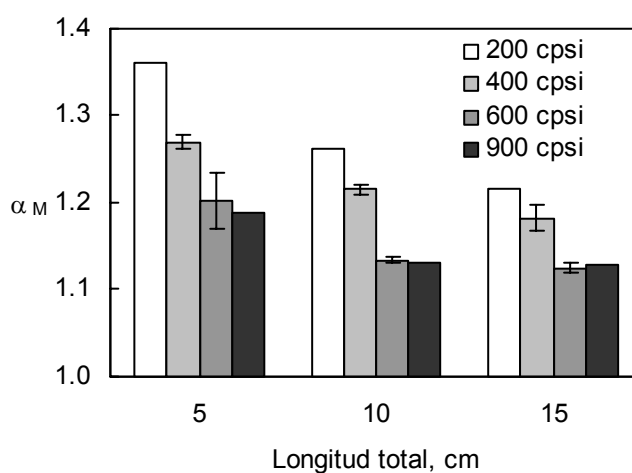


Figura VI.19 Evolución de  $\alpha_M$  con la longitud de la columna

En la Figura VI.20 se representa la distribución radial de velocidad monolito para distintos valores de  $\alpha_M$ . En dicha figura se observa que los perfiles de velocidad obtenidos utilizando los valores límite de  $\alpha_M$  resultantes de las simulaciones ( $1.12 < \alpha_M < 1.36$ ) se aproximan mucho más al perfil ideal de flujo de pistón que al perfil laminar. Esto sugiere que si bien a la entrada del reactor el perfil de velocidades se asemeja al de flujo de pistón, éste no deja de ser un caso límite ideal y por lo tanto irreal, por lo que es de esperar que los perfiles mostrados en la figura VI.20 se aproximen a los existentes en la realidad, incluso tras la inclusión de un sistema de distribución del gas como la fibra de vidrio.

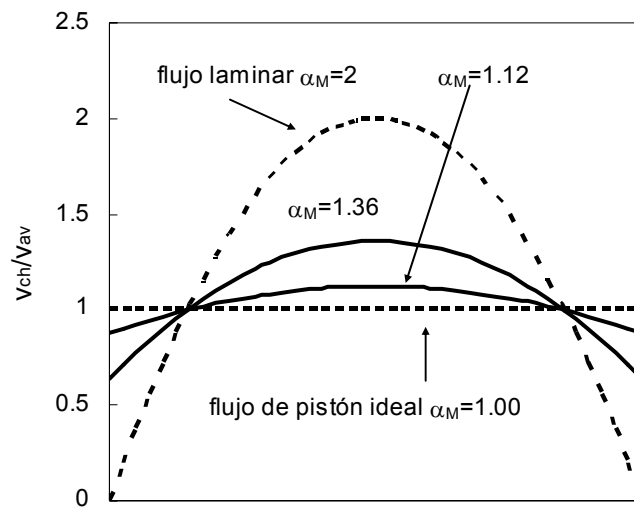


Figura VI.20 Variación del perfil de velocidades en una celda del monolito en función del valor de  $\alpha_M$

## VI.5 CONCLUSIONES

- En este trabajo se ha optimizado la preparación de monolitos cerámico-carbono activados para la adsorción en condiciones dinámicas de n-butano en bajas concentraciones. Los materiales resultantes presentan buenas capacidades de adsorción en dichas condiciones, mejores que las que presentan los carbones activos comerciales utilizados normalmente en adsorción de VOCs.
- El aumento de la longitud del sistema monolítico así como el aumento de la densidad de celdas produce un mejor comportamiento en las condiciones de adsorción estudiadas, que se corresponde con un aumento de la capacidad efectiva de adsorción (adsorción antes de la ruptura), la cual se sitúa en torno al 90% de la capacidad del sistema en el equilibrio. La separación mediante espacios vacíos de los monolitos cerámico-carbono mejora el rendimiento en condiciones dinámicas al permitir una mejor redistribución del flujo en los canales, lo que se traduce en un aumento de la capacidad efectiva de adsorción.
- En el rango de muy bajas concentraciones de n-butano los materiales desarrollados presentan un comportamiento muy superior al de los

lechos de carbón activo. Este hecho es de gran interés en aquellos casos en los que concentraciones muy bajas de VOCs sean tóxicas. Además, en condiciones en las que el flujo de contaminante es discontinuo, los monolitos presentan un comportamiento aún más favorable, lo que les hace *a priori* interesantes para su aplicación en máscaras antigás.

