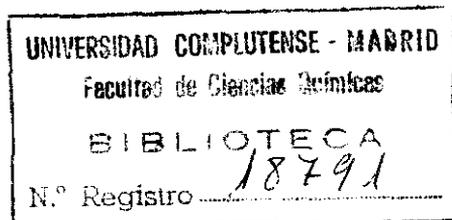


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Ingeniería Química

**DESARROLLO DE CATALIZADORES  
MONOLITICOS PARA LA ELIMINACION  
DE OXIDOS DE NITROGENO**



Ana María Bahamonde Santos

Madrid, 1992

Colección Tesis Doctorales. N.º 358/92

© Ana María Bahamonde Santos

Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.  
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.  
Madrid, 1992.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-38486-1992



La Tesis Doctoral de D. ANA MARIA BAHAMONDE  
SANTOS

Titulada "DESARROLLO DE CATALIZADORES MONOLITICOS  
PARA LA ELIMINACION DE OXIDOS DE NITROGENO"

Director Dr. D. PEDRO AVILA GARCIA

fue leída en la Facultad de CIENCIAS QUIMICAS  
de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 29  
de ENERO de 1992, ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. JOSE LUIS SOTELIC SANCHO

VOCAL D. JESUS BLANCO ALVAREZ

VOCAL D. SAGRARIO MENCHICROZ ECHENARRIA

VOCAL D. JUAN RAMON GONZALEZ VELASCO

SECRETARIO D. FELIX GARCIA OCHOA SORJA

habiendo recibido la calificación de APTO CUM  
LAUDE

Madrid, a 29 de Enero de 1992

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

Ana María Bahamonde Santos

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE CATALIZADORES  
MONOLITICOS PARA LA ELIMINACION  
DE OXIDOS DE NITROGENO

Director  
Pedro Avila García

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
C.S.I.C.

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Ingeniería Química

Madrid, 1992

La Tesis Doctoral de D<sup>a</sup> Ana María Bahamonde Santos titulada:

**"Desarrollo de catalizadores monolíticos para la eliminación de óxidos de nitrógeno"**. Director Dr. D. Pedro Avila García

fue leída en la Facultad de Ciencias Químicas de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE de Madrid, el día 29 de Enero de 1992, ante el tribunal constituido por los siguientes profesores :

PRESIDENTE : D. José Luis Sotelo Sancho  
VOCAL : D<sup>a</sup> Sagrario Mendioroz Echevarría  
VOCAL : D. Jesús Blanco Alvarez  
VOCAL : D. Juan Ramón González Velasco  
SECRETARIO : Félix García-Ochoa

habiendo recibido la calificación por unanimidad de APTO *"Cum Laude"*.

**A mis padres, Dora y Manolo.**

*Esta Tesis encierra la aportación de muchas personas que de múltiples maneras me han ayudado para que este trabajo, que tiene la forma de un libro, sea hoy una realidad palpable. A todos vosotros dedico también estos años de trabajo :*

*Al Dr. Pedro Avila García, director de esta Tesis y artífice del principio y final de la misma, por su constante dedicación, paciencia y amistad durante todo este tiempo.*

*A D. Carlos Chacón y D. Juan Miguel Ramos, por su gran apoyo y amistad, que han significado para mí un fuerte estímulo durante la realización de esta Tesis.*

*Al Dr. Jesús Blanco, jefe de la Unidad de Procesos de Descontaminación Ambiental, por sus enseñanzas y su importante experiencia personal dentro del mundo de la catálisis, que tanto me han servido y ayudado para la realización de este trabajo de investigación.*

*A mis compañeros de laboratorio : Cristina, siempre tan amable y servicial, y a Antonio quien con su paciencia y tesón me ha enseñado que hay que saber esperar para alcanzar el final.*

*A M<sup>a</sup> del Mar, siempre tan paciente y dispuesta a ayudarme en la escritura.*

*Al Dr. Ingemar Odenbrand del Departamento de Ingeniería Química II del Chemical Center de la Universidad de Lund (Suecia), quién puso a mi disposición todos los medios necesarios para poder llevar a cabo los experimentos del Estudio Cinético de este trabajo. También a todo su grupo de trabajo, por lo mucho que científica y humanamente me han aportado.*

*Al Dr. Félix García Ochoa y a la "casi" doctora Aurora Santos, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, por su amable acogida y su gran ayuda en la interpretación de los resultados del Estudio Cinético.*

*A todos los becarios y amigos, que durante estos años he conocido en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, y que juntos hemos partido del mismo puerto : Manolo, Rafa y M<sup>a</sup> Luisa, "el califato cordobés", Teresa, Miguel, Adrián, Marisa, Esperanza, Toñi, M<sup>a</sup> José, Luisa, Rosa, Marito,... con los que he compartido muchas horas de grata compañía y que siempre estarán en mi recuerdo.*

*A mis amigas, Dolores, Isabel, Pilar y Pilar, M<sup>a</sup> José y Blanca, uno de mis más preciados tesoros.*

*A todos mis amigos en general y en especial, a Begoña que siempre estuvo a mi lado, y a los que con mucho cariño y paciencia me han apoyado a superar y terminar la escritura de esta tesis : Félix, Margarita, Emilio y Gallego.*

## INDICE

Págs.

<b>I. INTRODUCCION</b> .....	1
I.1.- Catálisis y medio ambiente .....	4
I.2.- <u>Catalizadores Monolíticos</u> .....	5
I.3.- Sistemas de Reducción Catalítica Selectiva de NO .....	11
I.4.- Objetivos .....	20
<b>II. TECNICAS EXPERIMENTALES</b> .....	21
II.1.- Preparación de catalizadores .....	22
II.1.1.- Materiales .....	22
II.1.1.1.- Precursores de los óxidos metálicos .....	22
II.1.1.2.- Aglomerantes .....	24
II.1.2.- Métodos de preparación .....	26
II.1.2.1.- Conformación del catalizador .....	28
II.2.- Técnicas de caracterización .....	29
II.2.1.- Dinamometría .....	29
II.2.2.- Difracción de Rayos - X .....	29
II.2.3.- Porosimetría de Mercurio .....	30
II.2.4.- Microscopía Electrónica de Barrido y EDX .....	30
II.2.5.- Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X .....	31
II.2.6.- Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier .....	31
II.2.7.- Análisis Termogravimétrico .....	32

II.2.8.- Adsorción - Desorción de $N_2$ .....	32
II.3.- Medidas de actividad catalítica .....	33
II.3.1.- Sistema Experimental para reactores que operan en régimen integral .....	33
II.3.2.- Sistema Experimental para el reactor que operan en régimen diferencial .....	40
<b>III.- RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>	<b>42</b>
<i>III.1.- SELECCIÓN DEL CATALIZADOR PARA LA REDUCCIÓN           CATALÍTICA SELECTIVA DE NO .....</i>	43
III.1.1.- Selección del tipo de aglomerante .....	45
III.1.1.1.- Catalizadores preparados .....	46
III.1.1.2.- Efecto del tipo de aglomerante sobre las propiedades físicas .....	46
III.1.1.3.- Efecto del tipo de aglomerante sobre la actividad catalítica .....	49
III.1.1.4.- Estudios de caracterización. Modelos de compactación .....	51
III.1.2.- Selección de la composición química del catalizador .....	67
III.1.2.1.- Selección de la proporción de sepiolita .....	67



III.2.3.- Modelos Cinéticos Propuestos .....	118
III.2.4.- Discriminación de Modelos Cinéticos .....	120
III.2.4.1.- Aplicación de los Criterios estadísticos .....	131
III.2.4.2.- Aplicación de los Criterios físicos .....	135
III.2.4.3.- Optimación de los valores de los parámetros cinéticos .....	142
III.2.4.3.1. Regresión Múltiple No lineal. Método de Marquardt .....	142
III.2.4.3.2.- Validez del Modelo Seleccionado .....	143
 III.3.- INFLUENCIA DE LA FORMA FISICA DEL CATALIZADOR .....	150
III.3.1.- Descripción de los catalizadores .....	150
III.3.1.1.- Actividad catalítica .....	151
III.3.2.- Reactor de flujo de pistón .....	155
III.3.2.1.- Influencia de fenómenos difusionales .....	160
III.3.2.1.1.- Difusión Externa .....	160
a) Catalizador Tamizado .....	162
b) Catalizador Cilíndrico .....	166

	<b>viii</b>
	<b>Págs.</b>
III.3.2.1.2.- Difusión Interna .....	169
a) Catalizador Tamizado .....	171
b) Catalizador Cilíndrico .....	174
III.3.3.- Comportamiento del catalizador seleccionado	
en estructura monolítica .....	177
III.3.3.1.- Influencia de la velocidad	
espacial y de la temperatura media de	
reacción .....	178
III.3.3.2.- Influencia de la velocidad	
lineal de la mezcla reaccionante .....	181
III.3.3.3.- Influencia de la relación	
longitud/anchura del canal .....	183
III.3.3.4.- Conclusiones: Condiciones	
óptimas de operación en estructuras	
monolíticas .....	186
 <b>IV.- RESUMEN Y CONCLUSIONES</b> .....	 189
 <b>V.- BIBLIOGRAFIA</b> .....	 196

## LISTA DE SIMBOLOS

Dentro del campo de la Reacción Química Catalítica y de la Ingeniería Química, es muy frecuente el uso de de símbolos, y dado el gran número y variedad de los mismos, para evitar ambigüedades o confusiones, se especifica a continuación el significado de todos los símbolos utilizados en este texto.

### NOMENCLATURA

- GHSV, (*Gas Hourly Space Velocity*), Velocidad Espacial, ( $\text{h}^{-1}$ ).
- $C_{A,0}$ ,  $C_{A,s}$ , concentración del reactante A en el seno del fluido, ( $\text{mol}_A\text{l}^{-1}$ ).
- $C_{\text{NO}_x}$ , concentración del óxido nítrico en el seno del fluido, ( $\text{mol}_{\text{NO}_x}\text{l}^{-1}$ ).
- $C_{A,s}$ , concentración del reactante A en la superficie del catalizador, ( $\text{mol}_A\text{l}^{-1}$ ).
- $C_{\text{NO}_x,s}$ , concentración del óxido nítrico en la superficie del catalizador ( $\text{mol}_{\text{NO}_x}\text{l}^{-1}$ ).
- $K_p$ , coeficiente de Transferencia de Materia entre el seno del fluido y la superficie sólida del catalizador, ( $\text{ms}^{-1}$ ).
- $S_{\text{ext}}$ ,  $S_p$ , superficie externa de la partícula catalítica. ( $\text{m}^2$ )
- $N_A$ ,  $W_{A,r}$ , flujo molar del reactante A, ( $\text{mol}_A\text{s}^{-1}\text{m}^2$ ).
- $W$ , peso de catalizador, (g).
- $F_{\text{NO}_x}$ , caudal molar de óxido nítrico, ( $\text{mol}_{\text{NO}_x}\text{s}^{-1}$ ).
- $W/F_{\text{NO}_x}$ , tiempo espacial, ( $\text{gsmol}_{\text{NO}_x}^{-1}$ ).
- $r_{\text{NO}_x}$ , velocidad de desaparición del óxido nítrico, ( $\text{mol}_{\text{NO}_x}\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ).
- $r_A$ , velocidad de desaparición del reactante A, ( $\text{mol}_A\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ).
- $X_{\text{NO}_x}$ , conversión molar de óxido nítrico.
- $C_{\text{NO}_x}$ , concentración molar de óxido nítrico ( $\text{mol}_{\text{NO}_x}\text{l}^{-1}$ ).
- $C_{\text{NH}_3}$ , concentración molar de amoníaco ( $\text{mol}_{\text{NH}_3}\text{l}^{-1}$ ).
- $C_{\text{O}_2}$ , concentración molar de oxígeno ( $\text{mol}_{\text{O}_2}\text{l}^{-1}$ ).
- $k$ ,  $k'$ , constante cinética de reacción, ( $\text{l}^2\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ).

- $K_{NO}$ , constante de adsorción del óxido nítrico, ( $\text{Imol}_{NO}^{-1}$ ).  
 $K_{NH_3}$ , constante de adsorción del amoníaco, ( $\text{Imol}_{NH_3}^{-1}$ ).  
 $K_{O_2}$ , constante de adsorción del oxígeno, ( $\text{Imol}_{O_2}^{-1}$ ).  
 $E_a$ , energía de activación, ( $\text{KJmol}^{-1}$ ).  
 $\Delta_a H_{NH_3}$ , entalpía de adsorción del amoníaco, ( $\text{KJmol}^{-1}$ ).  
 $\Delta_a H_{O_2}$ , entalpía de adsorción del oxígeno, ( $\text{KJmol}^{-1}$ ).  
 $\Delta H$ , entalpía de reacción, ( $\text{KJmol}^{-1}$ ).  
 $V_{T,1}$ , velocidad lineal de paso de la mezcla gaseosa, ( $\text{cms}^{-1}$ ).  
 $a_m$ , área superficial externa por unidad de masa de catalizador, ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ).  
 $q_i$ , flujo molar de calor desde el seno del fluido a la superficie del sólido.  
 $T_o$ , temperatura en el seno del fluido, (K).  
 $T_s$ , temperatura en la superficie del catalizador, (K).  
 $h$ , coeficiente de Transferencia de Calor entre el seno del fluido y la partícula catalítica, ( $\text{cal m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).  
 $C_p$ , capacidad calorífica por unidad de masa del fluido, ( $\text{cal g}^{-1}$ ).  
 $G$ , velocidad másica del fluido, ( $\text{Kgs}^{-1}\text{m}^2$ ).  
 $A_i$ , área superficial por volumen de catalizador, ( $\text{m}^3$ ).  
 $D_e$ , coeficiente de difusividad efectiva, ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).  
 $D_{e,A}$ , coeficiente de difusividad efectiva del componente A en el interior de la partícula, ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ).  
 $V_p$ , volumen de partícula catalítica, ( $\text{m}^3$ ).

### LETRAS GRIEGAS

- $\alpha, \beta, \gamma$ , semiordenes de reacción.  
 $\epsilon_b$ , fracción de hueco del lecho catalítico.  
 $\epsilon_p$ , porosidad de la partícula catalítica.  
 $\sigma$ , factor de constricción.  
 $\tau$ , factor de tortuosidad.  
 $\Phi$ , Módulo de Thiele.  
 $\eta$ , factor de efectividad.

**NUMEROS ADIMENSIONALES**

$Nu$ , número de Nusselt.

$Re$ , número de Reynolds.

$Pr$ , número de Prandtl.

$Sh$ , número de Sherwood.

$Sc$ , número de Schmidt.

$j_D$ , factor de Colburn-Chilton.

$j_H$ , factor de Colburn-Chilton para Transmisión de Calor.

## **I. INTRODUCCION**

Desde sus orígenes, la actividad humana ha estado enfocada a obtener de la naturaleza todo aquello que contribuyese a satisfacer sus necesidades inmediatas; cobijo, vestido y alimento se obtenían con grandes esfuerzos para no sucumbir en un medio natural agresivo con el hombre.

Si al hombre del siglo XIX le hubiéramos advertido que la actividad humana que se iniciaba con la revolución industrial, podría llegar a modificar las condiciones básicas del medio ambiente global, nos habría tachado de ingenuos.

La capacidad digestiva del planeta tierra se percibía todavía como ilimitada, para absorber las alteraciones de la biosfera provocadas por el hombre.

Las transformaciones naturales del medio y la consecuente contaminación de origen natural, superaban con creces la mínima incidencia imputable por el hombre. El reto ambiental no se planteaba como superación del deterioro, sino como defensa del hombre ante los fenómenos naturales.

A lo largo de este siglo, el hombre ha tomado conciencia de su poder de intervención en las transformaciones del medio natural, del que ya no extrae únicamente lo necesario, sino también todo aquello que contribuye a aumentar su grado de bienestar.

El hombre comienza a utilizar los avances científicos y técnicos para acelerar la transformación de los recursos naturales y obtener, con el mínimo esfuerzo, bienes de consumo y servicios que mejoren su calidad de vida.

Esta legítima aspiración tiene su cenit en la revolución industrial que sienta las bases del desarrollo actual, pero como todo proceso acelerado sin control, puede caer en la perversión de su objetivo inicial y necesitar a posteriori profundas transformaciones sociales para reequilibrar la situación.

La obsesión por el desarrollo incontrolado, iniciado con la revolución industrial y retomado en los años cincuenta tras la segunda guerra mundial, ha conducido a la alteración de los parámetros básicos que mantienen el equilibrio de la biosfera.

El aumento progresivo de las necesidades energéticas de los países desarrollados y el empleo de combustibles fósiles para la obtención de la energía requerida, ha llevado consigo un gran aumento en las cantidades de los productos nocivos emitidos a la atmósfera, generándose problemas que amenazan la integridad de la Naturaleza. El efecto invernadero (1), la destrucción de la capa de ozono y las lluvias ácidas son claros exponentes de ello.

Entre los distintos agentes contaminantes que afectan a la atmósfera terrestre, el grupo intergubernamental sobre vigilancia de las Naciones Unidas, dictaminó a partir de ciertos criterios, como contaminantes del aire las siguientes sustancias :  $SO_2$ , partículas en suspensión,  $NO_x$ , ozono ( $O_3$ ), plomo, monóxido de carbono, anhídrido carbónico  $CO_2$ , hidrocarburos reactivos, y asbestos.

Los óxidos de nitrógeno, principalmente el  $NO$  y el  $NO_2$ , denominados genéricamente  $NO_x$  por su facilidad de transformación mutua en presencia del  $O_2$  del aire,

son, junto con el  $\text{SO}_2$ , uno de los agentes contaminantes más importantes de la atmósfera terrestre y en especial de las áreas densamente pobladas o industriales.

Su elevada toxicidad se ve incrementada considerablemente cuando en el medio ambiente existen además trazas de hidrocarburos, pues sometidos a las radiaciones solares provocan la formación del denominado "smog fotoquímico" (2), fenómeno que ha dado lugar a situaciones alarmantes en algunos centros urbanos densamente poblados, como fueron los casos de los Angeles y Tokio (3).

En el marco europeo, el mayor problema ecológico en el que intervienen los  $\text{NO}_x$  es en la denominada "lluvia ácida" (4), (5), que está provocando la pérdida de grandes masas forestales y la muerte biológica de centenares de lagos (6), (7).

Se considera que aproximadamente una tercera parte de la acidez de estas lluvias se debe a los  $\text{NO}_x$ , mientras que los 2/3 restantes tienen su origen en las emisiones de  $\text{SO}_2$  (8).

Ante el reto que se le plantea, el hombre ha de reaccionar y utilizar su potencia de intervención y de transformación de la realidad existente para conseguir los parámetros ambientales más adecuados al desarrollo equilibrado de su habitat.

Y si este reto exigiera transformaciones sociales de importancia, deberá afrontarlas de igual forma que fue capaz de reaccionar en el pasado ante retos de igual o mayor transcendencia, asumiendo que el hombre es un mero usufructuario de la tierra y tiene la obligación de legarla a las generaciones venideras en iguales o mejores condiciones que él las heredó (9).

## **I.1.- CATALISIS Y MEDIO AMBIENTE.**

La tecnología de catálisis ha demostrado ser un arma de gran utilidad en la lucha contra la contaminación atmosférica, especialmente en la eliminación de los  $\text{NO}_x$ , pues aporta soluciones eficaces, tanto para evitar su formación, como para transformarlos en sustancias inócuas.

Así, los procesos de combustión catalítica, permiten llevar a cabo la reacción de combustión a temperaturas sensiblemente más bajas que las obtenidas en una combustión con llama, evitando así la formación de  $\text{NO}_x$ , según el mecanismo de Zeldovich (10).

Por otra parte, la gran efectividad demostrada por los cartuchos catalíticos, para la descontaminación de los gases emitidos por los automóviles y por los sistemas SCR, (Reducción Catalítica Selectiva) para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  emitidos por las grandes plantas de combustión, permite prever la implantación en Europa de estos catalizadores "anticontaminación", en un plazo relativamente corto, pues constituyen la solución más eficaz, tanto desde el punto de vista técnico como económico.

Entre los principales factores que han influido decisivamente en la implantación técnica de estos procesos destaca el desarrollo de catalizadores de flujo paralelo, que permiten disponer de unidades catalíticas cuyas características fluidodinámicas apenas alteran el funcionamiento del sistema donde se instalan.

## 1.2.- CATALIZADORES MONOLITICOS.

Entre los diferentes catalizadores de flujo paralelo (placas, tubos, etc), los más utilizados son los conformados en *"estructuras unitarias que están atravesadas longitudinalmente por canales paralelos"*.

A este tipo de catalizadores se les conoce con el nombre de *"monolitos"*, aunque también se utiliza la denominación de panel de abeja -honeycomb- por referencia a la forma física de su estructura.

Esta nueva concepción en el diseño de catalizadores, constituye sin duda el elemento innovador más importante en la catálisis moderna de contacto gas-sólido. Sin embargo, dadas las peculiaridades características de estos materiales, sus posibles aplicaciones industriales permanecen en parte inexploradas.

El primer gran desarrollo de estos catalizadores se produce mediada la década de los años setenta, en su aplicación para la descontaminación de los gases emitidos por los automóviles. No obstante su primer uso como soporte catalítico fue realizado por Stopka (11), y Johnson y col. (12); sus aplicaciones y especificaciones más importantes desde el punto de vista comercial, fueron desarrolladas por Andersen y col. (13) para decolorar los gases de salida de las plantas de ácido nítrico, y por Keith y col. (14) para controlar las emisiones de los vehículos automóviles.

