

Reducción Heterogénea de NO_x sobre Materiales Carbonosos

Covadonga Pevida García

Dpto. de Tecnología Energética y Medioambiental
Instituto Nacional del Carbón, CSIC



Durante la combustión del carbón se generan una serie de contaminantes entre los que se encuentran los óxidos de nitrógeno, N₂O, NO y NO₂, los dos últimos habitualmente se engloban en un solo grupo, denominado NO_x. Estos óxidos están involucrados en muchos de los problemas medioambientales más acuciantes: el llamado "efecto invernadero", la destrucción de la capa de ozono estratosférico, lluvia ácida, *smog* fotoquímico, etc.

El llamado "efecto invernadero" es en sí, un fenómeno natural. Los gases responsables de este efecto se han mantenido en concentración media prácticamente constante a través del tiempo, siguiendo ciclos naturales de formación y destrucción. Sin embargo, desde la Revolución Industrial, los niveles de emisión de estos gases han sufrido un progresivo aumento con el tiempo. Este aumento, de origen fundamentalmente antropogénico, puede llegar a sobrepasar los niveles que los procesos naturales pueden contrarrestar. Y en los últimos tiempos este equilibrio parece haberse roto, detectándose un aumento gradual de CO₂, NO, CH₄, etc., en la atmósfera.

Los óxidos de nitrógeno pueden provenir de dos fuentes: naturales y antropogénicas. Entre las fuentes naturales se encuentran la actividad bacteriana que interviene tanto en la eliminación como en la emisión de NO_x; emisiones procedentes de distintos ecosistemas como los bosques, las emisiones de compuestos nitrogenados por los océanos, así como fenómenos atmosféricos, tales como los rayos, que pueden proporcionar la energía suficiente para hacer reaccionar el nitrógeno con el oxígeno presente en el aire.

Entre las fuentes antropogénicas el sector *transporte* es el responsable de más del 60% de las emisiones totales. El transporte marítimo utiliza como principal combustible fuelóleo de baja calidad, que puede llegar a emitir más de 70 g NO₂ por kg de combustible.

Los automóviles, dado el elevado número de fuentes emisoras que existen, son uno de los factores más importantes dentro de las emisiones de origen antropogénico. Los catalizadores de algunos automóviles reducen las emisiones de muchos contaminantes, incluido NO; sin embargo, suele ser a costa de aumentar el nivel de N₂O emitido.

Las *centrales térmicas* son el sector, después del transporte, que contribuye en mayor medida a las emisiones de NO_x. Determinar las distintas contribuciones de los diferentes combustibles utilizados en todo el mundo es una tarea realmente complicada. Cada recurso energético, así como cada tecnología, genera emisiones distintas. En el caso de las emisiones debidas a las grandes instalaciones de combustión en España, las centrales que queman carbón son las que contribuyen en mayor medida a las emisiones de NO_x [1].

Por cada unidad de energía generada en una central térmica (MJ), la combustión de carbón produce una media de 245 mg de NO_x, los combustibles líquidos 155 mg y el gas natural 115 mg. En la Figura 1 se muestra la contribución de las grandes instalaciones de combustión en España durante el año 2002, a la emisión total de NO_x (296 kt).

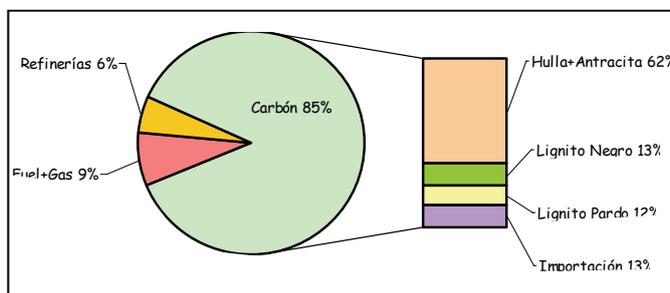


Figura 1 Contribución relativa de las grandes instalaciones de combustión en España, durante el año 2002, a las emisiones de NO_x [1].