- La presencia de humedad en la mezcla gaseosa (~50% HR) produce un ligero ensanchamiento del perfil de la curva de ruptura, sin afectar a la capacidad total de adsorción.
- En este capítulo se presenta un modelo para la simulación del comportamiento de los monolitos cerámico-carbono en las condiciones de adsorción. El análisis de sensibilidad paramétrica muestra que los coeficientes de difusividad efectiva, dispersión axial y transferencia externa de materia, éste último calculado mediante las distintas correlaciones propuestas para el número de Sherwood, no son los responsables de las discrepancias obtenidas entre experimentos y simulaciones con el modelo de flujo de pistón a lo largo del monolito. El ajuste de los datos experimentales se consigue al considerar que existe una distribución parabólica de velocidades de gas en el interior de la cámara de adsorción. El perfil de velocidad se hace más plano con la longitud y el aumento de la densidad de celdas del sistema monolítico, debido a la redistribución del gas a través de las paredes del monolito.

## VI.6 NOMENCLATURA

$a'$	Área externa por unidad de volumen, 1/m
$C$	Concentración en la fase gas, mol/m <sup>3</sup>
$\mathcal{D}_{ax}$	Dispersión axial, m <sup>2</sup> /s
$\mathcal{D}_{eff}$	Difusividad efectiva
$\mathcal{D}_{mol}$	Difusividad molecular, m <sup>2</sup> /s
$D$	Longitud característica del monolito (=D <sub>in</sub> ), m
$D_{in}$	Longitud de celda del monolito cerámico-carbono, m
$D_M$	Diámetro del monolito, m

$D_{out}$	Longitud de celda del monolito cerámico, m
$E_0$	Energía característica del adsorbente, J/mol
$f$	Factor de fricción
$F$	Flujo volumétrico a través del monolito, $m^3/s$
$F(j)$	Flujo volumétrico en un intervalo $j$
$F_c(j)$	Flujo volumétrico en cada celda de un intervalo $j$
$g(j)$	Función normalizada de distribución de velocidades de gas
$I$	Número total de intervalos
$k_f$	Coefficiente de transferencia de materia, m/s
$L$	Longitud del monolito, m
$M$	Masa molecular
$N$	Número de celdas
$q$	Cantidad adsorbida, mol/g
$q_0$	Capacidad total de adsorción, mol/g (cantidad adsorbida en el equilibrio)
$q_{sat}$	Cantidad adsorbida a la presión de saturación, mol/g
$R_M$	Radio del monolito, m
$t$	Tiempo, s
$v_s$	Velocidad superficial, m/s
$w_c$	Masa de carbono del monolito, g
$z$	Distancia desde la entrada del canal, m

**Subíndices y superíndices**

*	Interfase gas-superficie externa pared carbonosa ( $r=D_{in}/2$ )
0	Alimentación
av	Media
b	Fase gaseosa
c	Canal
i	Especie $i$
m	Monolito
p	Partícula
sat	Saturación
w	Pared carbonosa del monolito

**Números adimensionales**

Sh	Número de Sherwood
Re	Número de Reynolds

Sc Número de Schmidt

### Letras griegas

$\alpha$	Parámetro de anchura del perfil de la curva de ruptura
$\alpha_M$	Factor de forma en el perfil de velocidad de gas
$\beta$	Coefficiente de afinidad del adsorbato
$\varepsilon_m$	Fracción de huecos en el monolito
$\varepsilon_w$	Fracción de huecos en la pared carbonosa (porosidad)
$\mu$	Viscosidad, kg/ms
$\rho$	Densidad, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_{AB}, \Omega_{D, AB}$	Parámetros de Lennard-Jones
$\tau$	Tiempo adimensional
$\tau_w$	Tortuosidad interparticular de la pared carbonosa
$\xi$	Posición radial en el monolito

## VI.7 BIBLIOGRAFÍA

ARIS, A, *On the dispersion of matter in turbulent flow through a pipe*, Proc. Roy. Soc. A219, 186-203, 1956

BAAK, P, Prins Maurits Laboratory, TNO, Comunicación personal, 2002

BENNET, CJ; KOLACZKOWSKI, ST; THOMAS, WJ, *Determination of heterogeneous reaction kinetics and reaction rates under mass transfer controlled conditions for a monolith reactor*, Trans. I. Chem. Eng., 69 Part B, 209-220, 1991