En el principio de la década de los años setenta, las emisiones de contaminantes a la biosfera producidas por los automóviles estimularon esfuerzos masivos para desarrollar reactores catalíticos donde llevar a cabo la oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos no quemados y la reducción simultánea de los óxidos de nitrógeno.

El gran esfuerzo de esta década aceleró el desarrollo de los catalizadores monolíticos de forma que, alrededor de 1975 la fabricación de automóviles introdujo en su equipamiento los convertidores catalíticos, que limitarían significativamente la emisión de contaminantes a la atmósfera.

El uso generalizado de los monolitos en los catalizadores para automóviles, ha promocionado esta novedad tratando de aplicarse a otros procesos industriales.

Hasta el momento el diseño de este tipo de reactores está poco evolucionado, y se está intentando realizar un avance importante en este campo, dentro de la ingeniería de los procesos catalíticos (15).

Como se ha indicado, los monolitos se preparan según una estructura de canales paralelos. La sección transversal de estos canales pueden tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular o sinusoidal. En la Figura I.1 se muestran monolitos con diferentes configuraciones, para cuyo diseño se consideran principalmente cuatro factores :

- Material utilizado.
- Geometría y dimensiones de la sección transversal.
- Espesor de la pared.
- Geometría y dimensiones externas.

La definición de estas variables responde a la aplicación específica del monolito. El número de canales (celdas) por unidad de superficie de la sección transversal, generalmente está comprendido entre 1-100 celdas $\cdot$ cm<sup>2</sup>, con espesores de pared que varían entre 0.2 y 1.4 mm. En cuanto a las dimensiones externas se suelen preparar con longitudes de 10-150 cm y diámetros de 3-30 cm. La forma externa es preferiblemente redonda u ovalada cuando se utilizan individualmente, y cuadrada o hexagonal cuando se empaquetan para formar lechos catalíticos de mayor tamaño.

Para su fabricación se han desarrollado diferentes técnicas de conformación (15), (16). Uno de los primeros métodos descritos en la bibliografía fue el de "moldeo", utilizado por Stopka (11); sin embargo los más utilizados en la actualidad son los de "corrugación" (17), y el de "extrusión" para los de naturaleza cerámica (18).

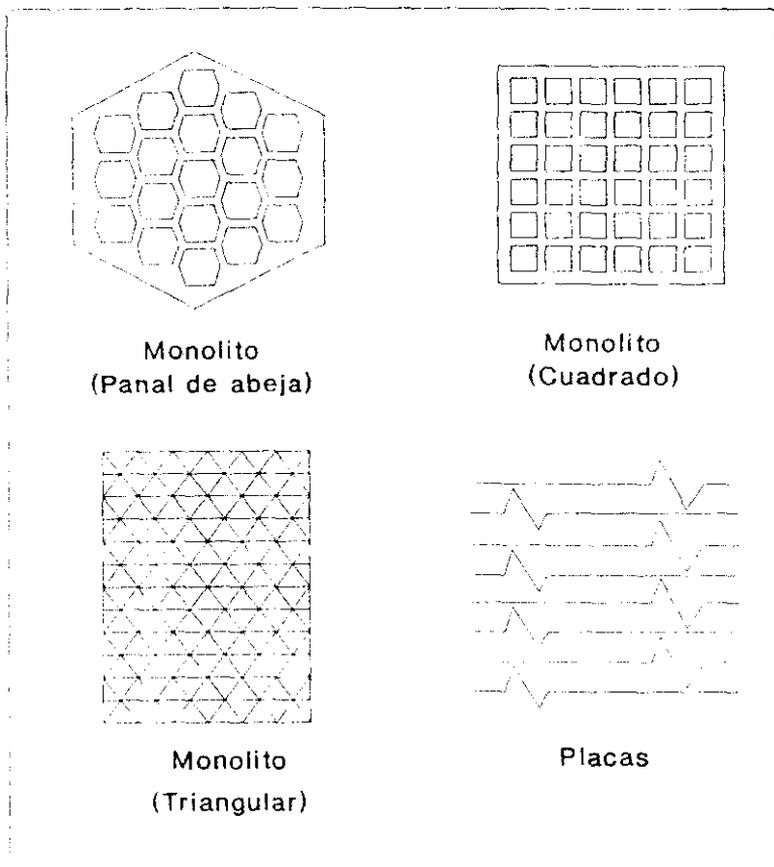


Figura I.1.- Sección transversal de estructuras monolíticas.

Las diferencias fundamentales entre los catalizadores monolíticos y los catalizadores con formas convencionales, cilindros ó esferas, vienen dadas por las propiedades relativas a la pérdida de carga y la transferencia de materia y de calor.

En las Figuras 1.2 y 1.3 se muestra un análisis comparativo de la variación de la superficie geométrica por unidad de volumen (Fig. 1.2) y de la pérdida de carga (Fig. 1.3), que presentan los lechos de partículas esféricas y los monolitos respectivamente.

Según se puede apreciar, para un valor dado de velocidad lineal de paso de los gases a lo largo del reactor, la pérdida de carga producida por las estructuras es de dos a tres órdenes de magnitud inferior a la que dan lugar los lechos de partículas esféricas con análoga superficie geométrica por unidad de volumen (19).

Por tanto, en general la pérdida de carga de las estructuras monolíticas es de dos o tres órdenes de magnitud inferior que en lechos de partículas esféricas con diámetros del mismo orden de magnitud que la anchura del canal del monolito (20).

Esta característica de los monolitos es por excelencia, la propiedad más importante desde el punto de vista de diseño del reactor.

Las limitaciones por transferencia de materia y calor en monolitos son en general menores que en reactores de lecho fijo formados por partículas esféricas convencionales (21). Ahora bien, la dificultad que presentan los fluidos para mezclarse, una vez que han penetrado en un canal, exige que los gases estén perfectamente mezclados y bien distribuidos, antes de alcanzar el catalizador monolítico.

Respecto a la transmisión de calor, dada la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos que constituyen la base de la estructura monolítica, se puede considerar que se comportan como sistemas adiabáticos.

En resumen se puede decir que las características más singulares de los reactores que contienen los catalizadores monolíticos o de panal de abeja pueden concretarse en los siguientes puntos :

- El paso de los gases a su través se produce con una pérdida de carga muy pequeña.

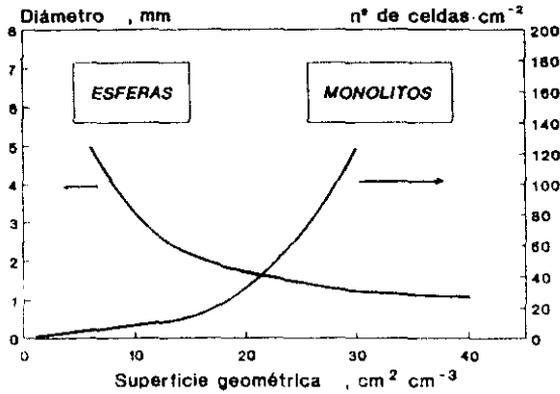


Figura I.2. -Influencia de la superficie geométrica con catalizadores en forma de esferas y de estructuras monolíticas.

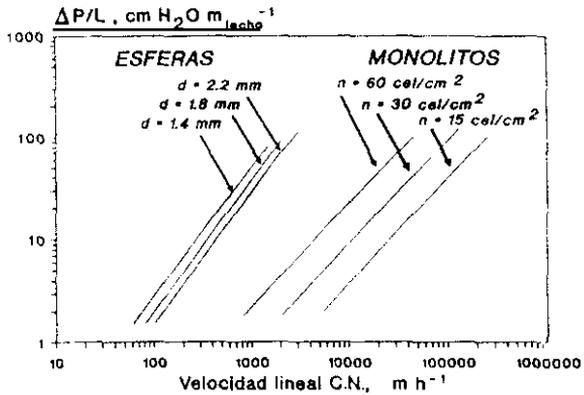


Figura I.3.- Comparación de la pérdida de carga obtenida con catalizadores en forma de esferas y con monolitos.

- El catalizador presenta una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme con bajos valores de dispersión axial.
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos por ser muy reducida la transmisión de calor radial.
- Evitan prácticamente las limitaciones causadas por fenómenos de difusión interna, debido al pequeño espesor de las paredes de la estructura del catalizador-monolito.
- Evitan o reducen los problemas causados por taponamientos o por formación de canales preferentes.

Entre los principales procesos donde se han aplicado las estructuras monolíticas pueden mencionarse los siguientes tipos de reacciones:

- 1) *Metanación*, (22) (23).
- 2) *Hidrogenación y deshidrogenación*.
  - 2a) *Reacciones en fase líquida*, (24)
  - 2b) *Reacciones en fase gas*, (25).
- 3) *Hidrotratamiento*, (26).
- 4) *Reacciones bioquímicas*, (27) (28).
- 5) *Reacciones electroquímicas*, (29).
- 6) *Oxidación*, (30).
- 7) *Combustión Catalítica*, (31).
- 8) *Reducción Catalítica Selectiva de trazas de óxidos de nitrógeno*, (32).

### **I.3. - SISTEMAS DE REDUCCION CATALITICA SELECTIVA DE NO<sub>x</sub>.**

*Cuando se emplea NH<sub>3</sub> como agente reductor, en presencia de un catalizador apropiado y a temperaturas entre 200°C y 500°C, éste reacciona selectivamente con los NO<sub>x</sub> incluso en presencia de oxígeno, para dar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, según se muestra en la Figura I.4.*

Estos sistemas se conocen como Procesos SCR (Selective Catalytic Reduction) y en los últimos años han experimentado un auge extraordinario, pues permiten eliminar eficaz y económicamente los NO<sub>x</sub> presentes en efluentes industriales tanto de centrales térmicas como de fábricas de ácido nítrico u otras fuentes fijas.

Para su desarrollo, han sido las empresas japonesas las que han dedicado mayor atención y esfuerzo. Así por ejemplo, la Mitsubishi Heavy Industries Ltd. aplicó por primera vez en 1977, la tecnología de SCR para el tratamiento de efluentes industriales de grandes instalaciones de combustión en una central térmica de 500 MW que empleaba gas natural como combustible. En esta instalación, se utilizaron catalizadores granulados y reactores convencionales (33).

Con objeto de ampliar la aplicación de los sistemas SCR al tratamiento de gases con partículas en suspensión, a partir de 1978 se empezaron a utilizar catalizadores en forma de placas o con estructuras de canales paralelos (panal de abeja).

Otras empresas japonesas siguieron desarrollos semejantes; así, por ejemplo, Babcock Hitachi y Kawasaki, casi con idéntica cronología, instalaron sus primeras unidades SCR en centrales térmicas de gas natural en 1978 y en centrales de carbón entre 1981 y 1982 (34).

Actualmente en Japón, las unidades SCR son operativas en centrales térmicas de carbón que totalizan una capacidad instalada de 6000 MW (35); en centrales de gas o fuelóleo la tecnología SCR cubre una capacidad instalada superior a los 25000 MW (36).

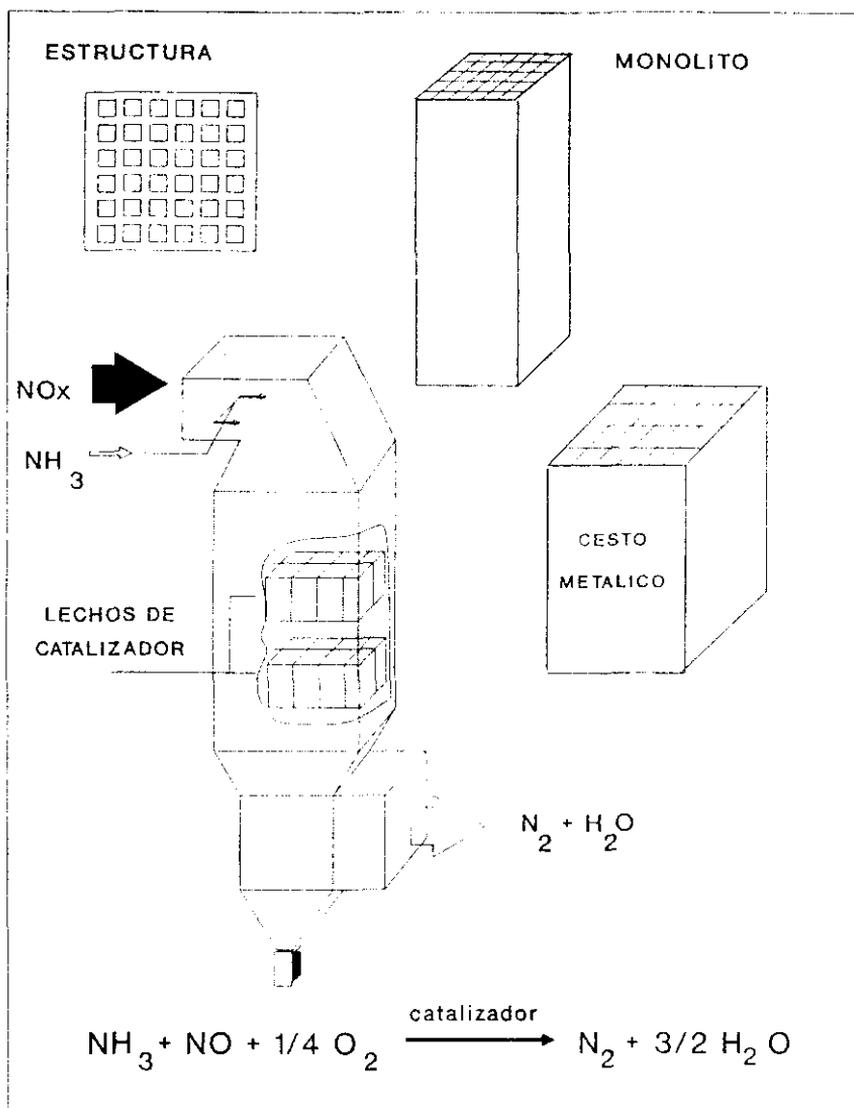


Figura I.4.- Localización del catalizador monolitico en un reactor SCR.

Esta tecnología SCR se introduce en la R.F. de Alemania a partir de 1985 mediante las oportunas licencias de las empresas japonesas. La aplicación a instalaciones de diferentes características mejora distintos aspectos del proceso, especialmente la vida útil y el coste del catalizador.

En marzo de 1987, estaban en operación seis unidades en la R.F. de Alemania y dos en Austria, en centrales térmicas de carbón con una capacidad total de 2200 MW (37). En 1988, se cubren hasta 13000 MW y al año siguiente, se llega a los 28000 MW. En 1990, las unidades SCR son operativas, asimismo, en Dinamarca y Holanda en centrales térmicas que totalizan una capacidad instalada de unos 35000 MW (38).

TABLA 1.1. - Características generales de los gases emitidos por las centrales térmicas (39).

COMPOSICION DE LA MEZCLA GASEOSA	CENTRALES TERMICAS	
	FUEL	CARBON
NO <sub>x</sub> , ppm	150 - 400	200 - 1200
Radio NO/NO <sub>2</sub>	10 : 1	10 : 1
O <sub>2</sub> , (% vol.)	1 - 5	1 - 5
H <sub>2</sub> O , (% vol.)	11 - 18	10 - 20
SO <sub>x</sub> , ppm	800 - 1000	300 - 3000
CO <sub>2</sub> , (% mol)	10 - 15	10 - 15
Cenizas , mgm <sup>3</sup> , C.N.	50 - 200	10000 - 20000
CONDICIONES OPERACION		
Presión , KPA	120	120
Temperatura , °C	300 - 350	350
Caudal, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> , C.N.	(100 - 500) x 10 <sup>3</sup>	(1 - 20) x 10 <sup>3</sup>

La complejidad del sistema de depuración de los gases emitidos por las centrales térmicas, varía en función de sus características, las cuales dependen, entre otros factores, del tipo de combustible utilizado. Así, en la Tabla I se muestra un resumen de las mismas.

Según la localización de la unidad SCR en el conjunto del sistema de depuración de la planta, se pueden considerar las siguientes configuraciones, (Figura I.5) :

1) *Sistemas "con cenizas"*. - La corriente de gas emitida directamente desde la caldera a 300°C-400°C puede ser tratada directamente por la unidad SCR antes de que las partículas y el SO<sub>2</sub> sean eliminados. En esta posición el catalizador debe ser diseñado para resistir la abrasión y el taponamiento por las cenizas, y tiene como ventaja que la temperatura de los gases es la suficiente para llevar a cabo este tratamiento de depuración.

2) *Sistemas "sin cenizas"*. - En este caso la unidad de SCR está montada al final de los precipitadores electrostáticos y antes del proceso de desulfuración de la corriente gaseosa. Los niveles reducidos de cenizas permiten el empleo de catalizadores con una superficie geométrica mayor. Las calderas de carbón utilizan frecuentemente esta colocación del sistema SCR.

3) *"Sistemas de gas de cola"*. - En esta configuración la unidad SCR se coloca después de la unidad de desulfuración del gas, justo antes de la salida de los gases por la chimenea. En este caso es necesaria una considerable cantidad de energía, para elevar la temperatura de los gases al rango operativo de la unidad SCR.

En la Figura I.6 se muestra un diagrama de flujo de una instalación para el tratamiento completo de los gases de salida de una planta de combustión fija, donde el sistema SCR es del tipo "con cenizas".

Además de la unidad SCR, esta instalación consta de un cambiador de calor (CA), en el que se enfrían los gases de salida de la unidad SCR y se calienta el aire de entrada a la caldera, un precipitador electrostático de partículas (PE), y una unidad de desulfuración (UD), por absorción del SO<sub>2</sub> por vía húmeda.

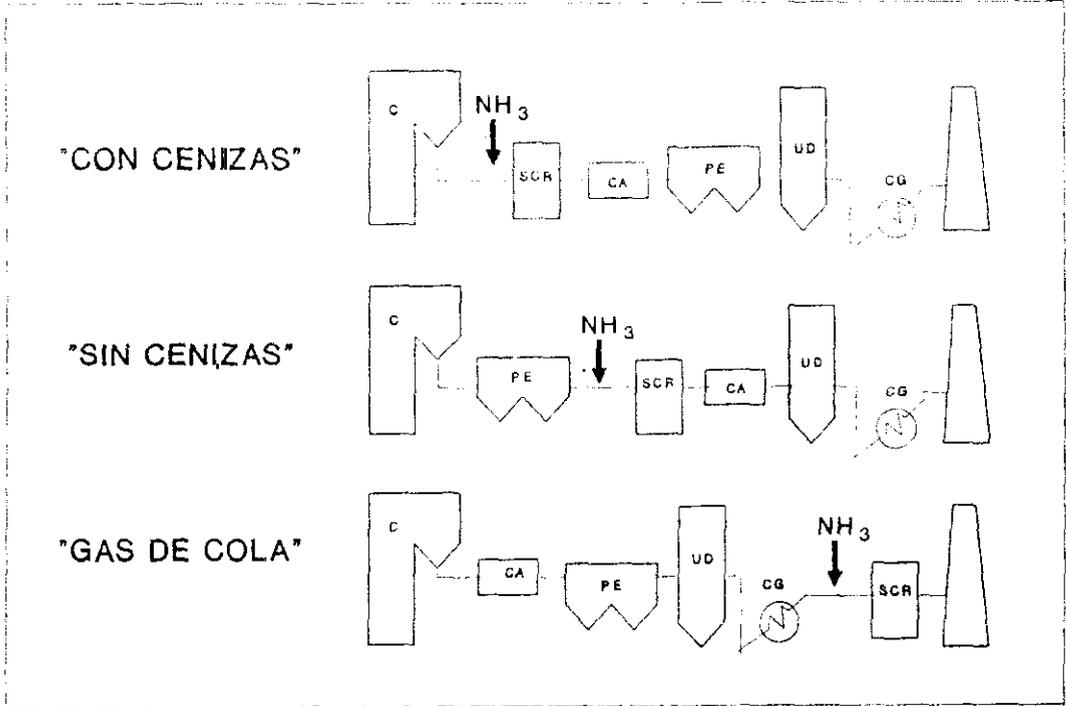


Figura I.5.- Configuraciones según la localización de la unidad SCR en la instalación.