En 1988 la CEE adoptó diversas normativas sobre la limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes, procedentes de grandes instalaciones de combustión. Esta directiva puso como

Reducción Heterogénea de NO_x sobre Materiales Carbonosos

objetivo para España que en el año 2003 se redujeran las emisiones de NO_x en un 40% respecto a las de 1980, lo que supuso un límite máximo de emisión de 220 kt de NO_x en 2003. En la actualidad, existe una nueva legislación relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. Esta directiva, 96/61 establece criterios para determinar los valores límite de emisión, los parámetros y las medidas técnicas equivalentes, basándose en las mejores técnicas disponibles desde el punto de vista medioambiental

El futuro de la generación de energía a partir del carbón está estrechamente vinculado con la preocupación por el medio ambiente. Las nuevas tecnologías de combustión modifican el proceso, creando unas condiciones de operación favorables para la reducción de NO_x proveniente de la materia volátil, disminuyendo así la proporción final de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, el residuo carbonoso o carbonizado es un material rico en nitrógeno y constituye la principal fuente de NO_x. Por ello, la investigación actual está dirigida a minimizar las emisiones de NO_x provenientes del carbonizado.

En el departamento de Tecnología Energética y Medioambiental del Instituto Nacional del Carbón se han venido desarrollando a lo largo de los últimos diez años distintos proyectos de investigación encaminados al estudio de la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno. En este marco, el presente trabajo constituye un estudio fundamental sobre la reducción heterogénea de NO sobre la superficie de materiales carbonosos. Como puntos más relevantes del mismo destacar la obtención de un carbón modelo, de composición y propiedades perfectamente definidas, y el desarrollo de una sistemática experimental específica para el estudio de la reducción heterogénea de NO.

El conocimiento de la química del carbón es fundamental para la comprensión de los mecanismos involucrados en las emisiones de óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno contenido en el carbón. El carbón tiene una estructura química compleja, integrada por agrupamientos aromáticos enlazados entre sí, es insoluble y no cristalino. Además, la concentración de

heteroátomos (nitrógeno, azufre, oxígeno) presentes es relativamente baja, por lo que es difícil el estudio en el propio carbón de las transformaciones que las distintas funcionalidades sufren en procesos de pirólisis y combustión.

Distintos autores han desarrollado estudios sobre la reducción heterogénea de NO sobre materiales carbonosos empleando carbonizados de resinas fenol-formaldehído [2,3,4], grafitos [5] y carbones activos [6,7,8]. Frente a la complejidad estructural del carbón, el empleo de compuestos modelo facilita notablemente el estudio, aportando funcionalidades conocidas en un entorno químico definido. Sin embargo, esta simplificación no considera aspectos importantes como la estructura del carbón, las interacciones entre grupos superficiales o la existencia de entrecruzamientos.

En el presente trabajo, a partir de compuestos modelo de composición y propiedades definidas, se obtuvo un carbón modelo que se empleó como material carbonoso de partida para los estudios de reducción heterogénea de NO. Este carbón modelo representa adecuadamente la matriz carbonosa –funcionalidades de nitrógeno incluidas- y presenta el mismo tipo de centros activos que un carbón bituminoso alto en volátiles.

OBTENCIÓN DE UN CARBÓN MODELO

En primer lugar, se seleccionaron compuestos modelo representativos de la matriz carbonosa y de las funcionalidades de nitrógeno contenidas en un carbón bituminoso alto en volátiles. Los polímeros modelo permiten el estudio de la estructura carbonosa, proporcionando información sobre las reacciones que involucran a los constituyentes macromoleculares en el carbón. Asumiendo que la matriz carbonosa del carbón está compuesta por unidades aromáticas e hidroaromáticas entrecruzadas por puentes, alifáticos o éter, para formar agregados macromoleculares, la resina fenol-formaldehído (RPF), parece el polímero modelo idóneo para simular esta estructura.