BIRD, RB; STEWART, WE; LIGHTFOOT, EN, *Fenómenos de Transporte*, Ed. Reverté, 1977

CENTENO, TA, MARBÁN, G, FUERTES, AB, *Importance of micropore size distribution on adsorption at low adsorbate concentrations*, Carbon 41[5], 845-848, 2003

CYBULSKI, A; MOULIJN, JA, *Monoliths in heterogeneous catalysis*, Catal. Rev.-Sci. Eng. 36, 179-270, 1994

DELISO, EM, GADKAREE, KP; MACH, JF; STREICHER, KP, *Carbon-coated inorganic substrates*, U.S. Patent N°. 5 597 617, 1997

DELISO, EM; LACHMANN, IM; PATIL, MD; ZAUM, KF, *Activated carbon structures*, U.S. Patent N°. 5,356,852, 1994.

DERBYSHIRE, F; JAGTOYEN, M; ANDREWS, R; RAO, A, MARTIN-GULLÓN, I; GRULKE, EA, *Carbon materials in environmental applications*, in RADOVIC, LR (Ed.), *Chemistry and Physics of carbon*, vol. 27, Marcel Dekker Inc., New York, 2001

DOORY, K; SAID, BE; ULLAH, U; WALDRAM, SP, *The design and development of an active transport catalytic reactor*, I. Chem. E. Symp. Ser., 121, 425-429, 1990

DUBININ, MM, *Porous structure and adsorption properties of active carbons*, in WALKER, PL (Ed.), *Chemistry and Physics of carbon*, vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York, 1966

FOSTER, KL; FUERMAN, RG, ECONOMY, J; LARSON, SM; ROOD, MJ, *Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibres*, Chem. Mater., 4, 1068-1073, 1992

FUERTES, AB; MARBÁN, G; NEVSKAIA, DM, *Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fibre-based monoliths*, Carbon 41, 87-96, 2003

GADKAREE, KP, *Extruded structures from thermosetting resins*, U.S. Patent N°. 5,820,967, 1998

GADKAREE, KP, *Carbon honeycombs structures for adsorption applications*, Carbon 36, 9981, 1998

GADKAREE, KP; MACH, JP, *Method of making activated carbon honeycombs varying adsorption capacities*, U.S. Patent N°. 5,510,063, 1996.

GADKAREE, KP, *Method of making activated carbon bodies having improved adsorption properties*, U.S. Patent N°. 6,187,713, 2001

HAWTHORN, RD, *Afterburners catalysis-effects of heat and mass transfer between gas and catalyst surface*, AIChE Symp. Ser., 70 (137), 428-438, 1974

HAYES, RE; KOLACKOWSKI, ST, *Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors*, Chem. Eng. Sci., 49 [22], 3587-3599, 1994

HINDMARSH, AC, *ODEPACK, A systematized collection of ODE solvers*, Elsevier, Amsterdam, 1983

HOLMGREN, A; ANDERSSON, B, *Mass transfer in monolith catalysts-CO oxidation experiments and simulations*, Chem. Eng. Sci., 53 [14], 2285-2298, 1998

HUNTER, P; OYAMA, ST, *Control of Volatile Organic Compounds Emissions-Conventional and Emerging Technologies*, John Wiley & Sons, New York, 2000

LINDERS, MJG, *Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems; from elementary steps to process design*, PhD. Thesis, Delft University of Technology, 1999

LINDERS, MJG; MALLENS, EPJ; VAN BOKHOVEN, JJGM; KAPTEIJN F; MOULIJN JA, *Breakthrough of Shallow Activated Carbon Beds under Constant and Pulsating Flow*, AIHA Journal, vol.66, March/April, 173-180, 2003

LINDERS, MJG; VAN DER WEIJST, MBL; VAN BOKHOVEN, JJGM; KAPTEIJN F; MOULIJN JA., *Design of an industrial adsorption process with activated carbon for the removal of hexafluoropropylene from wet air*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 [15], 3171-3180, 2001

RUTHVEN, DM, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984

SCHNEIDER, R; KIESSLING, D; WENDT, G; BURCKHARDT, W; WINTERSTEIN, G, *Perovskite-type oxide monolithic catalysts for combustion of chlorinated hydrocarbons*, Catal. Today 47, 427-435, 1999

SCHIESSER, WE, *The Numerical Method of Lines - Integration of Partial Differential Equations*; Academic Press, Inc., London, 1991.