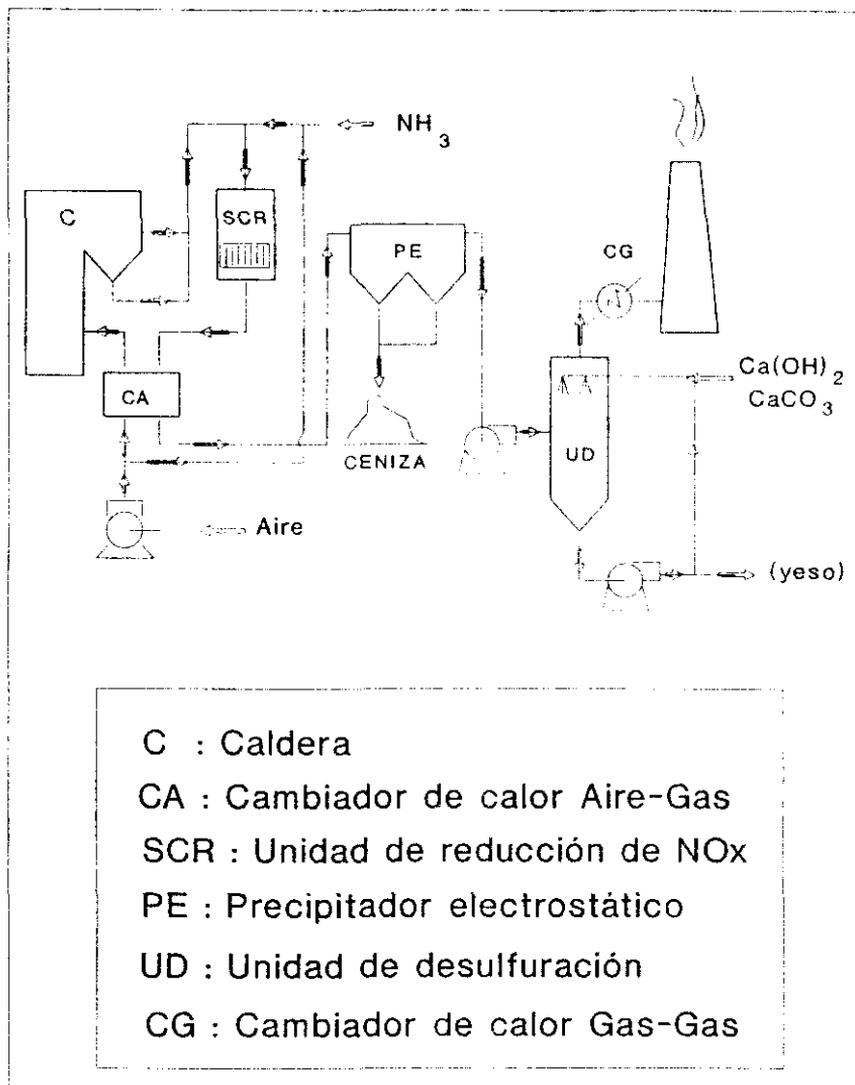


Figura I.6.- Instalación para el tratamiento integral de gases de combustión.

Los principales problemas y las respectivas soluciones que se plantearon al desarrollar estos sistemas SCR fueron :

a) *Envenenamiento del catalizador por el  $SO_2$  presente en la corriente gaseosa.*

Cuando se emplean catalizadores soportados en  $Al_2O_3$ , los  $SO_x$  pueden reaccionar con el soporte formando sulfato de aluminio, destruyendo de esta forma el catalizador.

Este problema se ha resuelto empleando catalizadores basados en  $TiO_2$  o silicatos naturales resistentes al envenenamiento por  $SO_2$ .

b) *Taponamiento del catalizador por el polvo y las partículas en suspensión procedentes del carbón utilizado.*

La utilización de catalizadores con configuración convencional plantea dos graves inconvenientes. Por un lado, la pérdida de carga que se produce al pasar los gases a tratar a su través, una central térmica de tamaño medio emite alrededor de  $1.000.000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de gases, y por otro, la contaminación o incluso taponamiento del lecho catalítico, provocado por la acumulación de las partículas en suspensión.

La solución tecnológica adoptada mayoritariamente para resolver estos problemas, ha sido la utilización de reactores de flujo paralelo con catalizadores monolíticos.

c) *Deposición de bisulfato amónico sobre el catalizador a temperaturas inferiores a los  $300^\circ\text{C}$ .*- La formación de sales amónicas se ve favorecida a temperaturas bajas y presiones parciales de  $NH_3$  altas, de forma que si la temperatura a la entrada del reactor disminuye por debajo de  $300^\circ\text{C}$  se puede formar bisulfato amónico en el catalizador, depositándose sobre él y desactivándolo.

Para evitar este problema es necesario mantener siempre la temperatura de entrada por encima de dicho valor, empleando un sistema de by-pass que permita tomar gases directamente desde la caldera de combustión.

d) *Deposición de  $NH_4HSO_4$  en el precalentador de aire.*- Al disminuir la temperatura de los gases por debajo de  $250^\circ\text{C}$  a la salida de la unidad SCR, aumenta considerablemente el riesgo de formación de sales amónicas.

Para evitar esto, es necesario regular adecuadamente la concentración de  $\text{NH}_3$  en la entrada para conseguir que la misma en la salida del reactor sea inferior a las 5 ppm.

e) *Formación de  $\text{SO}_3$  a partir de  $\text{SO}_2$* .- La presencia de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  en los gases que se trata de descontaminar, exige controlar adecuadamente la composición del catalizador, dado que el  $\text{V}_2\text{O}_5$  cataliza la oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Motikawa y col. (40), observaron que la adición de un tercer componente a los catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , como óxidos de germanio, wolframio, etc., retardaban sensiblemente el proceso de oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ .

f) *Erosión del catalizador, a partir de las cenizas y de las partículas en suspensión procedentes del carbón*.- Este proceso lleva consigo la disminución de la vida útil del catalizador, que se ha estimado aproximadamente en 2-3 años para las centrales de carbón, frente a los 4-5 años para las de fueloil o gas respectivamente. Este problema se puede minimizar o reducir, usando una velocidad de paso de los gases moderada y mejorando las propiedades mecánicas de los catalizadores empleados.

La mayor parte de los catalizadores que se utilizan industrialmente, contienen como componente principal óxido de vanadio, soportado sobre dióxido de titanio (41). Además, se suelen incluir en su composición otros óxidos, para mejorar su actividad o selectividad en el proceso (42).

Los monolitos suelen tener unas dimensiones exteriores de 15 x 15 cm con alturas variables de hasta 150 cm. Las celdas son generalmente de sección transversal cuadrada (43) pues, en esta forma, la estructura presenta mayor resistencia mecánica que la forma hexagonal y menos posibilidades de taponamientos que la forma triangular.

La longitud del lado de la sección transversal de las celdas, varía entre 3 y 7.5 mm, siendo 4.2 mm el valor óptimo de compromiso entre superficie geométrica del catalizador por unidad de volumen, y pérdida de carga. Normalmente, los monolitos se empaquetan en marcos o cestos metálicos de un metro cúbico de volumen, situándose, de esta forma en el reactor. Es práctica normal disponer el catalizador en 2 ó 3 lechos, dejando un tercero o cuarto de reserva, como se aprecia en la Figura I.4.

Para tratar los elevados volúmenes de gas procedentes de éstas fuentes, generalmente se requieren entre 1-1.5 m<sup>3</sup> de catalizador para cada megawatio generado de energía eléctrica, siendo la velocidad espacial en condiciones normales de 2000 - 7000 h<sup>-1</sup>.

En estudios realizados recientemente en Alemania, los sistemas SCR incrementan el coste de la electricidad alrededor de un 5 %, mientras que mejoran la eliminación de los NO<sub>x</sub> en un 80 % (44).

La creciente sensibilización por parte de la opinión pública sobre la importancia de la calidad del medio ambiente, se ha reflejado en un endurecimiento de la normativa vigente sobre la calidad del aire. Esta exigencia, junto a los elevados costes requeridos para la implantación de los sistemas de depuración actuales, obligan a una mejora en la tecnología de los sistemas de descontaminación desarrollados hasta el momento.

#### **I.4.-OBJETIVOS.**

En el presente trabajo se trata de desarrollar un procedimiento de fabricación de catalizadores de flujo paralelo para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  emitidos por las grandes plantas de combustión.

Asimismo, se pretende contribuir al conocimiento de las posibles relaciones entre las propiedades físico-químicas de los sólidos utilizados como catalizadores y su comportamiento en la reacción de "Reducción Catalítica Selectiva" de los  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ , en presencia de  $\text{O}_2$ , proceso "SCR", y profundizar en el planteamiento de los soportes matemáticos necesarios para efectuar los cambios de escala y diseñar los correspondientes reactores catalíticos.

El sistema catalítico que se trata de desarrollar debe poseer las propiedades físicas (presión de ruptura, resistencia a la abrasión, etc..) y catalíticas (actividad y selectividad) necesarias para poder llevar a cabo el proceso mencionado a escala industrial.

Teniendo en cuenta las características de los gases que deben ser depurados y las exigencias de la normativa europea sobre las condiciones que deben cumplir dichas emisiones, para que el catalizador que se pretende desarrollar pueda considerarse aceptable, debe ser capaz de eliminar entre el 80 y el 90 % de los  $\text{NO}_x$  emitidos, a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C, en presencia de  $\text{SO}_2$ , siendo la concentración de  $\text{NH}_3$  a la salida del reactor de 5 ppm.

El interés de estos objetivos, radica en que su consecución permitirá adquirir los conocimientos necesarios para diseñar catalizadores que lleven a cabo la eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en los gases de chimenea de las centrales térmicas, dando así respuesta, a uno de los principales problemas de contaminación originados por las fuentes fijas de emisión de  $\text{NO}_x$ .

Además la consecución de estos objetivos supondrá un salto cualitativo importante en el concepto actual de diseño de catalizadores, para cualquier tipo de proceso catalítico en el que la pérdida de carga sea un factor importante a tener en cuenta, pues las ventajas que ofrecen este tipo de catalizadores frente a los cilindros convencionales es muy significativa.

## **II. TECNICAS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados tanto para la preparación de catalizadores empleados en este estudio, como para su caracterización químico-física.

Asimismo, se hace una descripción detallada de los sistemas experimentales utilizados en las medidas de actividad catalítica en la reacción de la Reducción de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ , en presencia de  $\text{O}_2$ .

Este capítulo se ha dividido en tres apartados:

- 1) Preparación de catalizadores.
- 2) Técnicas de caracterización.
- 3) Medidas de actividad catalítica.

## II.1.- PREPARACION DE CATALIZADORES.

Los catalizadores preparados en este estudio están constituidos por óxidos de titanio, vanadio y wolframio, junto con los agentes aglomerantes y lubricantes necesarios para su perfecta compactación y conformación.

Ante la posibilidad de preparar los catalizadores impregnando los óxidos de vanadio, wolframio y titanio sobre un soporte previamente conformado, se han estudiado catalizadores en los que la fase activa se encuentre distribuida uniformemente en toda la masa del sólido con el fin de aumentar así la vida del mismo. dado que estos sistemas catalíticos serán sometidos a unas condiciones de erosión relativamente importantes.

### II.1.1.- MATERIALES.

En la preparación de los catalizadores, se emplearon diferentes compuestos como precursores de los óxidos de titanio, vanadio y wolframio, junto con silicatos naturales y ácido fosfórico como agentes aglomerantes. A continuación se describen las características de los diferentes materiales empleados.

#### II.1.1.1.- Precursores de los óxidos metálicos.

Como precursor del dióxido de titanio se ha seleccionado un gel hidratado de  $TiO_2$  que es un producto intermedio en la fabricación del  $TiO_2$ , según el proceso del sulfato. Ha sido suministrado por Tioxide España (Huelva), y presenta las características descritas en la Tabla II.1.

La elección de esta pasta se realizó teniendo en cuenta los resultados de un estudio previo de conformación (45).

Esta pasta se obtiene en el proceso de fabricación del  $TiO_2$ , una vez realizada la purificación de la ilmenita y la hidrólisis del sulfato de titanio, pero antes de añadir los

agentes antiaglomerantes propios de los procesos de fabricación del pigmento. La presencia de estos compuestos explica en cierto modo, las dificultades observadas en la compactación del  $\text{TiO}_2$  en polvo, de las diferentes muestras de anatasa comerciales y la utilización generalizada de precursores de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , etc) en las patentes que tratan sobre la obtención de este tipo de catalizadores (46), (47), (48).

Por otro lado, conviene destacar que la pasta seleccionada es un producto industrial, fácilmente disponible y de coste relativamente bajo.

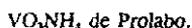
TABLA II.1.- Características del dióxido de titanio hidratado CLDD 1727.

Composición química	
$\text{TiO}_2$	36 %
$\text{H}_2\text{O}$	56 %
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (libre o combinado como sulfato)	8 %
Díámetro de partícula	$7 \pm 1 \mu\text{m}$
pH	1.5

Respecto a los óxidos de vanadio y wolframio se emplearon como precursores las siguientes sales :

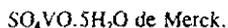
a) Sales de vanadio.

\* *Metavanadato amónico:*



$$P_m = 116.98 \text{ g mol}^{-1}.$$

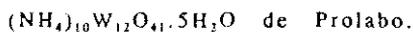
\* Sulfato de vanadilo pentahidratado :



$$P_m = 253.08 \text{ g mol}^{-1}.$$

b) Sal de wolframio.

\* Wolframato amónico pentahidratado :



$$Pm = 3132.64 \text{ g mol}^{-1}.$$

**II.1.1.2.- Aglomerantes.**

En la mayoría de los trabajos encontrados en la bibliografía (49), (50), en los que se estudia este tipo de sistemas catalíticos, se analiza su comportamiento en forma de polvo sin aditivos; sin embargo, cuando se pretende preparar catalizadores de  $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3)/\text{TiO}_2$  para ser utilizados en reactores industriales, es imprescindible incluir en su composición, agentes aglomerantes que proporcionen a los conformados de estos sólidos, las propiedades mecánicas necesarias.

Los agentes aglomerantes utilizados en este estudio son:

1) *Acido ortofosfórico*,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de Riedel, de 85 % de riqueza,  $Pm = 98 \text{ g mol}^{-1}$ .

2) *Sepiolita*,  $\text{Si}_2\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  de Tolsa S.A., (Vallecas). Dado que la sepiolita es un producto natural y como su composición puede variar según su origen, a continuación se describen las características concretas del producto utilizado en este estudio.

TABLA II.2. - *Propiedades Físicas de la Sepiolita 120 NF Tolsa.*

Densidad aparente ( $\text{g L}^{-1}$ )	$600 \pm 2$
Humedad	$10.5 \pm 1.5 \%$
Absorción FORD agua	80-90 %
Superficie B.E.T. ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	183

TABLA II.3.- Composición química de la Sepiolita 120 NF Tolsa.

SiO <sub>2</sub>	60.80 %
MgO	20.30 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18 %
K <sub>2</sub> O	1.10 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.60 %
CaO	1.20 %
Na <sub>2</sub> O	0.40 %
H <sub>2</sub> O	10.30 %
Otros elementos	0.12 %

TABLA II.4.- Distribución Granulométrica de la Sepiolita 120 NF de Tolsa.

Tamiz (ASTM)	% Retenido
4	---
6	3.29
8	30.93
16	48.45
20	12.67
30	3.29
< 30	1.37

### II.1.2.- Métodos de preparación.

Se han utilizado y estudiado distintos métodos de preparación, los cuáles se pueden clasificar en función del tipo de aglomerante y de las etapas seguidas en el proceso de fabricación.

#### a) Acido fosfórico

El método seguido en la preparación de este tipo de catalizadores ha consistido en impregnar una disolución acuosa de metavanadato amónico y wolframato amónico, sobre el gel de dióxido de titanio hidratado descrito.

Posteriormente todo el conjunto se calienta concentrando la suspensión por evaporación hasta sequedad. El polvo obtenido se tamiza (diámetro medio  $\leq 0.25$  mm, mezclándose a continuación con una disolución acuosa de ácido fosfórico, hasta que la masa posee una viscosidad del orden de 500.000 cps.

La masa así obtenida constituye la pasta precursora del catalizador, que posteriormente se extruye en forma de cilindros de 2 mm de diámetro medio. Los sólidos obtenidos se secan durante 12 horas a 100°C en una estufa, y se tratan a 500°C durante 4h en atmósfera de aire.

#### b) Sepiolita.

Para preparar catalizadores, utilizando sepiolita como agente aglomerante se han empleado tres métodos de preparación :

##### 1.- Método de evaporación.

Este método es análogo al realizado utilizando ácido fosfórico como aglomerante y consiste en la impregnación de una disolución acuosa de metavanadato amónico y wolframato amónico, sobre el gel de dióxido de titanio hidratado descrito.

Posteriormente se concentra la suspensión por evaporación, hasta que el porcentaje de agua en la pasta es aproximadamente igual al peso de sepiolita que se añade para su extrusión.

Esta masa se mezcla con la cantidad necesaria de sepiolita hasta conseguir una buena homogeneización de la pasta precursora del catalizador, para realizar su extrusión y posterior tratamiento térmico.

### 2.- Método de sedimentación.

En los catalizadores preparados por este método, una vez impregnadas las sales de metavanadato amónico y wolframato amónico sobre el gel de dióxido de titanio hidratado, de la misma forma que en los métodos anteriores, se procede a la sedimentación de la suspensión con el fin de eliminar el exceso de agua existente en la mezcla.

En esta etapa de sedimentación se obtienen dos fases claramente diferenciadas :

- \* una fase sobrenadante líquida, que se elimina,
- \* y una fase semisólida, a la cual se le añade la cantidad correspondiente en peso de sepiolita seca, mezclándose todo hasta conseguir una perfecta homogeneización del conjunto constituyente de la pasta precursora del catalizador. Esta pasta se extruye y se trata térmicamente para obtener finalmente los catalizadores.

### 3.- Método Directo.

En los catalizadores preparados según este método se impregna el gel de dióxido de titanio hidratado, con una disolución acuosa de sulfato de vanadio y wolframato amónico; de manera que el volumen total de disolución utilizado es el adecuado para preparar el catalizador, sin necesidad de concentrar o sedimentar la suspensión, como en los procedimientos anteriores.

De esta forma, la pasta de titanio, vanadio y wolframio obtenida se mezcla con la cantidad necesaria de sepiolita seca, obteniéndose directamente la pasta precursora del catalizador, la cuál se extruye y trata térmicamente para obtener los catalizadores deseados.

### II.1.2.1.- Conformación del catalizador.

Una vez que se ha preparado la pasta precursora de los catalizadores, por cualquiera de los métodos anteriormente descritos, tal como se ha indicado, se someten a un proceso de conformación por extrusión, y posterior tratamiento térmico, para lo cual se secan durante 12 horas en una estufa a 110°C y se tratan en atmósfera de aire a 500°C durante 4 horas.

El proceso se realiza en una *extrusora Bonnot* utilizando diferentes hileras de forma que los extruidos pueden ser :

- Cilindros de 2 mm de diámetro y 5 mm de longitud.
- Estructuras monolíticas de 21 canales cuya sección transversal se muestra en la

Figura II.1.

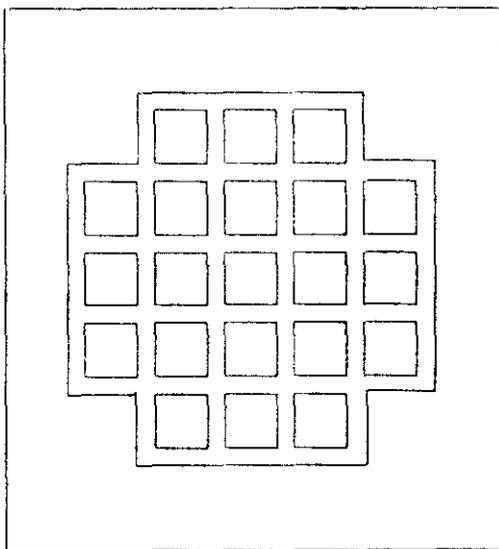


Figura II.1.- Sección transversal de un monolito.

## II.2.- TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Para el análisis de la influencia de las distintas variables de preparación de los catalizadores, se han llevado a cabo estudios de caracterización de los mismos utilizando las siguientes técnicas :

II.2.1.- Dinamometría.

II.2.2.- Difracción de Rayos-X, (DRX)

II.2.3.- Porosimetría de Mercurio.

II.2.4.- Microscopía Electrónica de Scaning, (MES)

II.2.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, (XPS)

II.2.6.- Espectroscopía de Infrarrojo, (FTIR)

II.2.7.- Análisis Termogravimétrico, (TG)

II.2.8.- Adsorción-Desorción de Nitrógeno: Superficie Específica , B.E.T.

### II.2.1.- Dinamometría.

Se ha determinado la presión de ruptura ( $P_{ruptura}$ ), es decir, la resistencia a la rotura por compresión de todos los catalizadores cilíndricos utilizados en este estudio mediante un dinamómetro CHATILLON, Modelo LTCM.

Para ello se tomaron 12 muestras de 5 mm de longitud y se determinó, con el dinamómetro indicado, la fuerza que es necesaria aplicar sobre cada muestra en posición horizontal para provocar su rotura.

El valor de la  $P_{ruptura}$  radial, expresado en  $Kgcm^{-1}$ , se ha obtenido calculando el valor medio de las muestras analizadas.

### II.2.2.- Difracción de Rayos-X.

Se han tratado de identificar las especies cristalinas existentes en los catalizadores mediante la técnica de la *Difracción de Rayos-X*.

Los difractogramas se realizaron sobre muestra en polvo, con un *difractómetro PHILLIPS PW 1730/10* con monocromador de grafito, utilizando la radiación  $k_{\alpha}$  del cobre,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , a 40 Kv y 40 mA.

Para el estudio del tipo de especies cristalinas presentes en los catalizadores se realizó un barrido a una velocidad de barrido de 2 grados por minuto, en el intervalo de  $2\theta$  comprendido entre 5 y 70 grados, siendo la velocidad del registro de  $1 \text{ cmmin}^{-1}$ .

### II.2.3.- Porosimetría de mercurio.

Los valores del volumen ocupado por los poros de los catalizadores, así como el radio de los mismos, la distribución del tamaño de éstos, su volumen acumulado, la superficie específica del sólido, la densidad de la partícula, etc; se determinaron por intrusión de mercurio.

La experimentación se llevó a cabo en un *porosímetro de penetración de mercurio MICROMERITICS PORE SIZER 9305*.

La muestra se desgasificó a temperatura ambiente y se sometió a presiones crecientes hasta 2000 atmósferas, introduciéndose el mercurio hasta poros de radio medio aproximado de  $37.5 \text{ \AA}$ .