La mayor parte del nitrógeno en el carbón se encuentra ligado a la fracción orgánica carbonosa e integrado en

Reducción Heterogénea de NO_x sobre Materiales Carbonosos

anillos aromáticos, pirrólicos y piridínicos, fundamentalmente. El empleo de compuestos modelo de nitrógeno proporciona funcionalidades perfectamente definidas, en concentración suficiente y con una menor complejidad estructural que un carbón mineral. En el presente trabajo se eligieron los siguientes compuestos nitrogenados para la elaboración del carbón modelo: Polivinilpirrolidona (PVP), Poli-4-vinilpiridina (p4VP), Acridina (AC) y 9-Cianoantraceno (9CYA).

Para la obtención de la mezcla modelo final, a la que se denominó *carbón modelo*, se llevó a cabo un proceso de optimización utilizando para ello un dispositivo integrado por una termobalanza y un espectrómetro de masas (TG-MS) acoplado. Puesto que el carbón modelo debe simular el comportamiento de un carbón bituminoso alto en volátiles, la optimización se realizó teniendo en cuenta el comportamiento del carbón Camocha (CA) –tomado como referencia en este estudio– en procesos de tratamiento térmico, fundamentalmente la desvolatilización, considerada como la etapa inicial en la mayoría de los procesos de utilización del carbón.

En la Tabla 1 se muestran los análisis inmediato y elemental correspondientes a los carbones modelo y CA. Los contenidos en volátiles, carbono e hidrógeno son muy similares. Sin embargo, el carbón modelo es más rico en nitrógeno y oxígeno. Cabe destacar la ausencia de materia mineral en el carbón modelo, lo cual elimina el efecto que esta pudiera tener en el estudio de mecanismos de reacción.

CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN MODELO

Tenemos un carbón modelo, de composición conocida y comportamiento térmico similar al de un carbón mineral elegido como referencia. Es indudable que el empleo de este carbón modelo va a suponer unas ventajas claras para la elucidación de mecanismos de reacción, la primera de ellas, que su composición es conocida. Sin embargo, puesto que la reactividad de un material no depende únicamente de su composición sino también, y muy especialmente en el caso de reacciones heterogéneas, de sus características texturales y estructurales, se llevó a cabo una caracterización exhaustiva del carbón modelo. Se analizó su comportamiento térmico en experimentos de pirólisis, perfiles de combustión y reactividad isotérmica frente al oxígeno. Se caracterizó su textura -porosa y óptica-, y su estructura -difracción de rayos X- y finalmente se estudió su química superficial -análisis XPS, método de Boehm y adsorción de vapor de agua-.

En virtud de las similitudes de comportamiento en pirólisis y combustión, tanto en lo que respecta a la pérdida de masa como a la evolución de especies gaseosas, entre el carbón modelo y el carbón mineral CA, se propusieron mecanismos de formación para las especies gaseosas generadas, tomando como referencia el comportamiento de las funcionalidades presentes en el carbón modelo. En el caso particular de la formación de NO, se puso de manifiesto que las principales contribuciones provienen de las funcionalidades pirrólicas.

Tabla 1 Análisis inmediato y microanálisis elemental de los carbones Camocha (CA) y modelo (CM)

	Análisis inmediato		Microanálisis elemental				
	(% masa, cp)		(% masa, cp)				
	Materia volátil	Cenizas*	C	H	N	S	O
CA	40,8	7,6	84,3	5,5	1,8	1,6	6,8
CM	39,2	—	81,8	5,3	2,7	—	10,2

cp: base combustible puro; * calculado en base seca

Reducción Heterogénea de NO_x sobre Materiales Carbonosos

El carbonizado modelo presenta una tipología de centros activos en superficie similar a la del carbonizado CA, pero en mayor concentración. Este hecho, junto con la mayor accesibilidad a los centros activos, facilita el estudio de reacciones heterogéneas gas-sólido, fundamentales para el conocimiento de los mecanismos de formación-reducción de NO.

ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN HETEROGÉNEA DE NO

Una vez obtenido y caracterizado el carbón modelo se estuvo en disposición de abordar el estudio de la reducción heterogénea de NO sobre la superficie de materiales carbonosos, en concreto, sobre la superficie del carbonizado modelo. Con objeto de determinar la influencia de la presencia de nitrógeno en el carbonizado modelo sobre la reducción de NO, se preparó un *carbonizado modelo sin nitrógeno*.