SILEBI, CA; SCHIESSER, WE, *Dynamic Modeling of Transport Process Systems*; Academic Press, Inc.: London, 1992



SUNGKONO, IE; KAMEYAMA, H; KOYA, T, *Development of catalytic combustion technology of VOC materials by anodic oxidation catalysts*, Appl. Surface Sci., 121/122, 425-428, 1997

TAYLOR, G, *Dispersion of soluble matter in solvent flow slowly through a tube*, Proc. Roy. Soc., A219, 186-203, 1953

TAYLOR, G, *The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe*, Proc. Roy. Soc., A223, 446-468, 1954

ULLAH, U; WALDRAM, SP; BENNET, CJ; TRUEX, T, *Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions*, Chem Eng Sci. 47 (9-11), 2413-2418, 1992

VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*, Microp. Mesop. Mat. 43, 113-126, 2001

VAN DER LINDE, SC; NIJHUIS, TA; DEKKER, FHM; KAPTEIJN, F; MOULIJN, JA, *Mathematical treatment of transient kinetic data: Combination of parameter estimation with solving the related partial differential equations*, Appl. Catal. A Gen. 151, 27-57, 1997

VOTRUBA, J; MIKUS, O; NGUEN, K; SKRIVANEK, J, *Heat and mass transfer in honeycomb catalysts II*, Chem. Eng. Sci. 30, 201-206, 1975

WENDLAND, DW, *The segmented oxidizing monolith catalytic converter. Theory and performance*, Trans. ASME, 102, 194-198, 1980

WILLIAMS, FJ; PALERMO, A; TIKHOV, MS; LAMBERT, RM, *Mechanism of alkali promotion in heterogeneous catalysis under realistic conditions: applications of electron spectroscopy and electrochemical promotion to the reduction of NO by Co and by propene over rhodium*, Surface Sci., 482-485, 177-182, 2001

YATES, M; BLANCO, J; AVILA, P; MARTIN, MP, *Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification*, Microp. and Mesop. Materials 37, 201-208, 2000

ZERBONIA, RA; SPIVEY, JJ; AGARWAL, SK; DAMLE, AS; SANFORD, CW,  
Survey of *Control technologies for low concentration organic vapor gas  
streams*, EPA-456/R-95-003, 1995 (disponible en [www.epa.gov](http://www.epa.gov))

## CONCLUSIONES GENERALES

Este trabajo versa sobre la preparación de materiales cerámico-carbono de tipo celular y su aplicación como soporte de catalizadores de desnitrificación, basados en óxidos de manganeso y vanadio, y como adsorbentes de n-butano en bajas concentraciones. Las principales conclusiones que se pueden extraer de esta Tesis son las siguientes:

En cuanto a la preparación de los monolitos cerámico-carbono:

- Se ha desarrollado un método de preparación de monolitos cerámico-carbono que permite modificar las propiedades superficiales del material resultante en función de su uso final como soporte de catalizadores o material adsorbente. Las etapas principales del método desarrollado son: i) impregnación con una resina fenólica de tipo novolak; ii) eliminación del exceso de disolución polimérica mediante rotación del monolito impregnado; iii) curado del monolito impregnado (150°C, 1h); iv) carbonización del monolito (N<sub>2</sub>, 700°C, 1h); y v) activación del monolito carbonizado (vapor de agua, 25%; 700°C) hasta el grado de activación deseado.

En lo referente a los catalizadores de desnitrificación:

- A partir de materiales cerámico-carbono cuyas características superficiales fueron optimizadas, se prepararon catalizadores de óxidos de manganeso y óxidos de vanadio activos en la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) con amoníaco a bajas temperaturas (<200°C).
- Durante las etapas de desarrollo del material cerámico-carbono y del catalizador se efectuó una caracterización de ambos que permitió conocer cómo evolucionan las propiedades de estos materiales durante el proceso de preparación del catalizador y las razones por las que un tratamiento produce o no un aumento de la actividad catalítica de los catalizadores desarrollados.