### II.2.4.- Microscopía electrónica de Barrido, (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos X, (EDX).

El aspecto general estructural de la superficie de los sólidos, así como el tamaño medio de las partículas que constituyen los catalizadores, se ha llevado a cabo en un *Microscopio Electrónico de barrido ISI DS-130* que lleva acoplado un detector de Si/Li con ventana de Be de  $7 \mu\text{m}$  para el análisis de la energía dispersiva de rayos X (EDX), de los elementos con número atómico superior al del sodio.

Y para en el caso de estos catalizadores corresponde al análisis de los siguientes elementos químicos : Ti, V, W, Si y Mg.

### II.2.5.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, (XPS).

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, (*X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, XPS*) se ha utilizado para conocer la naturaleza y al proporción relativa de los elementos existentes en la superficie del catalizador.

Los espectros fueron obtenidos con un *espectrómetro LEYBOLD-HERAEUS LHS-10* equipado con una fuente de rayos X con un ánodo de aluminio y de magnesio que opera a 12 kV y 10 mA.

Para cada uno de los espectros se registraron los niveles O 2s, V 2p<sub>3/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub>, y Si 2p<sub>3/2</sub>, barriendo en todos los casos regiones de energía de 20 eV y realizando el número de acumulaciones necesario para obtener una buena relación señal/ruido.

### II.2.6.- Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier, (FTIR).

En los estudios realizados mediante esta técnica se utilizó un *Espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier NICOLET modelo SZDX*, con un rango espectral de 4800-400 cm<sup>-1</sup> y una resolución de 2 y 4 cm<sup>-1</sup>. El detector es de tipo DTGS con una ventana de KBr y una velocidad del espejo móvil del interferómetro de 0.32 cm s<sup>-1</sup>.

Las muestras se obtuvieron siguiendo la técnica de preparación de pastillas con bromuro potásico, y una proporción del 10% del catalizador.

Las pastillas se elaboraron a una presión de 10 toneladas, manteniendo ésta durante 2 minutos.

Los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, haciendo 100 barridos en cada caso.

### II.2.7.- Análisis Termogravimétrico.

Las termogravimetrías de los catalizadores se han realizado en un equipo *PERKIN ELMER*, formado por una *Microbalanza TGS-2*, un *programador de temperatura System 7/4*, una *estación de datos 3600* y una *impresora de gráficos*.

La sensibilidad del conjunto es de 0.2 microgramos, y la pérdida de peso se obtiene directamente en porcentaje de la muestra.

La combinación de la estación de datos y de la impresora de gráficos permiten obtener curvas diferenciales e integrales del análisis realizado.

Los ensayos se llevaron a cabo con un programa de temperaturas de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ , desde temperatura ambiente hasta  $700^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose constante dicha temperatura durante 90 minutos.

### II.2.8.- Adsorción-Desorción de Nitrógeno.

La determinación de la superficie específica de los catalizadores estudiados se realizó siguiendo el *Método de Brunauer, Emmett y Teller, (B.E.T.)*, por adsorción de nitrógeno.

Las medidas de adsorción, se realizaron en un *MICROMERITICS 2100 D* semiautomático a la temperatura de 77 K. Las muestras fueron sometidas previamente a un tratamiento de desgasificación a 413 K y  $10^{-4}$  Torr durante 18 h.

### II.3.- MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA.

En este apartado se describen los sistemas experimentales utilizados para el estudio del comportamiento catalítico de los sólidos preparados en la Reducción Catalítica Selectiva de los  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ .

En primer lugar se ha diseñado, instalado y puesto a punto un sistema experimental, en el que el reactor opera en régimen integral en condiciones de operación semejantes a las existentes en los gases de salida de las chimeneas de las centrales térmicas.

Para la realización del estudio cinético se utilizó otro sistema semejante, pero en el que el reactor opera en régimen diferencial, el cual estaba instalado en el Department of Chemical Engineering II - Chemical Center - Lund University (Sweden).

A continuación se describen las características de ambas instalaciones.

#### II.3.1.- Sistema experimental para reactores que operan en régimen integral.

En la Figura II.2 se muestra un esquema de la instalación utilizada para los ensayos realizados en régimen integral.

Dicha instalación consta fundamentalmente de tres partes:

- a) Sistema de alimentación de gases.
- b) Reactor catalítico.
- c) Sistema de análisis de gases.

##### a) Sistema de alimentación de gases.

Los gases que se utilizaron para los ensayos experimentales realizados en los reactores que operan en régimen integral, fueron suministrados por SEO en cilindros, con las siguientes características :

- \* Nitrógeno ( $N_2$ ):  
N-39, pureza 99.99%.  
Contenido en agua < 5 ppm.
- \* Oxígeno ( $O_2$ ):  
N-38, pureza 99.99% .
- \* Amoníaco ( $NH_3$ ):  
Mezcla de nitrógeno de alta pureza, 95 % y  
 $NH_3$ , 5% en volumen.
- \* Monóxido de nitrógeno (NO):  
Mezcla de nitrógeno de alta pureza, 90% y  
NO, 10% en volumen.
- \* Dióxido de azufre ( $SO_2$ ) :  
Mezcla de nitrógeno de alta pureza, 95 % y  
 $SO_2$ , 5 % en volumen.

Según se muestra en la Figura II.2, el caudal de gas procedente de cada cilindro se regula a través de un manorreductor y de una llave de aguja, y se mide mediante un rotámetro.

A continuación, en cada línea, una llave de tres vías permite que los diferentes gases pasen hacia el reactor, o vayan a un medidor de caudal directo, donde puede comprobarse el caudal de cada uno de los gases alimentados.

Las líneas de  $N_2$ ,  $O_2$ , NO y  $SO_2$  convergen en un mezclador (M), y la mezcla de estos gases, mediante una llave de tres vías puede dirigirse hacia el reactor catalítico (R) o hacia el sistema de análisis, donde se comprueba la concentración de  $NO_x$  a la entrada del reactor.

El amoníaco por su parte se alimenta directamente en el interior del reactor catalítico, mezclándose con los óxidos de nitrógeno a temperaturas superiores a 200°C, con el fin de evitar la formación de nitrito y nitrato amónicos con el consiguiente riesgo de explosión (51).

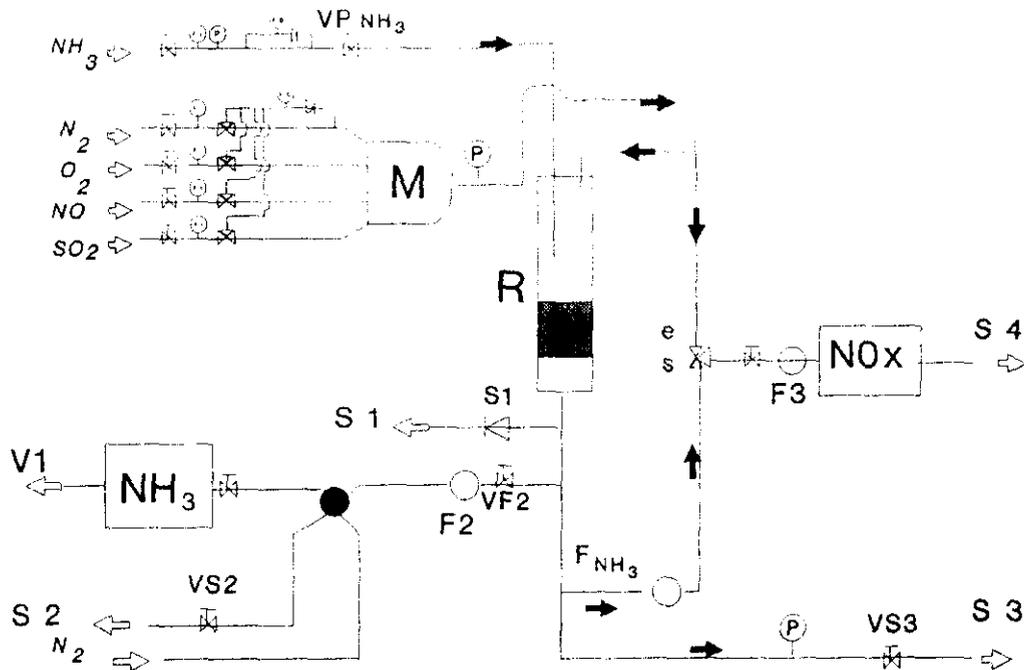


Figura II.2.- Sistema experimental para reactores que operan en régimen integral.

## b) Reactor Catalítico.

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en varios reactores tubulares de lecho fijo que pueden acoplarse indistintamente en el sistema experimental.

Todos ellos están fabricados con vidrio Pyrex y sólo se diferencian en el diámetro del tubo en la zona del lecho catalítico.

En la Figura II.3 se muestra un esquema de dichos reactores y en la Tabla II.5 las dimensiones de cada uno de ellos.

TABLA II.5.- Dimensiones de los reactores.

Reactor	Diámetro interno (cm)	Longitud (cm)
V-4	1.00	60
V-6	1.00	73
V-5	0.83	60
H-2	2.58	60
H-3	2.80	60

En su parte superior va provisto de dos entradas, por las que se introducen separadamente la mezcla de gases ( $\text{NO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ ), y el amoníaco.

Los gases se descargan por la parte inferior del reactor, pasando a los sistemas de análisis correspondientes.

El lecho catalítico se coloca sobre una placa de vidrio poroso a una distancia aproximada de 30 cm de la varilla donde entra el  $\text{NH}_3$  al reactor, con el fin de que los gases reaccionantes tengan tiempo suficiente para mezclarse convenientemente.

En el interior del reactor, se encuentran tres varillas de 4 mm de diámetro externo, en las que se alojan termopares para la medida de la temperatura en diferentes zonas dentro del reactor.

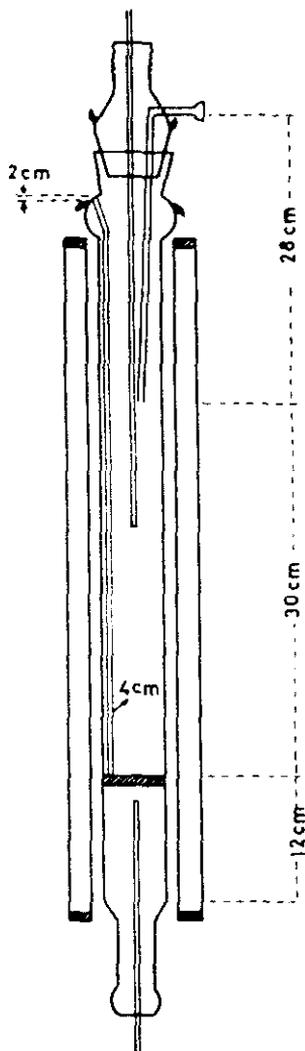


Figura II.3.- Esquema del Reactor Catalítico Tubular.

La presión a la entrada del reactor catalítico, se mantuvo constante en un valor ligeramente superior a la presión atmosférica (900 mmHg = 120 KPa), regulándose mediante una válvula de aguja colocada a la salida del reactor, y midiéndose mediante un *Transductor de presión digital GYCSATRON Serie 800 Modelo 81128209*, con el fin de conseguir una buena reproducibilidad del sistema operativo experimental.

#### Sistema de medida y control de la temperatura.

El reactor catalítico se encuentra calefactado exteriormente mediante un horno dividido en tres zonas independientes.

La temperatura de cada una de ellas se controla mediante un regulador - controlador provisto de un termopar que se introduce en el interior del reactor a través de las varillas lateral e inferior respectivamente ( ver Figura II.3).

La medida de la temperatura a lo largo del lecho catalítico se determina mediante un termopar que se introduce por la varilla central y puede desplazarse por su interior.

Los *termopares* utilizados son de *cromel-alumel, tipo K, de THERMOCOAX serie 9676, modelo SKA 05/50*; y los indicadores de temperatura son *digitales de ANALOGIC, modelo AN 2572*.

La parte superior del horno actúa como precalentador de los gases de reacción, con objeto de que la temperatura del espacio donde se mezcla el  $\text{NH}_3$  con los gases reaccionantes, sea superior a los  $200^\circ\text{C}$  para evitar la posible formación de las sales amónicas.

El horno de la parte inferior tiene como misión evitar que el lecho se enfríe con el paso de la mezcla de gases, y mantener la zona de reacción a la temperatura deseada.

#### c) *Sistema de análisis de gases.*

La mezcla de gases que sale del reactor catalítico se divide en dos líneas para realizar su análisis.

La primera parte pasa a través de un filtro de partículas para ser analizado en un *Espectrógrafo IR de ADC, serie 13609, modelo 8V/35 de doble rango, 0-4000 ppm y 0-400 ppm*, y medir así la concentración de  $\text{NH}_3$ .

La otra parte se dirige hacia la válvula de tres vías (ver Figura II.2) para analizar los  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ), pasando previamente por un filtro de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para eliminar el amoníaco de la mezcla y evitar de este modo, las posibles interferencias de este compuesto en el análisis de los óxidos de nitrógeno.

El análisis de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$  se llevó a cabo mediante un analizador de gases de *LUMINOX 201 A (B.O.C.)* donde se determina la concentración de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_x$  por quimiluminiscencia.

Mediante los sistemas de análisis, se puede conocer la concentración de  $\text{NO}$  y de  $\text{NO}_x$ , a la entrada y a la salida del reactor catalítico, y además la concentración de  $\text{NH}_3$ , a la salida del reactor, de forma continua y precisa.

Eventualmente se ha analizado asimismo la presencia de  $\text{N}_2\text{O}$  en los gases de salida por *Espectroscopía IR no dispersiva*, utilizando un *MIRAN 1A de Foxboro*.

Y para analizar el  $\text{SO}_2$ , y el posible  $\text{SO}_3$  formado a partir de la oxidación del  $\text{SO}_2$ , se utilizó un *cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-9A*, conectado en paralelo con el equipo de análisis.

### II.3.2.- Sistema experimental para el reactor que opera en régimen diferencial.

El sistema experimental utilizado para realizar los experimentos del estudio cinético se muestra en la Figura II.4.

En esencia dicho sistema es semejante al de la Figura II.2, ahora bien presenta ciertas diferencias tanto en las características del reactor como en el sistema catalítico.

El reactor está constituido por un tubo de acero inoxidable de 4.5 mm de diámetro interno. Todo el sistema de reacción se encuentra calefactado, y el reactor esta dentro de un horno. Previamente a la entrada de los gases al reactor, éstos pasan por un precalentador (a 130°C) para evitar la formación de nitrito y nitrato amónicos (51).

El sistema de análisis consta de un analizador de óxidos de nitrógeno, *Chemiluminox Beckman Model 955 NO/NO<sub>x</sub>*, y un *espectrómetro de masas QUADRUPOLE MASS ESPECTROMETER Pfeiffer Balzers*, con el que se pueden analizar todos los compuestos de la reacción : NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>.

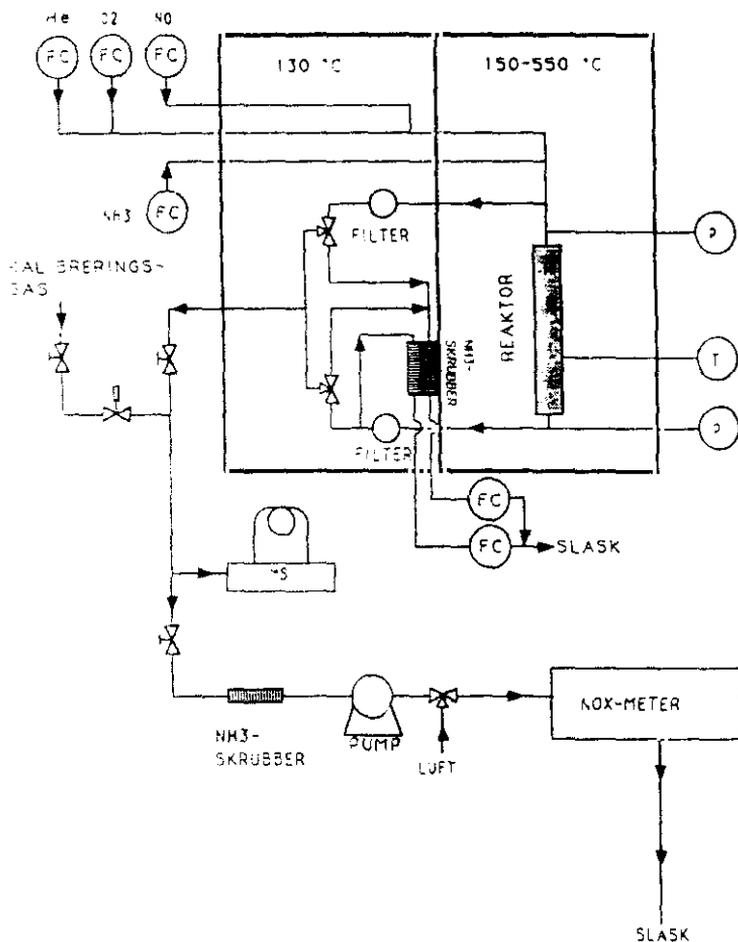


Figura II.4.- Sistema experimental del reactor que opera en régimen diferencial.

### **III. RESULTADOS Y DISCUSION**

En este capítulo se exponen y analizan los resultados experimentales más relevantes de este trabajo de investigación.

Para mayor claridad en su presentación, se ha dividido en tres apartados:

- 1.- Selección del catalizador óptimo para la SCR de  $\text{NO}_x$ .
- 2.- Estudio cinético del catalizador seleccionado.
- 3.- Influencia de la forma física del catalizador .

En el primero se estudia la influencia de las variables de preparación del catalizador, tanto sobre sus propiedades físicas, como sobre su actividad catalítica.

El análisis del efecto que ejercen las diferentes variables de preparación ha permitido diseñar un catalizador que reúne las características adecuadas para llevar a cabo industrialmente la reacción de la Reducción Catalítica Selectiva de NO con  $\text{NH}_3$ , en presencia de  $\text{O}_2$ .

Con el catalizador seleccionado se ha realizado un estudio cinético en régimen diferencial y se ha obtenido una ecuación de velocidad que reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales, en ausencia de limitaciones difusionales.

Finalmente se ha realizado un estudio de la influencia de la forma física del catalizador, con el fin de determinar el comportamiento del catalizador en condiciones reales.

### **III.1 SELECCION DEL CATALIZADOR PARA LA REDUCCION CATALITICA SELECTIVA DE NO**

*Los catalizadores objeto de este estudio están basados fundamentalmente en óxidos de titanio, vanadio y wolframio, junto con un agente aglomerante que les da las propiedades físicas necesarias para poder ser utilizados industrialmente en el proceso de eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno emitidos por los sistemas de combustión de estacionarios.*

*La elección de éstos óxidos metálicos para la preparación de los catalizadores, se realizó tomando como base los trabajos de investigación anteriores realizados por Blanco y col. (52), (45), donde se mostró que en este tipo de catalizadores la actividad catalítica está íntimamente relacionada con la distribución del óxido de vanadio en la superficie del  $\text{TiO}_2$  (53), (54), (55).*

*El empleo del óxido de wolframio se debe en parte a su acción endurecedora en el sólido conformado, y por otro lado a que la presencia de óxidos de tungsteno en la composición del catalizador limita la capacidad oxidante del  $\text{V}_2\text{O}_5$  para transformar el  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  (56).*

Además de estos componentes básicos del catalizador, se han utilizado en su preparación diferentes tipos de aglomerantes que confieren al sólido las propiedades adecuadas para su uso a escala industrial.

En este apartado se recogen los resultados de los estudios realizados para la optimización del catalizador. Se ha dividido a su vez en tres subapartados: en el primero se ha tratado de seleccionar el tipo y proporción de aglomerante más adecuado, en el segundo se ha intentado definir la composición química óptima del catalizador y finalmente en el tercero, se ha tratado de optimar el procedimiento de preparación de tal forma, que su fabricación industrial, pueda ser viable económicamente.

### III.-1.1.- SELECCION DEL TIPO DE AGLOMERANTE.

Cuando se pretende preparar catalizadores másicos de  $V_2O_5/TiO_2$  para ser utilizados industrialmente, la escasa consistencia del  $TiO_2$ , hace necesario incluir en su composición agentes aglomerantes que proporcionen a los conformados, las propiedades mecánicas adecuadas.

La inclusión de un agente aglomerante en este tipo de catalizadores puede modificar la superficie del mismo, y por tanto, alterar significativamente su comportamiento, por lo que resulta necesario analizar su efecto sobre las propiedades catalíticas en el proceso estudiado.

Entre los distintos agentes aglomerantes útiles para preparar este tipo de catalizadores, en un trabajo anterior se seleccionó el ácido fosfórico en disolución acuosa (45), dado que fue el que dio lugar a mejores resultados tanto desde el punto de vista de la actividad catalítica, como de las propiedades mecánicas que adquieren los conformados de éstos sólidos.

El empleo de ácido fosfórico ha presentado serias dificultades para la preparación de catalizadores monolíticos. Sin embargo, utilizando como agente aglomerante un silicato natural, sepiolita, se ha conseguido extruir fácilmente la masa precursora del catalizador en dicha forma física.

En este capítulo se presenta un estudio comparativo del efecto producido por ambos aglomerantes, tanto sobre las propiedades físicas y químicas de los catalizadores preparados, como sobre su comportamiento catalítico en la reacción objeto de este estudio.

### III.1.1.1.- Catalizadores preparados.

En este apartado se compara el efecto producido por la adición de ácido fosfórico y de sepiolita, como agentes aglomerantes en este tipo de catalizadores. Para ello se han preparado dos series de catalizadores.