El dispositivo experimental utilizado estuvo compuesto por un espectrómetro de masas (MS) y un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF) montados en paralelo, y acoplados ambos a un analizador termogravimétrico (TG). En la Figura 2 se muestra una imagen del mismo. En una primera etapa se desarrolló una sistemática experimental que permitiera el análisis cuantitativo simultáneo por MS e IRTF.

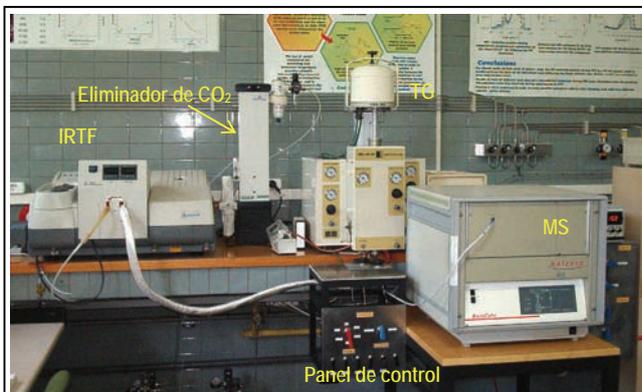


Figura 2. Imagen del dispositivo TG-MS-IRTF utilizado en el presente trabajo.

El estudio de la reducción heterogénea de NO sobre los carbonizados modelo –con y sin nitrógeno– se dividió en dos grandes bloques: estudios de reducción a temperatura programada y estudios de reducción isotérmica. Se analizó la influencia del tipo y concentración de centros activos así como del contenido en nitrógeno en el carbonizado y se consideraron dos intervalos de temperatura: baja temperatura, con objeto de estudiar la quimisorción de NO y alta temperatura, donde predomina la gasificación del carbonizado con NO.

Los resultados obtenidos mostraron que el nitrógeno de composición tiene una escasa participación en la reducción heterogénea de NO, tal como se deduce del comportamiento similar de los carbonizados modelo con y sin nitrógeno. Quimisorción y gasificación no son procesos independientes dentro de la reducción heterogénea de NO sobre la superficie de materiales carbonosos y la temperatura es un parámetro fundamental que determina el mecanismo de reacción.

Se llevaron a cabo, asimismo, estudios de cinética en régimen estacionario. El empleo de ¹⁵NO como gas de reacción puso de manifiesto el papel que juegan los complejos superficiales de nitrógeno como intermedios en la reacción NO-C.

Los resultados obtenidos permitieron el planteamiento de mecanismos de reducción heterogénea de NO sobre la superficie de materiales carbonosos. Todo ello en ausencia del efecto catalítico que podría derivarse de la presencia de materia mineral:

- En las condiciones experimentales del presente trabajo, la reacción global NO-C genera N₂ y CO₂ como principales productos de reducción.
- El mecanismo de quimisorción de NO sobre la superficie de materiales carbonosos implicaría la formación de N₂ simultáneamente a la de complejos superficiales oxigenados y, aunque en menor extensión, formación de complejos superficiales de nitrógeno.

Reducción Heterogénea de NO_x sobre Materiales Carbonosos

· Por su parte, el mecanismo global del proceso de reducción heterogénea de NO a alta temperatura resultaría de la combinación entre el ataque directo de NO sobre la superficie carbonosa formando complejos superficiales y la desorción de éstos creando nuevos centros de reacción.

El presente trabajo aporta un paso más en el conocimiento de la química involucrada en procesos de formación y reducción de óxidos de nitrógeno. Fruto del mismo son una serie de publicaciones en revistas científicas internacionales [9,10,11,12,13,14,15,16,17,18] donde se detallan tanto la metodología experimental seguida en las diferentes etapas del trabajo como los resultados experimentales obtenidos.