### 340 Conclusiones generales

- Los catalizadores de óxidos de manganeso y óxidos de vanadio desarrollados presentan una elevada actividad catalítica para la SCR de  $\text{NO}_x$  a baja temperatura, muy superior a la del soporte original y a la de otros catalizadores soportados sobre carbono descritos en la literatura. Además, la selectividad hacia la formación de  $\text{N}_2$  obtenida con estos catalizadores es superior al 90% para temperaturas inferiores a  $175^\circ\text{C}$ . Para los dos tipos de catalizadores se produce un aumento de la velocidad de reacción con la presión parcial de oxígeno, aunque se ha comprobado que la reacción tiene lugar incluso en ausencia del mismo. La velocidad de reacción está fuertemente influenciada por la presión parcial de  $\text{NO}$  y es independiente de la presión parcial de  $\text{NH}_3$ .
- La presencia de vapor de agua en los gases de reacción produce una pérdida de la actividad catalítica de la reacción SCR que se recupera al retirar el vapor de agua de la corriente gaseosa, mientras que la presencia de  $\text{SO}_2$  produce una desactivación irreversible del catalizador ( $150^\circ\text{C}$ ). En el caso de los catalizadores de vanadio esta desactivación es poco significativa por lo que podrían utilizarse en presencia de dicho gas.
- El mantenimiento durante largos periodos de tiempo de los catalizadores de óxidos de vanadio en el conducto de salida de gases de una central térmica produce una importante pérdida de su actividad catalítica. Esta desactivación ocurre como consecuencia de la suma de varias causas, de las cuales el envenenamiento por arsénico es la más importante.

Los estudios de respuesta a escalón y desorción térmica programada llevados a cabo sobre el catalizador de óxidos de manganeso en una gran variedad de condiciones permitieron alcanzar las siguientes conclusiones:

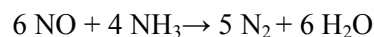
- La fase activa del catalizador consiste en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  no estequiométrico, compuesto por una fase octaédrica ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) y una fase tetraédrica ( $\text{MnO}$ ) que presenta un cierto exceso de oxígeno. Al someter al catalizador a tratamientos térmicos suaves, parte del oxígeno enlazado al  $\text{Mn}^{3+}$  octaédrico puede eliminarse dando lugar a la formación de

vacantes de oxígeno, claves en el proceso SCR. A 125°C el O<sub>2</sub> no es capaz de disociarse en estas vacantes.

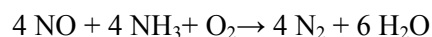
- Las especies derivadas del NO presentes en la superficie del catalizador son de tres tipos: nitrosilos, nitritos lineales o puente y nitratos. Los nitrosilos se forman a partir de NO fisisorbido en las vacantes octaédricas y pueden disociarse en N<sub>2</sub> si ocupan vacantes contiguas; también pueden dar lugar a NO<sub>2</sub> por reacción con O<sub>2</sub> gaseoso. Los nitritos se forman por adsorción del NO en los átomos de oxígeno del Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> octaédrico. En condiciones SCR estacionarias estos nitritos no están presentes en la superficie del catalizador, puesto que compiten con NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O por los mismos centros de adsorción. La formación de nitratos se produce por reacción de NO<sub>2</sub> con grupos hidroxilo (relacionados con el exceso de oxígeno) de la fase MnO tetraédrica. Estos nitratos producen la progresiva desactivación catalítica de esta fase.
- El NH<sub>3</sub> se adsorbe débilmente por enlaces de hidrógeno en los átomos de oxígeno de la fase octaédrica del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, convirtiéndose parcialmente en grupos oxiamina (-ONH<sub>2</sub>) por reacción con oxígeno estructural del óxido, siendo esta una especie activa en la reacción SCR. También se forman iones amonio por adsorción del NH<sub>3</sub> en los grupos hidroxilo de la fase tetraédrica, siendo esta la especie de NH<sub>3</sub> de la fase tetraédrica activa en la reacción SCR.
- A 125°C la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de tipo ER, en el que el NO<sub>2</sub> (o el NO menos reactivo) reacciona desde la fase gaseosa con las especies superficiales de NH<sub>3</sub> activas. Dependiendo de las especies de NH<sub>3</sub> involucradas en la reacción esta tiene lugar por dos mecanismos SCR diferentes:

**SCR por grupos oxiamina:** Este es un mecanismo estacionario que a 125°C comprende las siguientes etapas: i) adsorción de amoníaco en átomos de oxígeno, ii) formación de grupos oxiamina, iii) reacción SCR de los grupos oxiamina con NO gaseoso (en ausencia de oxígeno) o NO<sub>2</sub> (tres veces más rápida que la reacción con NO) formado por

oxidación de nitrosilos con oxígeno en fase gas, iv) deshidroxilación de la fase octaédrica y v) oxidación superficial de las vacantes de oxígeno por reducción de nitrosilos a N<sub>2</sub> en las mismas. El proceso global SCR se describe mediante la reacción:



**SCR por iones amonio:** A 125°C este mecanismo tiene lugar en estado pseudo estacionario puesto que la fase sólida donde transcurre es progresivamente desactivada como consecuencia de la formación de nitratos superficiales estables. Inicialmente es responsable de ~60% de la reducción de NO a N<sub>2</sub>. Comprende las siguientes etapas: i) formación de iones amonio en grupos hidroxilo (exceso de oxígeno) de la fase tetraédrica y ii) reacción SCR de los iones amonio con NO<sub>2</sub> en fase gas formado mediante la oxidación de nitrosilos por parte del O<sub>2</sub> en fase gas. El proceso SCR global es:



- A temperaturas más elevadas el mecanismo evoluciona hacia un mecanismo limitante en el que el NO reemplaza al NO<sub>2</sub> como reactivo principal para la reacción SCR, la reoxidación de la fase activa se lleva a cabo por O<sub>2</sub> en fase gas en lugar de NO/O<sub>2</sub> y la formación de nitratos no tiene lugar puesto que no existe NO<sub>2</sub> disponible.

Finalmente, el análisis de los monolitos cerámico-carbono en el proceso de adsorción de n-butano en bajas concentraciones ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- En este trabajo se ha optimizado la preparación de monolitos cerámico-carbono activados para la adsorción en condiciones dinámicas de n-butano en bajas concentraciones. Los materiales resultantes presentan buenas capacidades de adsorción en dichas condiciones, mejores que las que presentan los carbones activos comerciales utilizados normalmente en adsorción de VOCs. El aumento de la longitud del sistema monolítico así como el aumento de la densidad de celdas produce un mejor comportamiento en las

condiciones de adsorción estudiadas, que se corresponde con un aumento de la capacidad efectiva de adsorción dinámica, la cual se sitúa en torno al 90% de la capacidad del sistema en el equilibrio. La separación mediante espacios vacíos de los monolitos cerámico-carbono mejora su rendimiento en condiciones dinámicas al permitir una mejor redistribución del flujo en los canales, lo que se traduce en un aumento de la capacidad efectiva de adsorción.

- En el rango de muy bajas concentraciones de n-butano los materiales desarrollados presentan un comportamiento muy superior al de los lechos de carbón activo. Este hecho es de gran interés en aquellos casos en los que concentraciones muy bajas de VOCs sean tóxicas. Además, en condiciones en las que el flujo de contaminante no es continuo, los monolitos presentan un comportamiento aún más favorable, lo que les hace *a priori* interesantes para su aplicación en máscaras antigás.
- En esta Tesis se presenta un modelo para la simulación del comportamiento de los monolitos cerámico-carbono en las condiciones de adsorción dinámica. El ajuste de los datos experimentales se consigue al considerar que existe una distribución parabólica de velocidades de gas en el interior de la cámara de adsorción. El perfil de velocidades se hace más plano con la longitud y el aumento de la densidad de celdas del sistema monolítico, debido a la redistribución del gas a través de las paredes del monolito.

## ANEXO I

**BALANCE DE MATERIA EN LA FASE GAS PARA UN CANAL DEL MONOLITO**

En la figura AI.1 se representa la sección transversal axial de un canal del monolito. En dicha figura se considera que todo el carbono está localizado en la parte interna del canal como una película continua y no se representa la pared cerámica.

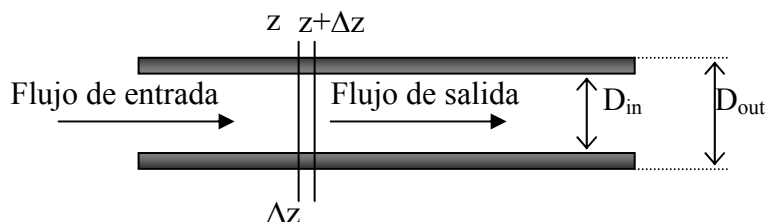


Figura AI.1 Sección transversal axial de un canal

El balance global en un elemento diferencial de volumen de longitud  $\Delta z$  se define como:

$$\frac{\partial N_i^b}{\partial t} = \phi_i^z - \phi_i^{z+\Delta z} - \dot{Q}_i^* \quad [\text{AI-1}]$$

donde  $\phi_i^z$  es el flujo molar del componente  $i$  (mol/s) en la entrada del elemento,  $\phi_i^{z+\Delta z}$  es el flujo molar del componente  $i$  a la salida del elemento diferencial y  $\dot{Q}_i^*$  es la velocidad de adsorción de  $i$  (mol/s).