La primera serie se ha denominado "*SERIE P*", y consta de catalizadores en los que, manteniendo constante una relación atómica  $Ti/V = 9$ , se ha variado la concentración de  $H_3PO_4$ , entre 0 y 14 molar. De esta forma, el contenido en fósforo presente en cada uno de los catalizadores ha oscilado entre el 0 y el 22 % en peso, equivalente a 0 y 50 % expresado como  $P_2O_5$ .

En los catalizadores de la segunda serie, denominada "*SERIE S*", se ha mantenido también constante la relación  $Ti/V = 9$ , y se ha variado la proporción de sepiolita entre el 0 y el 100 % en peso.

Todos los catalizadores de este estudio, tanto al emplear  $H_3PO_4$  ó sepiolita como aglomerantes, se han preparado en forma de cilindros de 2 mm de diámetro, siguiendo el método de preparación de evaporación, según se detalla en el apartado de preparación de catalizadores del Capítulo II.

### III.1.1.2.- Efecto del tipo de aglomerante sobre las propiedades físicas.

La acción endurecedora de los aglomerantes se ha determinado midiendo la fuerza necesaria para romper cilindros de 5 mm de longitud en cada uno de los catalizadores preparados.

En las Figuras III.1A y 1B se representan los valores de la resistencia a la rotura por compresión, expresada en  $kgcm^{-1}$  (Presión de rotura radial), junto con los de área BET para cada uno de los catalizadores de las series en estudio.

En líneas generales se observa para ambas gráficas, que al aumentar la concentración de aglomerante, se produce un aumento progresivo de la presión de ruptura del catalizador, aumento que es más acusado en el caso del  $H_3PO_4$  que en el de la sepiolita.

Sin embargo, mientras que el ácido fosfórico provoca una caída continua de la superficie específica, la adición de sepiolita al sistema  $V_2O_5/TiO_2$  lleva consigo un aumento del área, alcanzando ésta un valor máximo cuando la proporción del silicato natural está comprendida entre el 60 y 90 % .

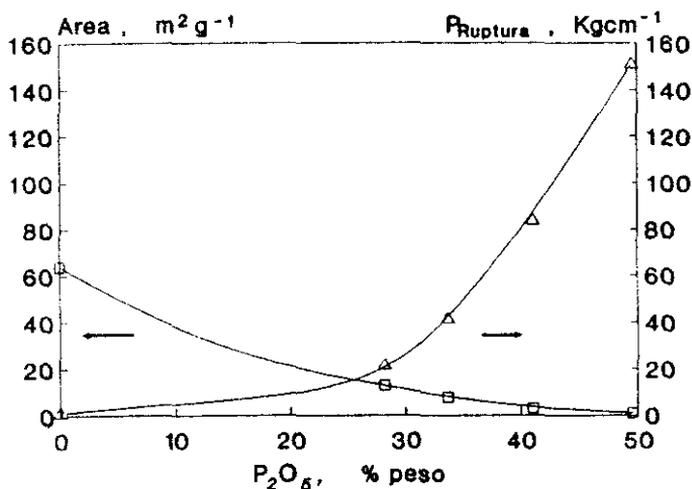


Figura III.1A.- Efecto del %  $P_2O_5$  sobre la Resistencia Mecánica y la Superficie Específica.

Además en la Figura III.1B, se puede apreciar que al aumentar el contenido del aglomerante por encima del 50%, se produce un aumento progresivo de la resistencia mecánica de éstos sólidos, de forma que puede considerarse que dicha proporción de sepiolita es la mínima necesaria para que este silicato ejerza su función aglomerante en este tipo de catalizadores, ya que según Richardson, (57), los valores de la presión de ruptura para catalizadores en forma de extruidos cilíndricos, suelen oscilar entre 1-10  $\text{Kgcm}^{-1}$ .

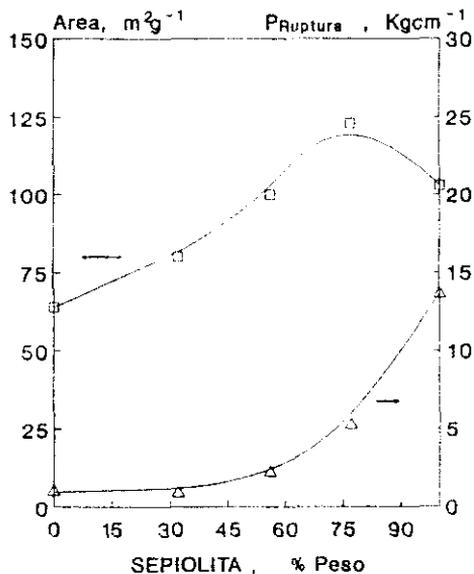


Figura III.1B.- Efecto del % Sepiolita sobre la Resistencia Mecánica y la Superficie Específica.

### III.1.1.3.- Efecto del tipo de aglomerante sobre la actividad catalítica.

Se estudió el comportamiento de todos los catalizadores descritos anteriormente, en la reacción de la Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH<sub>3</sub>, en las siguientes condiciones de operación:

TABLA III.1.- Condiciones de operación.

GHSV, C.N.	18000 h <sup>-1</sup>
Temperatura Reacción	350°C
Composición de los gases de alimentación	[NO] = 1000 ppm
	[NH <sub>3</sub> ] = 1000 ppm
	[O <sub>2</sub> ] = 3 %
	[N <sub>2</sub> ] = Balance
Velocidad lineal, C.N.	0.63 ms <sup>-1</sup>
Caudal total, C.N.	3.0 Lmin <sup>-1</sup>
Presión total	120 KPa

En la Figura III.2 se muestran los resultados de la conversión de NO (% molar) definida según la ecuación [1], en función del porcentaje de aglomerante utilizado en la preparación de los catalizadores; expresado para la *SERIE S*, como porcentaje de sepiolita en peso, y para la *SERIE P*, como porcentaje de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

$$X_{NO} = \frac{[NO]_{entrada} - [NO]_{salida}}{[NO]_{entrada}} \times 100 \quad [1]$$

El análisis comparativo de las curvas de la conversión de NO de los catalizadores estudiados frente al porcentaje de aglomerante, se pueden realizar las siguientes observaciones.

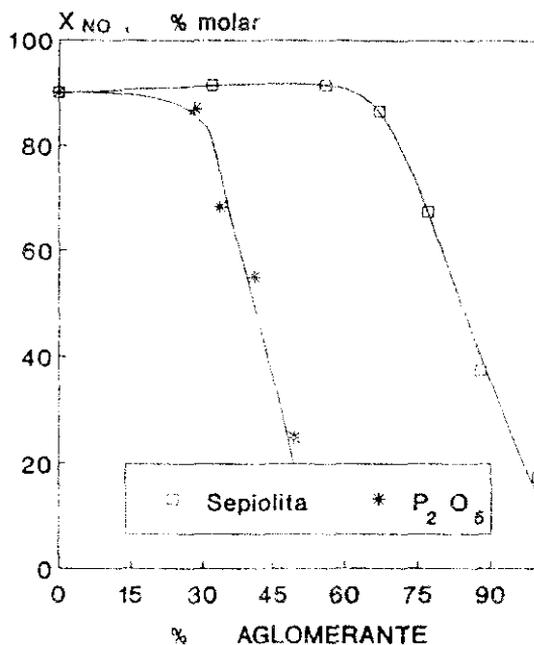


Figura III.2.- Influencia del tipo y proporción de aglomerante sobre la actividad catalítica.

Cuando la concentración de ácido fosfórico expresada como porcentaje en peso de  $P_2O_5$ , está comprendida entre 0 y 30 % en peso, la conversión de NO apenas varía. Sin embargo, al aumentar la proporción de aglomerante por encima del 30 %, la resistencia mecánica del catalizador aumenta considerablemente, como se observa en la Figura III.1A, produciéndose una caída brusca en la eliminación del NO hasta valores de conversión menores del 30 % cuando el contenido en este aglomerante es del orden del 50 %, como se observa en la Figura III.2.

En los catalizadores preparados con *sepiolita*, se observa que la actividad catalítica, al contrario que con el ácido fosfórico, se mantiene en valores aceptables hasta una

proporción de este silicato próxima al 60% en peso, e incluso puede decirse que la conversión aumenta ligeramente; sin embargo a partir del 70 % de sepiolita, la actividad comienza a descender de forma considerable.

Teniendo en cuenta que para obtener catalizadores con una resistencia mecánica aceptable, es necesario incluir en la composición de estos catalizadores un porcentaje mayor del 45 % en peso de sepiolita, para seleccionar el tipo y proporción óptimo de aglomerante, es necesario adoptar una solución de compromiso entre actividad catalítica y resistencia mecánica.

#### III.1.1.4.- Estudios de caracterización. Modelos de compactación.

Se ha realizado un estudio de caracterización con el que se ha tratado de explicar el efecto que ejerce cada tipo de aglomerante en el proceso de compactación, y su influencia sobre las propiedades que se desean optimar: actividad catalítica y resistencia mecánica.

En primer lugar se realizó un *análisis morfológico* de los catalizadores por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), cuyos resultados más representativos se muestran en las Figuras III.3A, III.3B, III.3C y III.3D.

Cada una de las fotos se ha dividido en dos sectores, en la mitad izquierda se muestra el aspecto general de la superficie utilizando el factor de ampliación indicado en la foto junto a la escala de equivalencia correspondiente. En la mitad derecha de cada fotografía, aparece una ampliación (x5) del sector marcado con un rectángulo en la zona de la izquierda. En ella puede apreciarse con mayor detalle el aspecto de cada uno de los catalizadores y el orden de magnitud aproximado de las partículas que los componen.

La Figura III.3A corresponde al catalizador de óxidos de Ti y V preparado sin ningún aglomerante (catalizador SO).

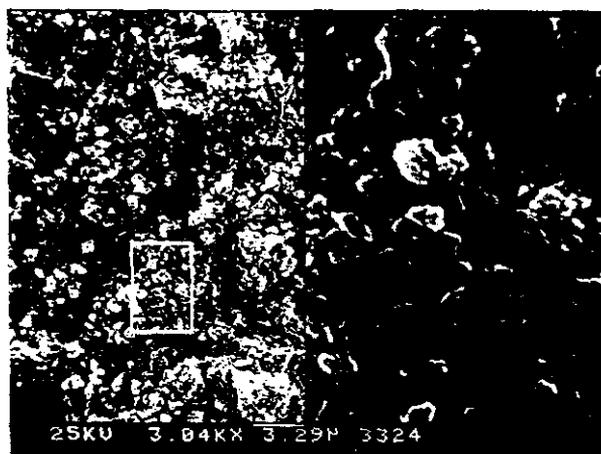
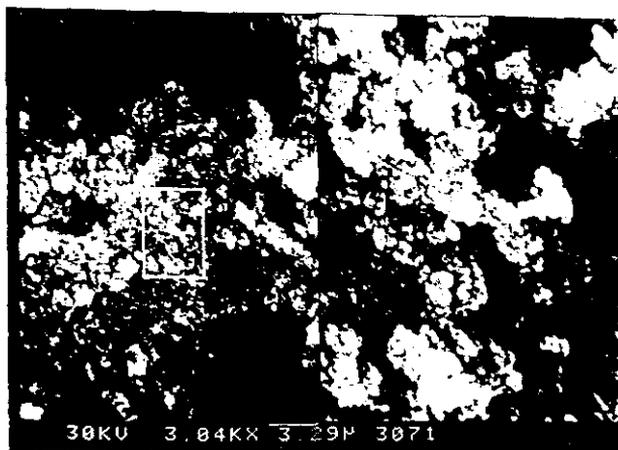


Figura III.3.- Fotos de Microscopia Electrónica de Barrido.  
III.3A.- Catalizador SO.  
III.3B.- Catalizador de  $TiO_2 + V_2O_5$ , con un 28.21 % de  $P_2O_5$ .

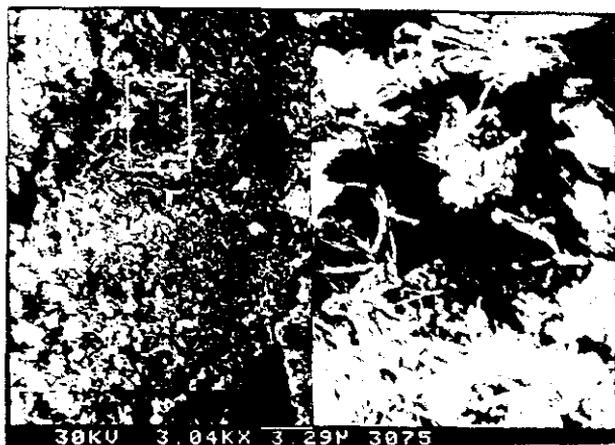
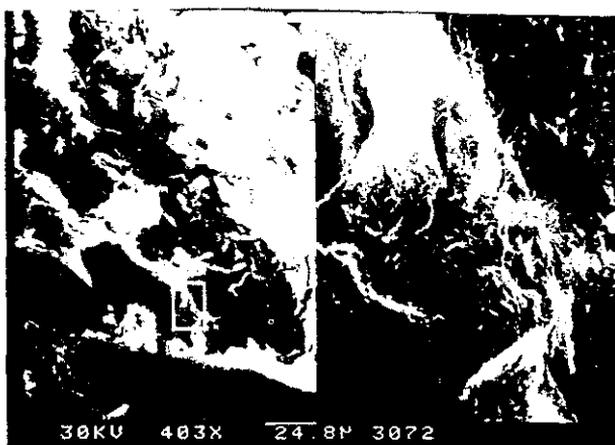


Figura III.3.- Fotos de Microscopia Electrónica de Barrido.  
III.3C.- Catalizador S-6. III.3D.- Catalizador S-2.

Para este sólido, se ha obtenido mediante la técnica de Sedigraph, que las partículas del catalizador tienen un tamaño del orden de  $1-7 \mu\text{m}$ . Sin embargo, según se aprecia en esta fotografía, dichas "partículas" están formadas a su vez por un conjunto de partículas pseudo-esféricas de diámetros del orden de  $0.05$  y  $0.1 \mu\text{m}$ . De manera, que estas partículas de  $\text{TiO}_2$  impregnadas con  $\text{V}_2\text{O}_5$  se encuentran agrupadas entre sí formando conjuntos de tamaño variable, en los que las partículas originales mantienen su identidad.

Los catalizadores que tienen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como aglomerante en su composición, Figura III.3B, presentan un aspecto general aparentemente semejante al del catalizador de  $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ . Sin embargo, al ampliar la foto, se aprecia que en este tipo de catalizadores las partículas parecen estar pegadas entre sí.

La morfología de la sepiolita extruida con agua y tratada a  $500^\circ\text{C}$ , catalizador S-6, puede apreciarse en la Figura III.3C. Según la distribución del tamaño de partículas de la misma realizada por tamización, originalmente está formada por partículas de tamaño comprendido entre  $100$  y  $250 \mu\text{m}$ . Estas partículas están constituidas a su vez, por conjuntos o haces de fibras cuyas dimensiones pueden oscilar entre  $0.2$  y  $1 \mu\text{m}$  de longitud y  $100-1000 \text{ \AA}$  de anchura, estas observaciones concuerdan con la estructura de la sepiolita descrita por Alvarez y col (58).

En los catalizadores que poseen un contenido en sepiolita del  $56.5 \%$  en peso, S-2, (Figura III.3D), se observa que la base de la estructura del catalizador está formada por partículas de sepiolita, entre cuyas fibras se introducen más o menos dispersas, las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

*La naturaleza química* de la superficie de los catalizadores se ha estudiado por análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX), mediante un detector acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido

En el caso de los catalizadores preparados con ácido fosfórico se realizó un "mapa" de la concentración de cada una de los elementos (Ti, V, P) en diferentes cortes, con muestras preparadas y se comprobó que existía una distribución uniforme de los tres elementos en todo el catalizador.

En el caso de los catalizadores aglomerados con sepiolita se ha apreciado que el vanadio se encuentra asociado al titanio.

En la Figura III.4 se muestra el resultado del análisis del perfil de concentraciones de Ti, V y Si realizados a lo largo de una línea de análisis -"line profile"- en una sección del catalizador.

Estos perfiles de concentración indican claramente que el vanadio se encuentra asociado al titanio y excluido del silicio. Es decir, la sal de vanadio se ha impregnado en las partículas de  $\text{TiO}_2$  y a su vez, este conjunto se encuentra disperso entre las fibras de la sepiolita.

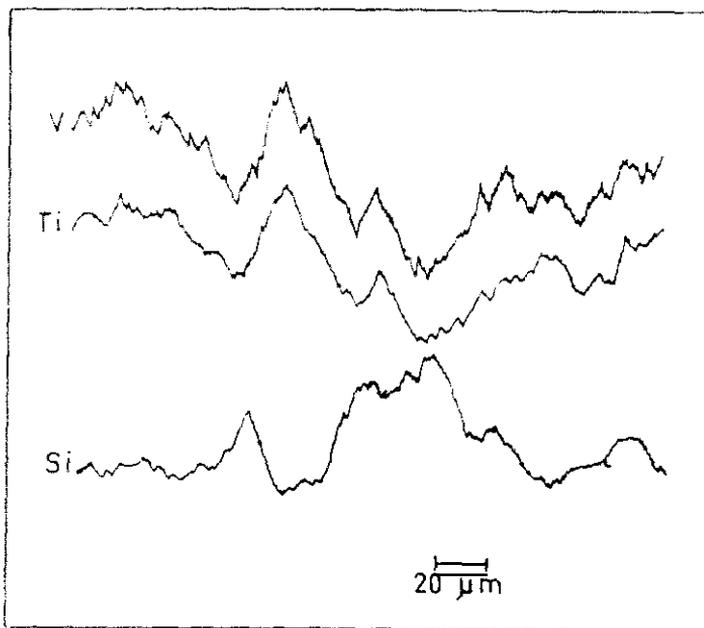


Figura III.4.- Perfiles de concentración de Ti, V y Si a lo largo de una línea de análisis -"line profile"- en el interior de la partícula del catalizador S-3.

Para conocer la *naturaleza de las especies químicas* que componen el catalizador se realizaron estudios por Difracción de Rayos-X (DRX), y por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados obtenidos con el ácido fosfórico fueron discutidos en un trabajo anterior (45), y pueden resumirse diciendo que el  $H_3PO_4$  reacciona con los óxidos de titanio y vanadio formando fosfatos de titanio y de vanadio, y evita la cristalización de la anatasa a partir del gel utilizado como precursor (59).

Sin embargo, en los difractogramas de los catalizadores con sepiolita, Figura III.5, no se aprecia la formación de especies diferentes a las ya existentes en el catalizador preparado sólo con sepiolita, S-6, o en el de  $V_2O_5/TiO_2$  sin aglomerante, S-0.

De manera que por DRX, puede establecerse que todos los catalizadores de esta serie, se comportan como mezclas físicas de las fases químicas que aparecen en la sepiolita junto con las del  $V_2O_5/TiO_2$ ; siendo la intensidad de los picos representativos del  $TiO_2$  y de la sepiolita proporcionales a sus respectivos contenidos.

Respecto al  $V_2O_5$ , el hecho de que aparezca en el difractograma de Rayos-X del catalizador sin aglomerante, indica que la proporción de vanadio en el catalizador es superior a la necesaria para formar una "monocapa" de vanadio anclada a la superficie del catalizador, lo cual implica la formación de "torres" de  $V_2O_5$  sobre el  $TiO_2$  (60).

Se han analizado por *espectroscopía FTIR* los catalizadores de la *SERIE S*, con el fin de comprobar la naturaleza de las especies presentes en los mismos.

En la Figura III.6 aparecen comparativamente los espectros obtenidos en las condiciones descritas en el apartado de técnicas de caracterización del Capítulo II.

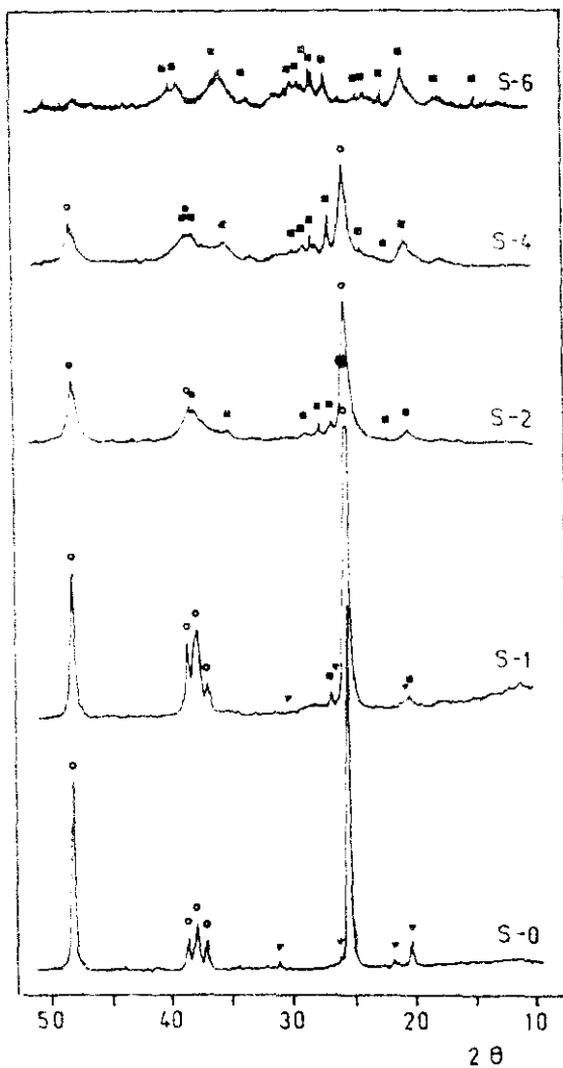


Figura III.5.- Difractogramas de Rayos-X de la SERIE S.  
 ○  $\text{TiO}_2$ , ▼  $\text{V}_2\text{O}_5$ , \* sepiolita.