- [1] CNSE. Información básica del sector eléctrico, Comisión Nacional del Sistema Eléctrico, 1998 y 2002.
- [2] Chambrion, Ph., Kyotani, T. y Tomita, A. *Role of N-containing surface species on NO reduction by carbon*. Energy and Fuels, 12, 416-421, 1998.
- [3] Teng, H., Suuberg, E.M. y Calo, J.M. *Studies on the reduction of nitric oxide by carbon: the NO-carbon gasification reaction*. Energy and Fuels, 6, 398-406, 1992.
- [4] Teng, H. y Suuberg, E.M. *Chemisorption of nitric oxide. 1. Reversible nitric oxide sorption*. J. Phys. Chem., 97, 478-483, 1993.
- [5] de Soete, G.G. *Heterogeneous N₂O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustion*. 23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1257-1264, 1990.
- [6] Furusawa, T., Kunii, D., Osuma, A. y Yamada, N. *Rate of reduction of nitric oxide by char*. Int. Chem. Eng., 20, 239-244, 1980.
- [7] Illán-Gómez, M.J., Linares-Solano, A. y Salinas-Martínez de Lecea, C. *NO reduction by activated carbons. 1. The role of carbon porosity and surface area*. Energy and Fuels, 7, 146-154, 1993.
- [8] Illán-Gómez, M.J., Linares-Solano, A., Radovic, L.R. y Salinas-Martínez de Lecea, C. *NO reduction by activated carbons. 7. Some mechanistic aspects of uncatalyzed and catalyzed reaction*. Energy and Fuels, 10, 158-168, 1996.
- [9] Arenillas A., Rubiera F., Pevida C., Pis J.J. *A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59 (15-17), 685-701, 2001.
- [10] Arenillas A., Rubiera F., Pevida C., Pis J.J. *Thermogravimetric-mass spectrometric study on the evolution of nitrogen compounds during coal devolatilisation*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65 (1), 57-70, 2002.
- [11] Rubiera F., Arenillas A., Pevida C., García R., Pis J.J., Steel K.M., Patrick J.W. *Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralization*. Fuel Processing Technology, 79 (3), 273-279, 2002.
- [12] Arenillas A., Pevida C., Rubiera F., Pis J.J. *Comparison between the reactivity of coal and synthetic coal models*. Fuel, 82 (15-17), 2001-2006, 2003.
- [13] Arenillas A., Pevida C., Rubiera F., García R., Pis J.J. *Characterization of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behaviour of coal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71, 747-763, 2004.
- [14] Arenillas A., Rubiera F., Pevida C., Ania C.O., Pis J.J. *Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 76 (2), 593-602, 2004.
- [15] Arenillas A., Pevida C., Rubiera F., Palacios J.M., Navarrete R., Denoyel R., Rouquerol J., Pis J.J. *Surface characterisation of synthetic coal chars made from model compounds*. Carbon, 42, 1339-1344, 2004.
- [16] Pevida C., Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J. *Heterogeneous reduction of nitric oxide on synthetic coal chars*. Fuel, 84 (17), 2275-2279, 2005.



Reducción Heterogénea de NO_x sobre Materiales Carbonosos

[17] Arenillas A., Rubiera F., Moreno A.H., Pevida C., Pis J.J. *A study of the evolution of nitrogen compounds during coal devolatilisation*. Clean Air: Int. Journal on Environmental Combustion Technologies, 6, 1-16, 2005.

[18] Pevida C., Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J. *Synthetic coal chars for the elucidation of NO heterogeneous reduction mechanisms*. Fuel (enviada)

Covadonga Pevida García realizó su Tesis Doctoral titulada "Aplicación de compuestos modelo en la

elucidación de mecanismos de reducción heterogénea de NO sobre materiales carbonosos" en el departamento de Tecnología Energética y Medioambiental, INCAR. Por este trabajo de investigación, dirigido por los doctores Ana Arenillas, Fernando Rubiera y José Juan Pis recibió el 1^{er} premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2005. La Dra. Pevida ha realizado diversas estancias en centros extranjeros tanto pre-doctorales, en el laboratorio MADIREL (CNRS-Université de Provence, Francia), como post-doctorales, en el Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (CNRS-Université Lyon 1, Francia) y en el Fuel and Energy Centre (Nottingham University, Reino Unido), donde se encuentra en la actualidad.