El término de acumulación se define según la ecuación [AI.2] en la que  $N_i^b$  son los moles de adsorbato,  $A$  es la sección externa transversal del canal [ $A = D_{\text{out}}^2$ ] y  $\epsilon_m$  la porosidad

$$\frac{\partial N_i^b}{\partial t} = A \epsilon_m \Delta z \frac{\partial C_i^b}{\partial t} \quad [\text{AI.2}]$$

El flujo molar de adsorbato que entra en el sistema en  $z$  es [AI.3]:



$$\phi_i^z = C_i^z \phi_v^z + A \varepsilon_m J_i^z \quad [\text{AI.3}]$$

siendo  $\phi_v$  el flujo volumétrico global. La densidad de flujo molar se define como:

$$J_i^z = -\mathcal{D}_{ax} \frac{\partial C_i^b}{\partial z} \quad [\text{AI.4}]$$

El flujo molar de adsorbato que abandona el sistema en  $z+\Delta z$  es:

$$\phi_i^{z+\Delta z} = C_i^{z+\Delta z} \phi_v^{z+\Delta z} + A \varepsilon_m J_i^{z+\Delta z} \quad [\text{AI.5}]$$

El término que incluye la transferencia de material a través de la interfase gas-sólido y la adsorción del adsorbato puede escribirse como:

$$\dot{Q}_i^* = \pi D_{in} \Delta z k_f (C_i^b - C_i^*) \quad [\text{AI.6}]$$

siendo  $k_f$  el coeficiente de transferencia externa de materia

El balance global queda entonces:

$$A \varepsilon_m \Delta z \frac{\partial C_i^b}{\partial t} = C_i^z \phi_v^z + A \varepsilon_m J_i^z - (C_i^{z+\Delta z} \phi_v^{z+\Delta z} + A \varepsilon_m J_i^{z+\Delta z}) - \pi D_{in} \Delta z k_f (C_i^b - C_i^*) \quad [\text{AI.7}]$$

O bien se puede reescribir como:

$$A \varepsilon_m \frac{\partial C_i^b}{\partial t} = \frac{C_i^z \phi_v^z - C_i^{z+\Delta z} \phi_v^{z+\Delta z}}{\Delta z} + \frac{A \varepsilon_m J_i^z - A \varepsilon_m J_i^{z+\Delta z}}{\Delta z} - \pi D_{in} k_f (C_i^b - C_i^*) \quad [\text{AI.8}]$$

Y cuando  $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial C_i^b}{\partial t} = \frac{-\phi_v}{A \varepsilon_m} \frac{\partial C_i^b}{\partial z} - \frac{\partial J_i}{\partial z} - \frac{\pi D_{in}}{A \varepsilon_m} k_f (C_i^b - C_i^*) \quad [\text{AI.9}]$$

Es posible simplificar esta ecuación incluyendo estas dos consideraciones

$$v_s = \frac{\phi_v}{A \varepsilon_m} \quad [\text{AI.10}]$$

$$\frac{\pi D_{\text{in}}}{A \varepsilon_m} = a' \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \quad [\text{AI.11}]$$

$$\text{Además } \left. \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \right|_{r=\frac{D_{\text{in}}}{2}} = \frac{k_f}{\mathcal{D}_{\text{eff}}} (C_i^b - C_i^*) \quad [\text{AI.12}]$$

Por lo que finalmente se llega a:

$$\frac{\partial C_i^b}{\partial t} = -v_s \frac{\partial C_i^b}{\partial z} + \mathcal{D}_{\text{ax}} \frac{\partial^2 C_i^b}{\partial z^2} - a' \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m} \mathcal{D}_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \right|_{r=\frac{D_{\text{in}}}{2}} \quad [\text{AI.13}]$$