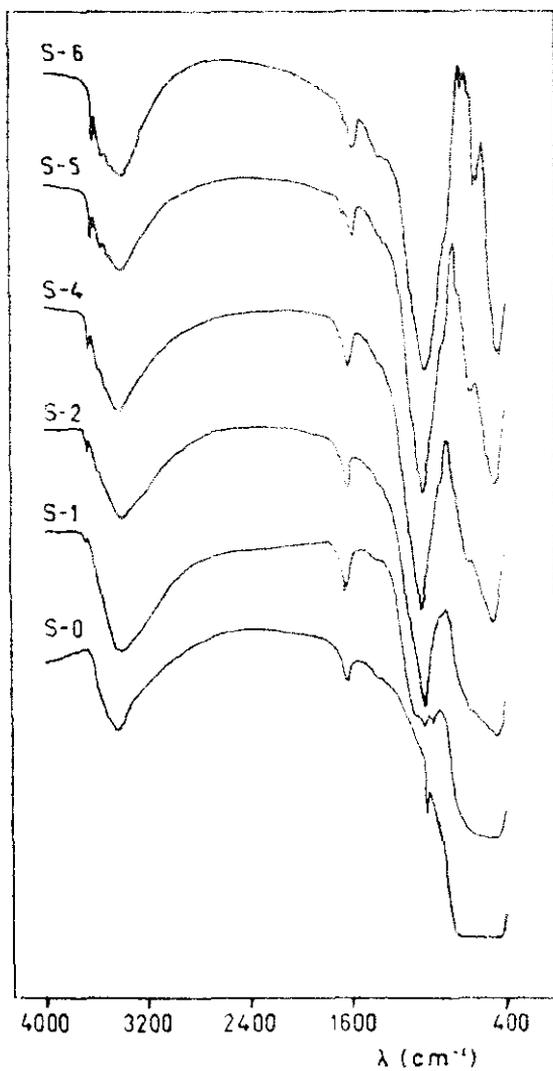


Figura III.6.- Espectros de FTIR de la SERIE S.

En el primer espectro, S-6, correspondiente a la sepiolita tratada a 500°C, aparece claramente un banda de adsorción acusada a 1030  $\text{cm}^{-1}$ , que aunque está algo desplazada, puede ser asignada al ensanchamiento del enlace Si-O (61); y además se observan algunas bandas más débiles en el rango de longitud de onda entre 475 y 440  $\text{cm}^{-1}$ , que es donde aparecen las flexiones del enlace Si-O (62), con lo cuál se ratifica la asignación de la banda de 1030  $\text{cm}^{-1}$  al enlace Si-O.

Además, se observan las siguientes bandas más intensas de adsorción:

- \* La flexión de los OH unidos a Si se identifica a 1665  $\text{cm}^{-1}$ .
- \* Alrededor de 3685  $\text{cm}^{-1}$  (entre 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ ), aparecen las bandas de tensión de los enlaces OH unidos al Si.
- \* Y finalmente, a 3420  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda ancha centrada que se debe a la vibración del agua zeolítica (63).

Junto a la banda de adsorción a 1635  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a grupos OH<sup>-</sup> y agua adsorbida, aparece acusadamente un pequeño hombro a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

Por su parte en el catalizador que no posee sepiolita, S-O, la banda de adsorción más significativa aparece débilmente a 1025  $\text{cm}^{-1}$ , que a pesar de estar desplazada, ya que la banda característica del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aparece a 1020  $\text{cm}^{-1}$  (64), puede ser asignada a las vibraciones de tensión del corto enlace V=O.

En los espectros con bajo contenido en sepiolita pueden identificarse además las vibraciones de tensión del enlace a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> debidos a una débil banda de adsorción a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las impurezas de sulfatos que lleva la pasta original de TiO<sub>2</sub>.

Los espectros de FTIR de los catalizadores con mezclas de ambos, (sepiolita y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>), correspondientes a la *SERIE S*, se pueden considerar, tal como ocurría en los espectros de DRX, como una combinación lineal de ambos, sin que se aprecie la presencia de especies diferentes a las ya existentes en los catalizadores extremos de la serie.

La *estructura porosa* de estos catalizadores se ha estudiado por intrusión de mercurio. En las Figuras III.7 y III.8, se muestra la variación de volumen de poros, tanto por incrementos (a) como el valor acumulado (b), en función del radio medio del poro equivalente, para los catalizadores aglomerados con ácido fosfórico y sepiolita respectivamente.

Los resultados correspondientes al catalizador de  $V_2O_5/TiO_2$  (S-0) que aparecen en ambas gráficas, indican que posee un volumen total de poros de  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , siendo la mayor contribución la que corresponde a "poros" de radio comprendido entre 1000 y 2000 Å.

En las Figuras III.7 se observa que al aumentar la concentración de  $H_3PO_4$  utilizado en la extrusión, se produce una disminución considerable del volumen total de poros, que pasa de  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para el catalizador de  $V_2O_5/TiO_2$ , a  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para el que tiene 50% en peso de  $P_2O_5$ .

Según estas gráficas, la disminución de porosidad observada al aumentar el contenido en fósforo, se debe fundamentalmente a la pérdida de los poros de radio comprendido entre 1000 y 2000 Å.

Teniendo en cuenta que el diámetro medio de las partículas de  $TiO_2$  de partida, según se ha apreciado por SEM, es del orden de 1000 Å, los "poros" mencionados anteriormente corresponderían a espacios comprendidos entre partículas de  $TiO_2$ . De esta forma puede considerarse que el  $H_3PO_4$  interacciona con las partículas de  $TiO_2$  rellenando los espacios interparticulares, ejerciendo su acción aglomerante según un mecanismo semejante al descrito por C.E. Capes (65), como "Mobile Liquid Bonding".

Cuando se utiliza sepiolita como aglomerante, la variación del volumen de poros, expuesta en las Figuras III.8, indica que al incluir este compuesto en el catalizador se produce un cambio general en su estructura porosa.

En líneas generales, la distribución de poros de la sepiolita se caracteriza por un aumento progresivo del volumen acumulado de los mismos, lo que indica una distribución relativamente más uniforme del tamaño de los poros.

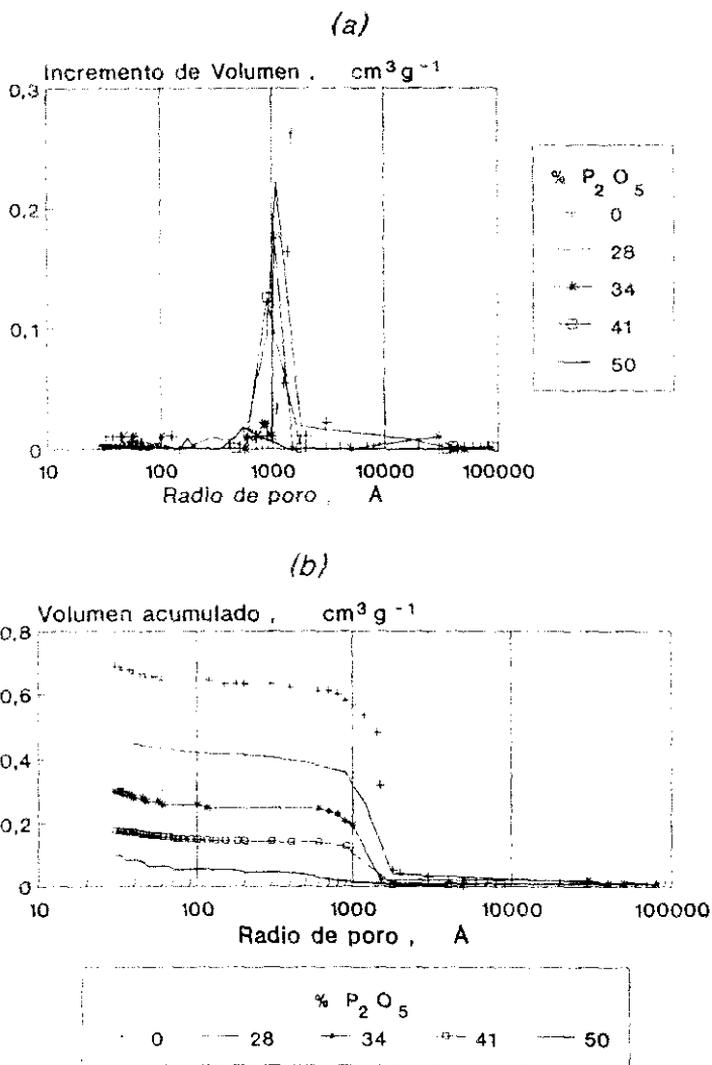


FIGURA III.7.- Porosimetría de mercurio, SERIE P.

Dentro de esta uniformidad destaca la contribución de los poros comprendidos entre 100 y 400 Å, Figura III.8A, que según la estructura descrita anteriormente, pueden deberse a espacios comprendidos entre los haces de las fibras de la sepiolita.

Cuando hay mezclas de  $\text{TiO}_2$  + sepiolita, la forma global de la curva de intrusión del mercurio se asemeja más a la de sepiolita, que a la del  $\text{TiO}_2$ .

Si se toma como referencia la curva correspondiente a la sepiolita tratada a  $500^\circ\text{C}$ , se puede considerar que la adición de  $\text{TiO}_2$  +  $\text{V}_2\text{O}_5$  al sistema, produce un aumento del volumen de poros de la sepiolita, incremento que parece deberse principalmente a un aumento de "poros" de radio comprendido entre 100 y 400 Å, que aumentan su tamaño hasta valores próximos a 1000 Å.

El análisis de las gráficas de las Figuras III.8, refleja que a medida que aumenta la proporción de  $\text{TiO}_2$  frente a la sepiolita, aumenta el radio medio de los poros. Si se tiene en cuenta que la estructura fibrilar de la sepiolita descrita anteriormente y que los canales internos de sus fibras, cuya sección inicial es de  $3.6 \times 10.6$  Å, se encuentran plegados tras el tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  (66) y por tanto no son accesibles al mercurio; se puede considerar que la mayor contribución al volumen de poros de esta serie de catalizadores, medidos por esta técnica, se debe a espacios comprendidos entre fibras o haces de fibras.

Estos resultados concuerdan con las consideraciones sobre la morfología efectuadas anteriormente a partir de los resultados de SEM, según los cuáles la estructura de este tipo de catalizadores se asemeja a la de la sepiolita, pero con partículas de  $\text{TiO}_2$  dispersas entre sus fibras.

Esta capacidad para dispersar las partículas de  $\text{TiO}_2$  constituye una de las principales ventajas de la sepiolita, frente a otros silicatos con estructuras más rígidas, pues cuando se le aplica un trabajo de cizalla relativamente intenso a un gel de sepiolita en agua, se destruye el retículo tridimensional formado por los haces de fibras que se encuentran unidos entre sí mediante enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos silanoles de la superficie (67).

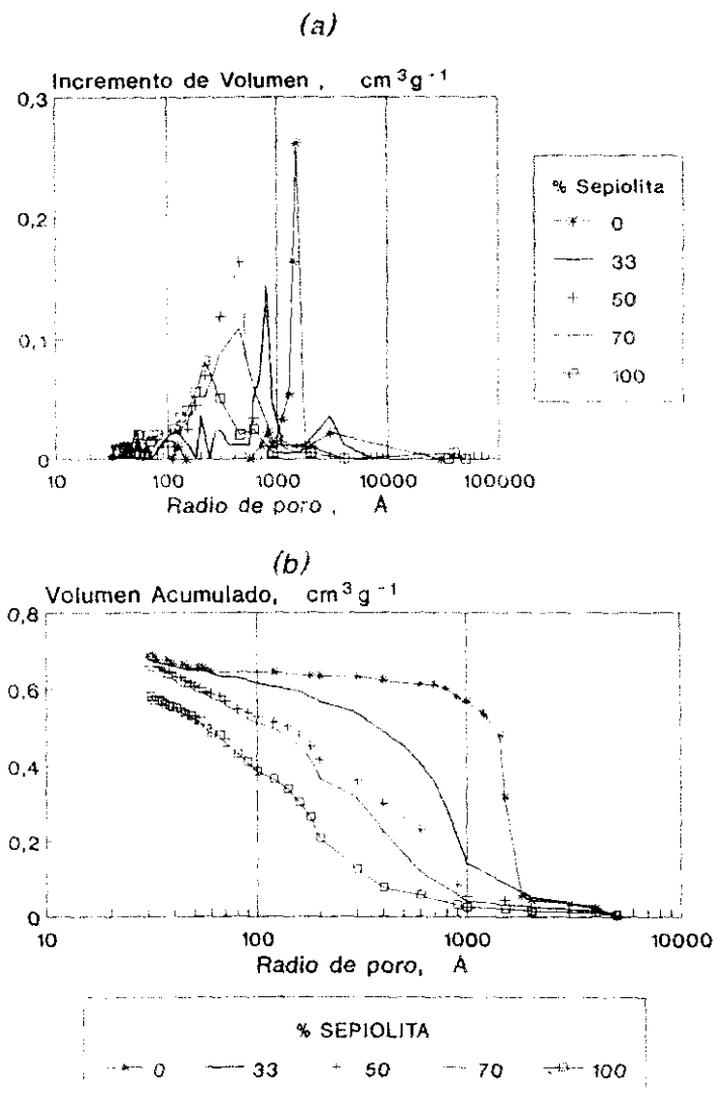


FIGURA III.8.- Porosimetría de mercurio, SERIE S.

De esta forma al agitar intensamente la mezcla de sepiolita,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  y agua, las partículas de sepiolita se orientan en la dirección del flujo, destruyéndose el retículo formado y las partículas de  $TiO_2 + V_2O_5$  se dispersan entre las fibras.

Cuando deja de aplicarse esta fuerza de cizalla y durante la fase de secado, las fibras interaccionan entre sí produciéndose de nuevo los enlaces interfibrilares que confieren rigidez al sistema; ahora bien, al encontrarse entre ellas las partículas de  $TiO_2$  impregnadas de  $V_2O_5$  no pueden terminar de agruparse, quedando por tanto una mayor proporción de huecos interfibrilares.

Como conclusión, puede decirse que la adición de agentes aglomerantes al sistema formado por los óxidos de titanio y vanadio provoca cambios significativos, tanto sobre sus propiedades texturales como sobre su comportamiento catalítico en la SCR de NO con  $NH_3$ .

La interpretación del efecto producido por ambos aglomerantes, ha permitido deducir que el mecanismo del proceso de compactación es diferente en cada caso.

De esta forma, se ha determinado que el ácido fosfórico actúa rellenando los espacios comprendidos entre las propias partículas del  $TiO_2$ , reaccionando con su superficie y alterando sus características redox. Es decir, el "esqueleto" del catalizador está formado por las partículas de  $TiO_2$ , y el ácido fosfórico actúa como aglomerante según un mecanismo semejante al descrito por Capes, como puede observarse en la Figura III.9.

Cuando el agente aglomerante es la sepiolita, la compactación del sólido se produce por la unión de las partículas del silicato, entre cuyos espacios interfibrilares se encuentran dispersas las partículas de  $TiO_2$  impregnadas de  $V_2O_5$ , de manera que es la propia estructura fibrosa de la sepiolita la que da cuerpo al sólido, como puede verse en la Figura III.10.

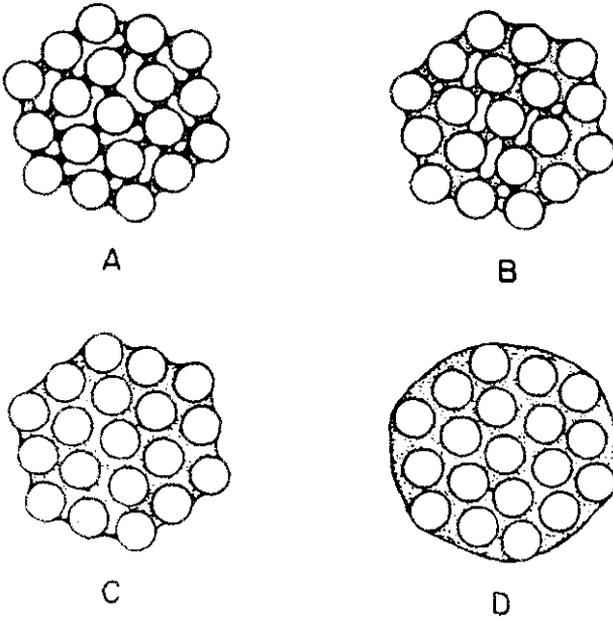


Figura III.9.- Modelo de compactación del Acido Fosfórico.  
(A) 5 % aglomerante, (B) 10 % aglomerante, (C) 20 % aglomerante, (D) 40 % aglomerante.

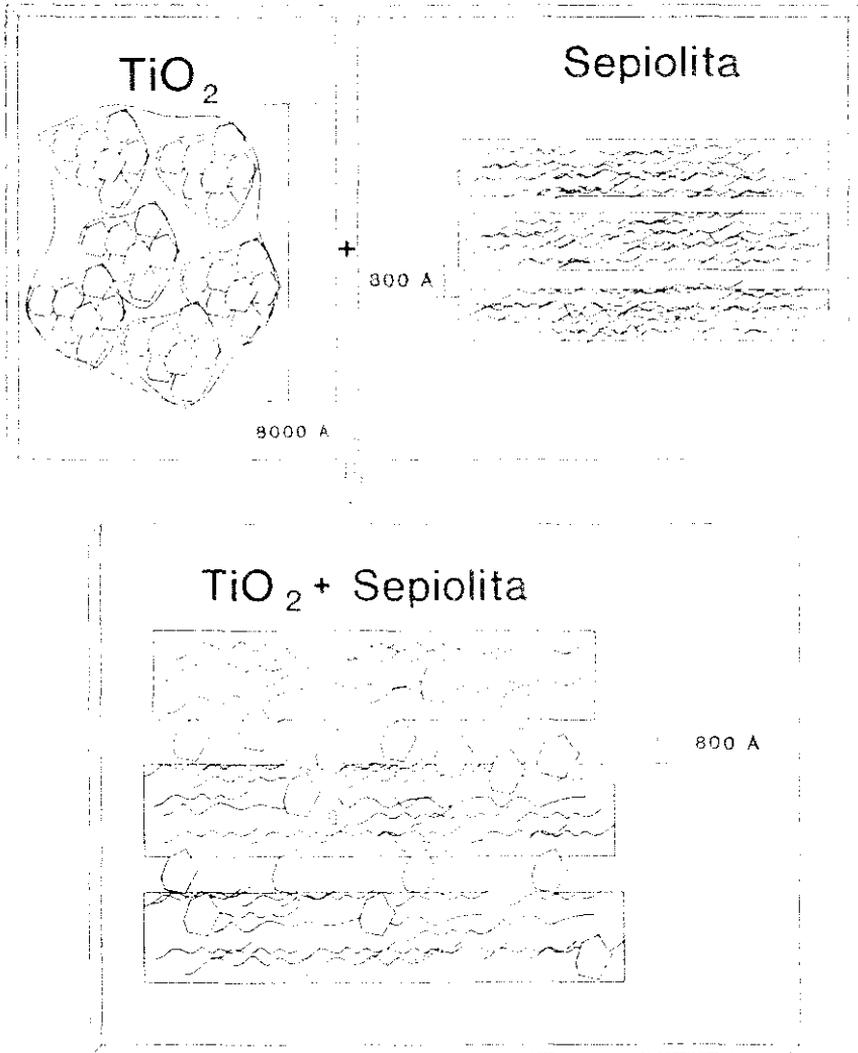


Figura III.10.- Modelo de compactación de la sepiolita.

## **III.1.2 SELECCION DE LA COMPOSICION QUIMICA DEL CATALIZADOR**

Con el fin de seleccionar el catalizador óptimo para la Reducción Catalítica Selectiva de los NO, con NH<sub>3</sub>, se ha estudiado la influencia de la composición química sobre sus propiedades físicas y sobre su comportamiento en dicha reacción.

En este estudio se ha prestado una atención especial a la influencia del contenido en vanadio del catalizador, así como a su distribución en el mismo. Dado que según se ha puesto de manifiesto en trabajos anteriores (68), la fase activa de estos catalizadores está relacionada con el vanadio que se encuentra anclado a la superficie del TiO<sub>2</sub> (69).

### **III.1.2.1.- Selección de la proporción de sepiolita.**

A lo largo del apartado anterior se ha analizado la influencia de la proporción de sepiolita tanto sobre las propiedades físicas de los catalizadores, como sobre su comportamiento en la reacción química estudiada. Como resultado de este estudio se dedujo que es necesario adoptar una solución de compromiso entre la resistencia mecánica y actividad catalítica de los sólidos preparados.

Para seleccionar la proporción de sepiolita que es necesario añadir en estos catalizadores, se ha realizado finalmente un análisis de su influencia sobre la disposición del vanadio en el catalizador.

En la Tabla III.2 aparece la composición química de los catalizadores de la denominada *SERIE S*, los cuales se prepararon partiendo de una suspensión acuosa de  $\text{TiO}_2$  impregnada con  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en la que el Ti y el V se encuentran en una relación atómica de  $\text{Ti/V} = 9/1$ . La proporción de sepiolita añadida a dicha suspensión se varió entre el 0 y 100 % en peso.

TABLA III.2. - Composición porcentual en peso de los catalizadores de la *SERIE S*.

CATALIZADOR	% $\text{TiO}_2$	% $\text{V}_2\text{O}_5$	% SEPIOLITA
S-0	88.2	11.8	0.0
S-1	59.5	8.1	32.4
S-2	38.2	5.3	56.5
S-3	28.9	4.1	67.0
S-4	20.0	3.0	77.0
S-5	10.5	1.5	88.0
S-6	0.0	0.0	100.0

Para conocer la distribución de los diferentes elementos químicos constituyentes de los catalizadores de esta serie, se realizaron análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X, (XPS) y por E.D.X.

La evolución de las señales correspondientes al  $\text{V}_{2p_{3/2}}$ ,  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  y  $\text{Si}_{2p_{3/2}}$  obtenidas por XPS han permitido determinar las relaciones atómicas de los diferentes elementos en la superficie del catalizador. En la Tabla III.3. se muestran los valores de las relaciones atómicas V:Ti:Si resultantes.

En líneas generales, se observa que al aumentar el contenido en sepiolita se produce una disminución muy acusada en la intensidad del pico correspondiente al  $V_{2p3/2}$  en relación con el del  $Si_{2p}$ , que se traduce en una disminución progresiva de la relación V/Si.

Aunque la relación V/Ti también decrece relativamente al aumentar el contenido en sepiolita, los valores se mantienen dentro del mismo orden de magnitud, lo cuál confirma que el vanadio se encuentra asociado al Ti, tal como se detectó por EDX y como se expuso en el apartado anterior.

TABLA III.3.- Relaciones atómicas V-Ti-Si obtenidas por XPS para los catalizadores de la SERIE S.

CATALIZADOR	% SEP	(V/Ti) <sub>xps</sub>	(V/Si) <sub>xps</sub>	V/(Ti+Si) <sub>xps</sub>
S-0	0.0	0.343	-	0.343
S-1	32.4	0.313	2.970	0.283
S-2	56.5	0.309	0.180	0.114
S-3	67.0	0.239	0.099	0.070
S-4	77.0	0.280	0.053	0.045
S-5	88.0	0.262	0.028	0.021
S-6	100.0	0.000	0.000	0.000

Utilizando esta técnica de microscopía analítica EDX, se ha determinado la composición de cada uno de los catalizadores, realizando un corte transversal al cilindro y analizando el conjunto de la superficie recién cortada. Se ha calculado la relación atómica V/(Ti + Si) resultante por EDX y se ha comparado con los valores obtenidos tanto por XPS, como a partir de la composición química global. En la Figura III.11 se muestra dicha comparación.

Teniendo en cuenta que por XPS se puede obtener información de la proporción de los diferentes elementos en las primeras capas de átomos de la superficie del

catalizador, y que por EDX los resultados de composición se refieren aproximadamente a 1  $\mu\text{m}$  de profundidad, la comparación de los valores obtenidos por estas técnicas con la composición teórica global, permite analizar la distribución de la fase activa en el conjunto del catalizador.

En líneas generales puede decirse que los resultados obtenidos por EDX coinciden prácticamente con la composición teórica de cada catalizador, lo cual indica que la distribución de los diferentes elementos en el catalizador es bastante homogénea en conjunto.

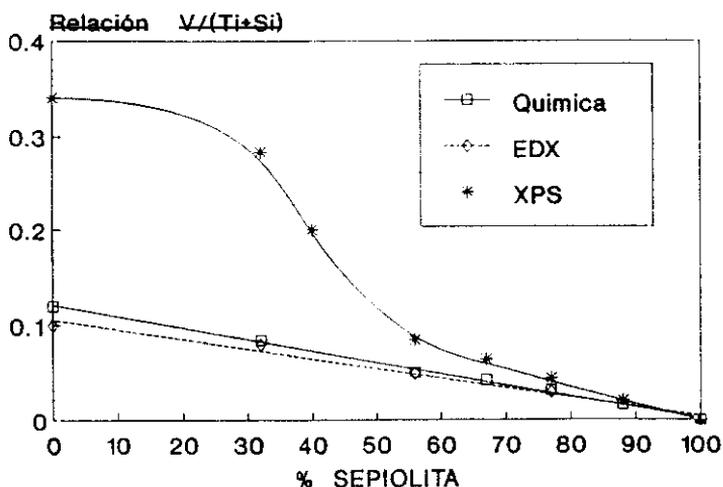


Figura III.11.- Influencia de la proporción de sepiolita sobre la relación atómica  $V/(Ti+Si)$  determinada por diferentes técnicas.

Sin embargo, comparando los resultados obtenidos por EDX con los de XPS, se puede deducir que en los catalizadores con mayor contenido en vanadio, las primeras capas

de la superficie del catalizador poseen un contenido en vanadio sensiblemente superior al teórico, especialmente en el catalizador preparado sin aglomerante (S-0), para el que la relación  $V/(Ti + Si)_{\text{sp}}$  resultante es de 0.343 frente al 0.111 teórico. Este hecho indica que el vanadio se impregna preferentemente en la parte externa de las partículas de  $TiO_2$ .

En los catalizadores con una proporción de aglomerante inferior al 40%, el vanadio se encuentra preferentemente en la parte externa de los mismos.

Al aumentar la proporción de sepiolita en el catalizador se produce una aproximación de los valores obtenidos por XPS y EDX a los teóricos. Este hecho indica que el porcentaje de partículas de titanio (impregnadas de vanadio) en la superficie externa del sólido, desciende acusadamente al aumentar el contenido en sepiolita. Por tanto, se puede afirmar que el conjunto  $V_2O_5/TiO_2$ , constituyente de la fase activa del catalizador, se introduce en el interior del mismo. Esto se debe a que a partir del 40 % de aglomerante en el catalizador, es la propia sepiolita la que da cuerpo al sólido y le confiere al catalizador la estructura fibrosa típica de este tipo de silicatos, y en este caso, las partículas de  $TiO_2$  impregnadas de  $V_2O_5$ , se introducen entre los espacios interfibrilares quedando dispersas en el interior del catalizador, estando accesibles de este modo a los gases reaccionantes, pero protegidas de los efectos de la atricción.

La comparación de estos resultados con los de actividad catalítica para estos catalizadores, mostrada en la Figura III.2., reflejan que la pérdida de actividad observada cuando el contenido en sepiolita es mayor del 60%, puede ser debida a la disminución del vanadio superficial.

Por tanto se puede deducir que la proporción óptima de sepiolita en el catalizador, es función de la relación atómica  $V/Ti$  superficial. No obstante, puede estimarse que para obtener valores elevados de conversión de  $NO$ , con una resistencia mecánica aceptable debe mantenerse dicho porcentaje en el rango comprendido entre 40 - 70 % en peso.

### III.1.2.2.- Selección del porcentaje de óxidos.

Para llevar a cabo este estudio, se preparó una serie de catalizadores, *SERIE C*, siguiendo el método de la "sedimentación" descrito en el capítulo II. En ellos se ha mantenido el porcentaje de sepiolita entre el 40 y el 70 % y se ha variado la relación atómica Ti:V:W:Si. La composición química de los catalizadores preparados se muestra en la Tabla III.4A.

*TABLA III.4A.- Composición porcentual en peso de los catalizadores de la SERIE C.*

CATALIZADOR	% TiO <sub>2</sub>	% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% WO <sub>3</sub>	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	% SEPIOLITA
C-1	46.53	3.04	12.41	2.27	37.27
C-2	44.16	5.77	4.42	0.48	46.02
C-3	44.08	2.73	4.17	0.02	49.00
C-4	38.11	4.98	3.81	0.41	51.59
C-5	23.08	1.51	6.15	0.32	61.41
C-6	34.23	2.12	3.24	0.37	62.34
C-7	32.73	4.28	3.27	0.35	64.10
C-8	33.79	2.09	3.20	0.37	65.24
C-9	25.77	1.59	2.44	0.28	73.03
C-10	25.32	3.31	2.53	0.27	73.10
C-11	7.38	0.48	1.97	0.36	89.15
C-12	10.43	1.36	1.04	0.11	90.50

Se han estudiado las características texturales de los sólidos preparados, determinándose su área BET, el volumen de poros y su distribución por tamaños.

En la Tabla III.4B aparece un resumen de los valores de la presión de ruptura radial, junto con los valores de la resistencia a la rotura por compresión, para los catalizadores de esta serie, *SERIE C*, y de los de la *SERIE S*, que poseen un contenido en sepiolita semejante.

TABLA III.4B. - Características físicas de los catalizadores de las SERIES C y S.

CATALIZADOR	$P_{ruptura}$ (Kgcm <sup>-1</sup> )	$V_{pore}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$r_{pore}$ (Å)	$Sup_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
C-1	1.46	0.680	280	132
C-2	0.99	0.706	651	66
C-3	3.16	0.572	203	104
C-4	1.90	0.677	500	70
S-2	2.23	0.671	339	100
C-5	3.43	0.661	250	120
C-6	3.25	0.685	353	86
C-7	1.92	0.681	314	93
C-8	1.05	0.677	248	99
S-3	3.41	0.660	377	104
C-9	3.56	0.718	240	108
C-10	3.72	0.714	237	115
S-4	5.26	0.652	286	123
C-11	10.70	0.663	260	133
C-12	9.70	0.670	251	95

Los resultados de presión de ruptura indican que prácticamente todos los catalizadores de esta serie poseen una resistencia mecánica superior a la mínima requerida ( $P_{rup} > 1 \text{ Kgcm}^{-1}$ ).

En líneas generales se aprecia un aumento de dicha propiedad al aumentar el contenido en sepiolita. Además, tal como se indicó en el apartado anterior, se produce un aumento del área superficial y una ligera disminución del volumen total y del radio medio de los poros al aumentar la proporción de sepiolita.

La variación del contenido en vanadio y wolframio no parece tener un efecto muy acusado sobre las propiedades físicas de los catalizadores, aunque el análisis de los resultados obtenidos indica que para una proporción de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dada, al aumentar el contenido en vanadio, se produce una ligera disminución del área BET, que puede deberse a que dicho elemento se sitúa en el interior de los poros del  $\text{TiO}_2$  rellenándolos.

#### Actividad catalítica.

Se analizó el comportamiento de estos catalizadores en la reacción de Reducción de NO con  $\text{NH}_3$  en las condiciones de operación descritas en la Tabla III.1.

En la Figura III.12 se han representado los valores de conversión de NO, a una temperatura media de reacción de  $350^\circ\text{C}$ , en función del porcentaje de vanadio de cada uno de los catalizadores de las *SERIES C* y *S*.

Del análisis de esta gráfica se deduce que al aumentar el porcentaje de vanadio en la composición del catalizador, se produce un aumento progresivo de la actividad catalítica hasta alcanzar un máximo de conversión para los catalizadores que tienen en su composición entre el 1.5 y 2.5 % de V. A partir de este punto, se aprecia una ligera disminución de la actividad a medida que la cantidad de vanadio en el catalizador es mayor. Esta pérdida de actividad catalítica puede ser debida a una deficiente distribución de la fase activa en el catalizador.

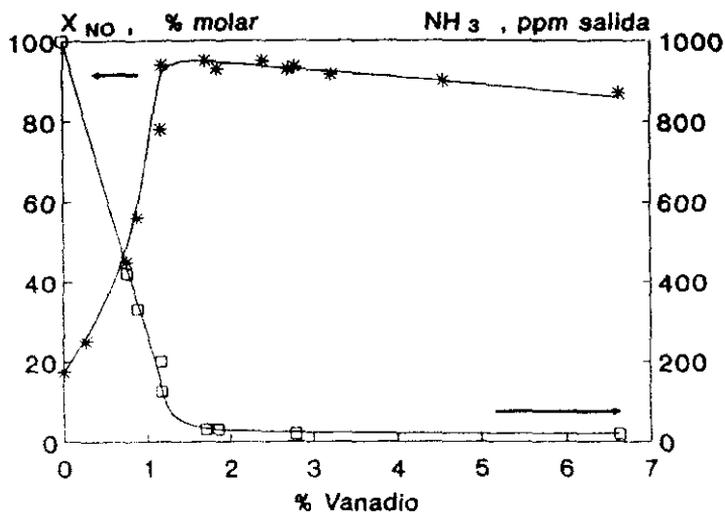


Figura III.12.- Influencia del contenido en vanadio sobre la actividad catalítica. Catalizadores de las SERIES C y S.

La formación de  $V_2O_5$ , tanto si es cristalino, detectado por DRX en los catalizadores de la SERIE S, como si es amorfo, puede bloquear en cierta medida los centros activos superficiales, o incluso favorecer la reacción de oxidación de  $NH_3$  con el  $O_2$  presente en el medio de reacción. Ambos casos conducen a una disminución de los valores de la conversión del óxido nítrico.

Se ha seleccionado el grupo de catalizadores que presentaron valores de conversión superiores al 90 %, en las condiciones de operación ensayadas, con el fin de analizar más detalladamente su comportamiento catalítico en la reacción en estudio.

En la Figura III.13 se muestran los resultados de conversión de NO, en función de la temperatura de reacción para los catalizadores seleccionados.

Del estudio comparativo de estas curvas se puede observar que en los catalizadores con bajo contenido en vanadio (C-3 y C-6), los valores de conversión de NO a temperaturas inferiores a 350°C son relativamente bajos, mientras que los catalizadores con mayor contenido en vanadio (C-7, S-2, C-10), la actividad catalítica se mantiene en valores relativamente altos a temperaturas bajas (alrededor de un 90%) y comienza a descender a partir de 350°C, especialmente el catalizador S-2, que no contiene wolframio.

Debido, a que como se ha mencionado anteriormente, la reacción de la oxidación del  $\text{NH}_3$  con el  $\text{O}_2$ , se favorece con la presencia de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

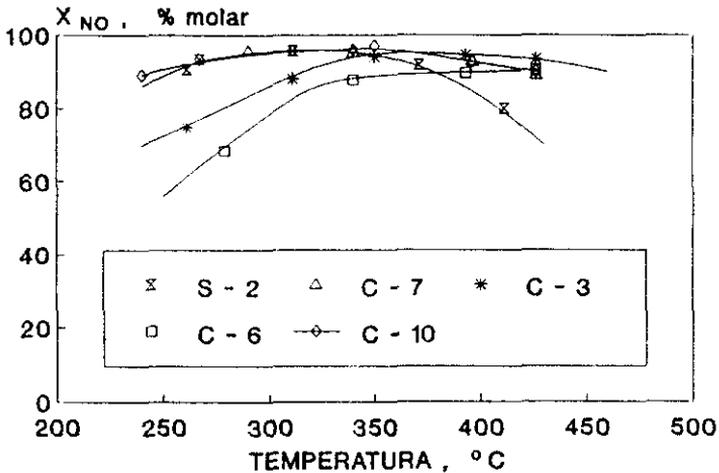


Figura III.13.- Influencia de la temperatura de reacción sobre la actividad de los catalizadores preseleccionados en la SCR.

Es decir, la presencia de wolframio mejora la selectividad del catalizador favoreciendo la reacción de reducción del NO frente a la de oxidación del  $\text{NH}_3$  con el  $\text{O}_2$ .

Los catalizadores más activos en la SCR de NO con  $\text{NH}_3$ , en el intervalo de temperatura considerado, fueron los catalizadores C-7 y C-10.

El primero, aunque posee mayor actividad catalítica a temperaturas inferiores a 300°C, posee un presión de ruptura claramente inferior a la del C-10. Además el intervalo de temperatura en el que puede considerarse operativo a este catalizador es bastante amplio, dado que da lugar a conversiones de óxido nítrico mayores del 90 %, hasta temperaturas superiores a los 400°C.

### **III.1.2.3.- Conclusiones.**

Después de analizar los resultados obtenidos con todas estas series de catalizadores en las que se ha variado la composición química, se llega a la conclusión que el catalizador óptimo debe tener un porcentaje de vanadio, comprendido entre el 1.5 y el 2.5% en peso.

El wolframio por su parte, modera el poder oxidante del catalizador mejorando su selectividad en la reacción de la reducción del NO con el NH<sub>3</sub>. Ahora bien, la inclusión de porcentajes elevados de este elemento, superiores al 2 % en peso, conduce a una disminución de la actividad catalítica a bajas temperaturas y de la presión de ruptura.

Respecto al contenido en sepiolita, los mejores resultados se obtienen con porcentajes de sepiolita comprendidos entre el 50 y el 60 % en peso.

### III.1.3 OPTIMACION DEL METODO DE PREPARACION

Los catalizadores estudiados hasta el momento han sido preparados según los métodos descritos en el Capítulo II como *"evaporación"* y *"sedimentación"*.

Ante la complejidad de dichos procedimientos, se ha tratado de analizar la influencia de las diferentes variables de preparación sobre las características de los sólidos resultantes. Las variables estudiadas fueron entre otras, las derivadas de las condiciones de los productos de partida (tipo de sales utilizadas, grado de agitación del gel de  $\text{TiO}_2$ , etc.), condiciones de la impregnación y la eliminación del agua en exceso (Temperatura, pH, decantación, evaporación, etc.), del proceso de amasado y extrusión (tiempo de amasado, presión de extrusión, etc.) y del tratamiento térmico (secado y calcinación).

Como resultado de este estudio se ha desarrollado un procedimiento de preparación de los catalizadores, descrito en el Capítulo II como *"método directo"*, que simplifica sensiblemente el procedimiento anterior y además conduce a la obtención de catalizadores más activos y resistentes.

A continuación se muestra un resumen del análisis de las dos variables de preparación que resultaron tener una importancia decisiva en el desarrollo de este procedimiento de preparación:

- a) La utilización de sulfato de vanadilo como sal precursora.
- b) El tiempo de amasado del conjunto  $\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$  con sepiolita.

### III.1.3.1.- EFECTO DEL TIPO DE SAL DE VANADIO.

En este apartado se analiza el efecto que produce sobre las características del catalizador la sal de vanadio utilizada.

Teniendo en cuenta los resultados del capítulo anterior, se prepararon dos catalizadores con un contenido en vanadio próximo al 2 % en peso y un porcentaje de sepiolita del orden del 50%.

**\* Catalizador "V-V":**

La sal de vanadio empleada para la preparación de este catalizador fue el vanadato amónico ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), y el método de preparación del catalizador fue el de impregnación seguido de "sedimentación" descrito en el apartado de preparación de catalizadores del Capítulo II.

**\* Catalizador "V-S":**

La sal de vanadio empleada en este caso fue el sulfato de vanadilo pentahidratado ( $\text{SO}_4\text{VO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), y el método de preparación seguido fue el de "mezcla directa" utilizado con la sepiolita como aglomerante, y que aparece explicado detalladamente en el Capítulo II.

Ambos catalizadores se extruyeron en forma de cilindros de 2 mm de diámetro los cuales se secaron durante doce horas en una estufa a  $110^\circ\text{C}$ , y se trataron en atmósfera de aire a  $500^\circ\text{C}$  durante cuatro horas.

En la Tabla III.5 se muestra la composición de estos catalizadores junto con sus características físicas.

El catalizador preparado con vanadato amónico resultó ser ligeramente más resistente a la rotura por compresión que el preparado a partir de sulfato de vanadilo, como se puede ver en la Tabla III.5. No obstante, los valores de la resistencia mecánica en ambos catalizadores pueden considerarse aceptables.

TABLA III.5.- Composición y características texturales de los catalizadores preparados.

CATALIZADOR	V-V	V-S
<b>Composición química</b>		
TiO <sub>2</sub>	37.76	35.74
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.83	5.63
Sepiolita	56.65	54.63
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.61	3.80
<b>Características Físicas</b>		
P <sub>rup</sub> (Kgcm <sup>-1</sup> )	2.0	1.6
Superficie <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	98	75
V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.67	0.65
r <sub>poro</sub> (Å)	330	361

### III.1.3.1.1.- Actividad catalítica.

El estudio comparativo de la actividad catalítica de éstos catalizadores en la SCR de NO con  $\text{NH}_3$ , se realizó en las condiciones de operación que aparecen descritas en la Tabla III.6. Es de destacar que la velocidad espacial de estos experimentos fue aproximadamente el doble que en los experimentos de capítulos anteriores, y como el caudal volumétrico alimentado fue el mismo, la cantidad de catalizador utilizado en estos experimentos fue aproximadamente la mitad.

Por tal motivo, el grado de conversión alcanzado es sensiblemente menor que el de los experimentos descritos anteriormente.

TABLA III.6.- Condiciones de operación.

COMPOSICION DE LOS GASES DE ALIMENTACION	[NO] = 1000 ppm
	[NH <sub>3</sub> ] = 1000 ppm
	[O <sub>2</sub> ] = 3 %
	[N <sub>2</sub> ] = Balance
Temperatura de reacción	350 °C
Presión total	120 KPa
Caudal total, C.N.	3.0 Lmin <sup>-1</sup>
GHSV, C.N.	35000 h <sup>-1</sup>

En la Figura III.14 se han representado los resultados obtenidos para la conversión de NO, en función de la temperatura de reacción, para ambos catalizadores junto con la concentración de  $\text{NH}_3$  a la salida del reactor.

En dicha figura se aprecia que la actividad catalítica del catalizador preparado a partir de sulfato de vanadilo, es mayor en prácticamente todo el rango de temperaturas que el preparado con vanadato amónico.