## ANEXO II

## BALANCE DE MATERIA EN LA PARED CARBONOSA DEL CANAL

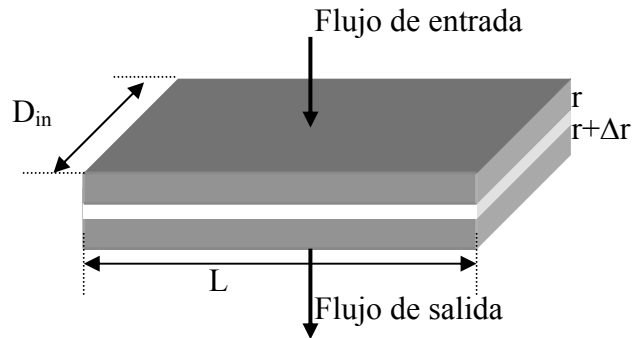


Figura AII.1 Pared carbonosa del monolito

El balance de materia global en un elemento diferencial de volumen de la pared carbonosa de espesor  $\Delta r$  se define como:

$$\frac{\partial N_i^w}{\partial t} = D_{in} \times L \times (J_i^r - J_i^{r+\Delta r}) - \dot{Q}_i \quad [\text{AII-1}]$$

Los términos de entrada y salida pueden escribirse como:

$$J_i^r = -\mathcal{D}_{eff} \left. \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \right|_r \quad [\text{AII.2}]$$

$$J_i^{r+\Delta r} = -\mathcal{D}_{eff} \left. \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \right|_{r+\Delta r} \quad [\text{AII.3}]$$

Y el término de adsorción puede escribirse como:

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial q}{\partial t} \times D_{in} \times L \times \Delta r \quad [\text{AII.4}]$$

Así, el balance de masas viene dado por:

$$\frac{\partial C_i^w}{\partial t} D_{in} L \Delta r = -\mathcal{D}_{eff} \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \Big|_r D_{in} L - \left( -\mathcal{D}_{eff} \frac{\partial C_i^w}{\partial r} \Big|_{r+\Delta r} D_{in} L \right) - \left( \frac{\partial q}{\partial t} D_{in} L \Delta r \right)$$

[AII.5]

Y cuando  $\Delta r \rightarrow 0$

$$\frac{\partial C_i^w}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 C_i^w}{\partial r^2} - \frac{\partial q}{\partial t}$$

[AII.6]

### ANEXO III

#### PUBLICACIONES

Las publicaciones que se han generado durante el desarrollo de esta Tesis y que se incluyen a continuación son las siguientes:

- VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths*, Microp. Mesop. Mat. 43, 113-126, 2001
- VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Carbon-Ceramic Cellular Monolith-supported Manganese Oxides*, Catalysis Today 69, 259-264, 2001
- VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Low temperature SCR over carbon-ceramic supported catalysts*, Applied Catal. B, aceptado, 2003

Asimismo han sido aceptadas las siguientes comunicaciones a Congresos:

- VALDÉS-SOLÍS, T; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Deactivation of carbon-ceramic monolith-supported catalysts during SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>*, Carbon 2003, Oviedo, 6-10 de julio de 2003
- VALDÉS-SOLÍS, T; LINDERS, MJG; KAPTEIJN, F; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Adsorption performance of carbon-ceramic monoliths at low-concentration VOC*, Carbon 2003, Oviedo, 6-10 de julio de 2003
- VALDÉS-SOLÍS, T; LINDERS, MJG; KAPTEIJN, F; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Modelling of the breakthrough performance of carbon-ceramic monoliths in gas adsorption*, Carbon 2003, Oviedo, 6-10 de julio de 2003

Además, han sido enviados para su publicación los siguientes trabajos:

- MARBÁN, G; VALDÉS-SOLÍS, T; FUERTES, AB, *Mechanism of the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon-supported Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. I. Active phase and role of surface NO specie*, J. Catalysis.

- MARBÁN, G; VALDÉS-SOLÍS, T; FUERTES, AB, *Mechanism of the low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon-supported Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. II. Role of NH<sub>3</sub> species. SCR mechanism*, J. Catalysis

Por último el siguiente trabajo se encuentra en fase de preparación:

- VALDÉS-SOLÍS, T; LINDERS, MJG; KAPTEIJN, F; MARBÁN, G; FUERTES, AB, *Adsorption performance at low-concentration VOC of carbon-ceramic monoliths and modelling*