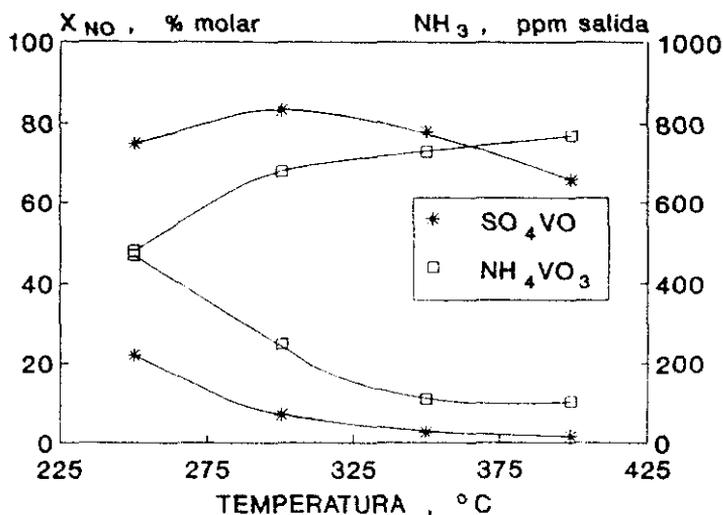


Figura III.14.- Influencia de la sal de vanadio sobre la actividad catalítica.

### III.1.3.1.2.- Caracterización.

Para tratar de explicar las diferencias de comportamiento observadas entre ambos catalizadores, se realizaron análisis por TG, DRX, FTIR, porosimetría de mercurio y XPS, con el fin de detectar posibles diferencias en la textura de los mismos y en la naturaleza y distribución de las especies químicas existentes en cada catalizador.

Las transformaciones que tienen lugar en éstos sólidos durante el tratamiento térmico a que son sometidos, se han estudiado por *Termogravimetría*, TG.

Para ello se tomaron muestras de los extruidos preparados y se les sometió a un calentamiento de  $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  pasando un flujo de aire de  $100\text{ mlmin}^{-1}$ , hasta  $700^{\circ}\text{C}$  y

manteniéndose esta temperatura durante 90 minutos. En la Figura III.15 aparecen los termogramas correspondientes a las dos muestras estudiadas y en la Tabla III.7 aparecen tabuladas las pérdidas de peso correspondientes a cada uno de los catalizadores estudiados.

TABLA III.7.- Pérdidas de peso analizadas por TG obtenidas con los catalizadores "V-S" y "V-V".

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	
	"V-S"	"V-V"
25 - 100	4.89	6.55 %
100 - 250	0.39	0.49 %
250 - 450	0.98	0.98 %
450 - 700	1.17	0.39 %

Desde el punto de vista cualitativo los dos termogramas son muy semejantes entre sí. Ambos muestran cuatro pérdidas de peso:

La primera, entre 25°C y 150°C corresponde a la pérdida de agua fisisorbida sobre la sepiolita y de  $\text{NH}_3$  procedente de la descomposición del vanadato.

La pérdida de agua fisisorbida continúa entre 100°C y 250°C, apareciendo entre 300°C y 350°C un nuevo escalón correspondiente a la pérdida de dos de las cuatro moléculas de cristalización de la sepiolita, las cuáles están unidas débilmente (70). A esta temperatura (300°C) tiene lugar un importante cambio estructural de la sepiolita (70), caracterizada porque las fibras se pliegan, de manera que los iones magnesio se encuentran más cerca del enlace estructural, lo cuál les permite completar su coordinación con las moléculas de oxígeno de las superficies vecinas, alcanzando lo que se conoce como sepiolita anhidra, (71), (72), (73).

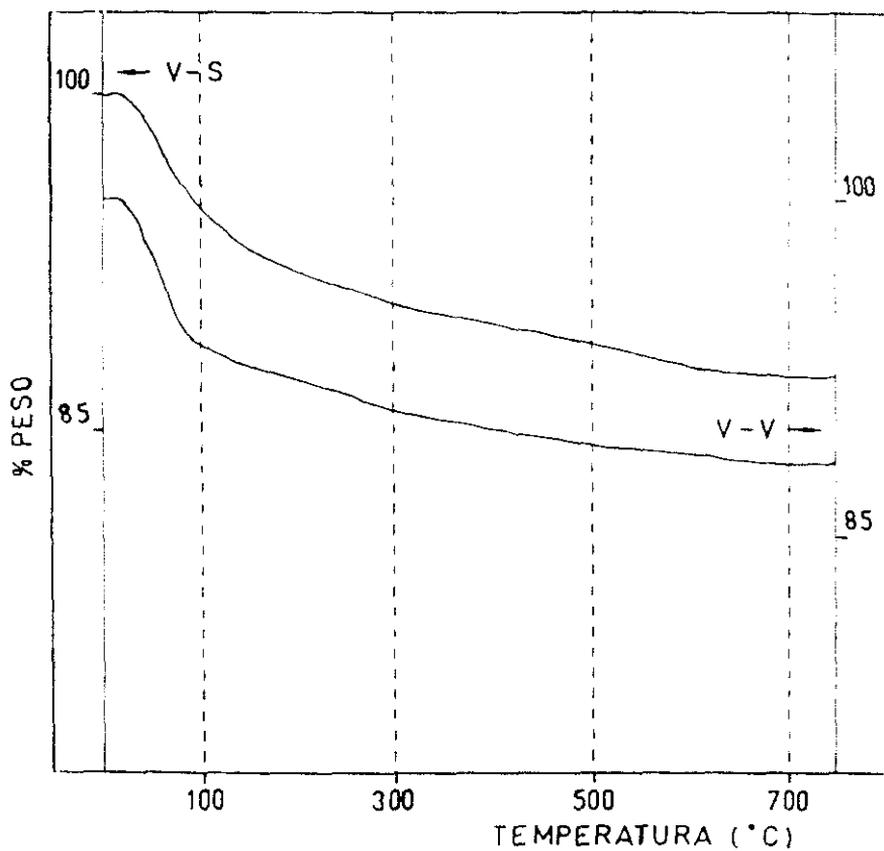


Figura III.15.- Termogravimetrías de los catalizadores V-V y V-S.

La última pérdida de peso, entre 450°C y 700°C, corresponde a la pérdida de iones sulfato presentes en ambos catalizadores (45). En esta última pérdida de peso se encuentran diferencias cuantitativas significativas, debido a que el contenido en sulfatos en ambos catalizadores es muy diferente (ver Tabla III.5). Teniendo en cuenta que los catalizadores se han tratado a una temperatura de 500°C, a dicha temperatura no se ha producido todavía la pérdida de SO<sub>3</sub>. Por tanto, caben esperar diferencias entre ambos catalizadores respecto a la naturaleza química de su superficie debido a la diferente concentración de sulfatos en los mismos.

De manera que a la vista de estos resultados cabe mencionar que el conjunto de las pérdidas encontradas para ambos catalizadores son semejantes y del mismo orden de magnitud, con excepción de las pérdidas correspondientes al NH<sub>3</sub> procedentes de la descomposición del vanadato amónico en el catalizador "V-V" y la del SO<sub>3</sub> procedente de los sulfatos existente en ambas muestras, bien porque se añade como sulfato de vanadilo, o porque está como impureza en el TiO<sub>2</sub> de partida.

Los espectros FTIR de estos catalizadores aparecen en la Figura III.16. Se observa que son análogos a los obtenidos con los catalizadores de la SERIE S. La diferencia fundamental que se aprecia al comparar ambos espectros es la intensidad de la banda de adsorción a 1132.2 y 1150.6 cm<sup>-1</sup> asignadas a las tensiones del enlace SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. (45).

En la Figura III.17 se muestran los difractogramas obtenidos con ambos catalizadores por *Difracción de Rayos-X*.

Como puede apreciarse son muy semejantes entre sí, tanto respecto a la naturaleza de las especies existentes, como respecto a la intensidad y anchura de los picos observados. De forma que puede decirse que esta técnica no detecta diferencias significativas entre ambos catalizadores y que los respectivos difractogramas corresponden a mezclas de sepiolita y óxidos de titanio y vanadio, tal como se indicó en el análisis de los catalizadores de la SERIE S.

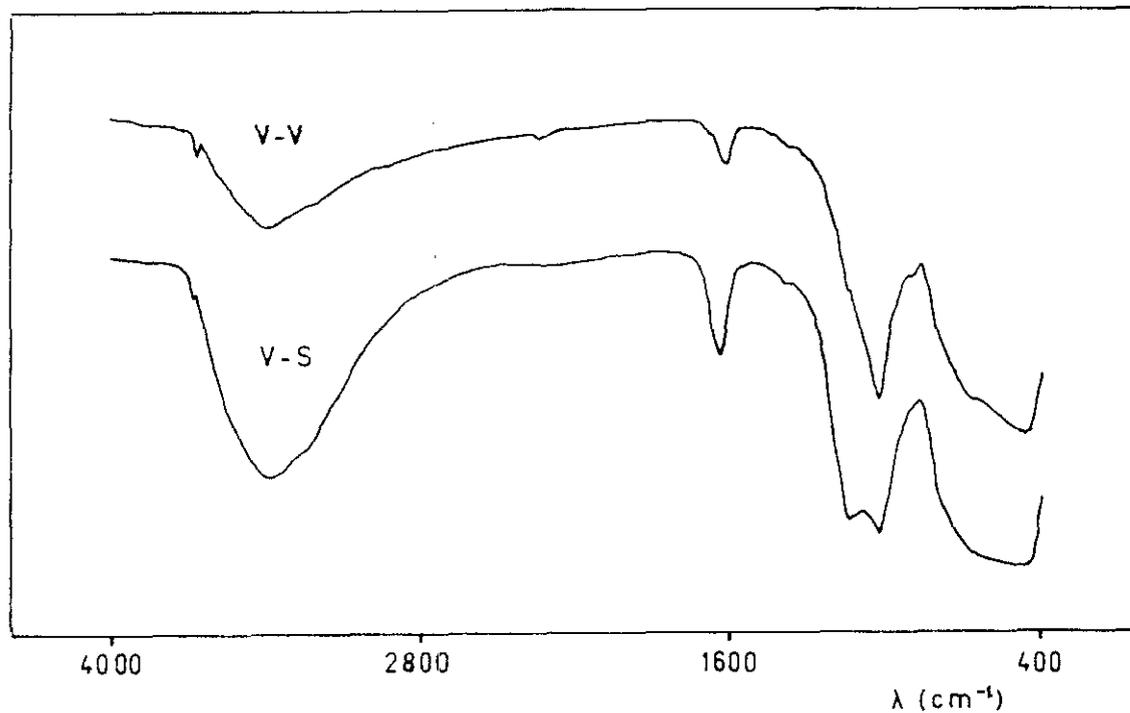


Figura III.16.- Espectros de FTIR de los catalizadores V-V y V-S.

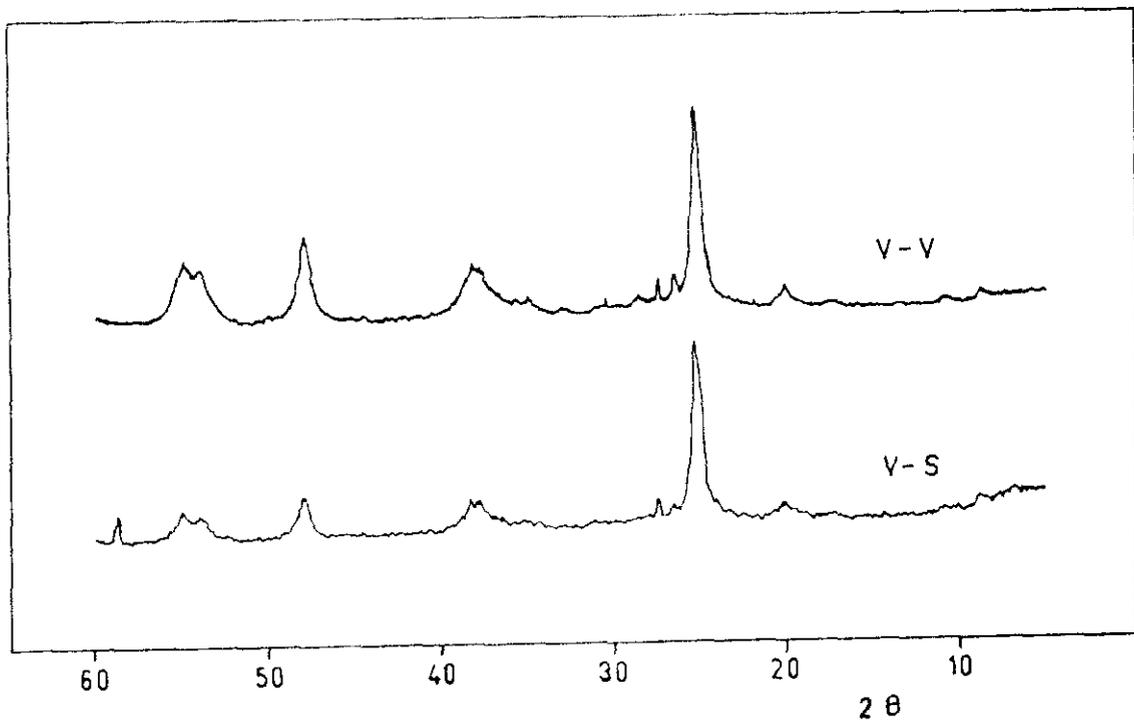


Figura III.17.- Difractogramas de Rayos-X de los catalizadores V-V y V-S.

Por otra parte, la presencia del pico correspondiente al  $V_2O_5$ , en los difractogramas de estos catalizadores alrededor de  $2\theta=20^\circ$ , indica que la cantidad de vanadio utilizada es superior a la necesaria para cubrir la primera capa de la superficie del  $TiO_2$ . Confirmando de esta forma, la conclusión del capítulo anterior respecto al porcentaje óptimo de vanadio que es necesario tener en el catalizador.

Por tanto, a partir de los resultados de DRX, FTIR y TG, se puede sacar como conclusión que no se aprecian diferencias en la naturaleza de las especies existentes en estos catalizadores, y solamente se detecta una mayor proporción de sulfatos en el catalizador "V-S".

Respecto a la porosimetría de mercurio, los resultados más importantes se han resumido en las Figuras III.18, donde se ha representado el radio medio de poros (Å) frente al incremento de volumen en  $ccg^{-1}$ , para estos dos catalizadores.

La mayor contribución al volumen total de poros para el catalizador preparado a partir de metavanadato amónico, corresponde a los poros de radio medio comprendidos entre 200-800 Å; mientras que en el catalizador "V-S", preparado a partir de sulfato de vanadilo, la mayor contribución corresponde a poros en el rango de 1000-2000 Å.

Por tanto, se puede decir que aunque ambos catalizadores tienen un valor semejante del volumen acumulado de poros, el preparado a partir de sulfato de vanadilo posee poros más grandes que el preparado a partir de vanadato amónico, como se ve en la Tabla III.5, y en las gráficas de la Figura III.18.

Aunque este hecho supone un menor valor del área BET, sin embargo, podría justificar la mayor actividad catalítica obtenida con el catalizador "V-S", si se considera la posibilidad de la existencia de limitaciones difusionales en la reacción química estudiada.

En efecto, si la velocidad del proceso se ve afectada por la velocidad de transferencia de materia en el interior de la partícula catalítica, la limitación de la velocidad del proceso sería más acusada en el catalizador con menor radio medio de poro, que en este caso corresponde al catalizador preparado a partir de metavanadato amónico.

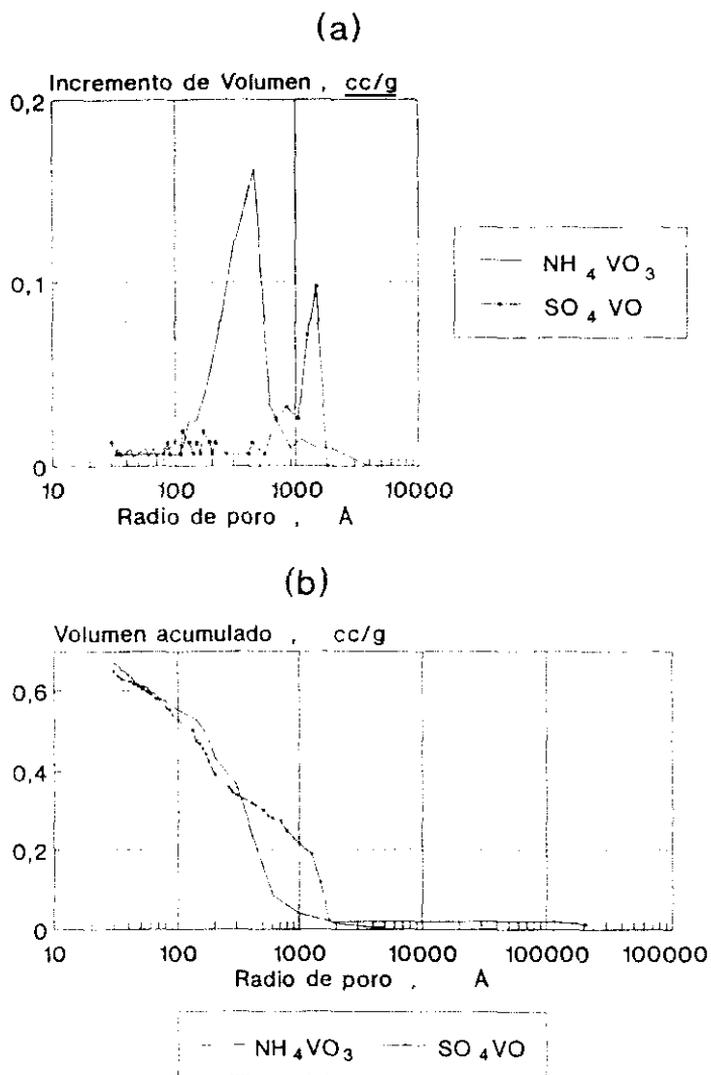


FIGURA III.18.- Porosimetrías de los catalizadores V-V y V-S.

Respecto a la *distribución superficial* del vanadio en la Tabla III.8 aparecen los valores de las relaciones atómicas V:Ti:Si para éstos dos catalizadores, obtenidas tanto por XPS, como a partir de la composición química global.

TABLA III.8. - Relaciones atómicas de los elementos obtenidas por XPS y por cálculo teórico de la composición química.

CATALIZADOR	V-S		V-V	
	Químico	XPS	Químico	XPS
V/Ti	0.138	0.391	0.113	0.308
Ti/Si	0.808	2.973	0.824	0.257
V/(Ti+Si)	0.062	0.293	0.051	0.063
(V+Ti)/Si	0.92	4.135	0.916	0.336

Al comparar las relaciones V/Ti se aprecia que las obtenidas por XPS en ambos catalizadores, son sensiblemente superiores a las correspondientes a su composición química global.

Por tanto, se puede decir que en ambos catalizadores el vanadio se impregna fundamentalmente en la parte externa de las partículas de  $TiO_2$ , lo cual concuerda con los resultados obtenidos para la *SERIE S*.

Por otro lado, al comparar las relaciones Ti/Si y (V+Ti)/Si se observa que los valores obtenidos por XPS con el catalizador "V-S" son mayores que el correspondiente a la composición química global, mientras que en el catalizador "V-V" son sensiblemente menores. Estos resultados indican que en el catalizador preparado con sulfato de vanadilo las partículas de  $TiO_2$  impregnadas de  $V_2O_5$ , están colocadas en el exterior de la partículas de sepiolita, mientras que en el catalizador preparado a partir de metavanadato amónico, el conjunto de la fase activa ( $TiO_2/V_2O_5$ ) se encuentran fundamentalmente en el interior de la sepiolita.

Este hecho podría explicar la mayor actividad catalítica que presenta el sólido preparado a partir de sulfato de vanadilo, al estar en este caso la fase activa del catalizador más accesible a los gases de reacción.

### III.1.3.1.3.- Conclusiones.

Los resultados obtenidos permiten sacar como conclusión que la utilización de sulfato de vanadilo como sal precursora para la preparación de estos catalizadores, presenta claras ventajas frente al vanadato amónico :

- 1) Mayor facilidad y sencillez en el método de preparación del catalizador.
- 2) Mayor actividad catalítica en la Reducción Catalítica Selectiva de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ , que puede deberse a:
  - a) La mayor concentración de sulfatos presente en su composición química.
  - b) Mayor radio medio de poros, lo cual favorece la difusión de los gases reaccionantes al interior del catalizador.
  - c) Mayor accesibilidad de las partículas de  $\text{TiO}_2$  impregnadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  a los gases reaccionantes, dado que éstas se distribuyen principalmente en la parte externa del catalizador.

### III.1.3.2.- EFECTO DEL TIEMPO DE AMASADO

Se ha estudiado el efecto que produce la fuerza de cizalla aplicada a la pasta precursora del sólido, sobre las propiedades del catalizador resultante.

Para ello se han preparado una serie de catalizadores en la que la única variable fue el tiempo de amasado de la pasta de  $TiO_2 + V_2O_5 + WO_3$  con la sepiolita, el cuál se varió desde 15 minutos a 4 horas.

La composición química de estos catalizadores se muestra en la Tabla III.9A. Para su elección se tuvo en cuenta los resultados de los estudios anteriores, por lo que ésta puede considerarse como la composición óptima según los estudios realizados a lo largo de este trabajo.

TABLA III.9A.- Composición de los catalizadores de la Serie TA.

% $TiO_2$	% $V_2O_5$	% $WO_3$	% $SiO_2$	% $MgO$	% $SO_4^{2-}$	% Otros
53.20	4.30	0.20	29.00	5.60	6.00	2.1

Asimismo en la Tabla III.9B se muestran las características texturales de los catalizadores de esta serie.

Del análisis comparativo de los resultados obtenidos por porosimetría de mercurio, se observa que el volumen total de poros apenas varía y el valor del radio medio de poro disminuye ligeramente a lo largo de la serie, lo cual conduce a un aumento del área superficial.

Tabla III.9B.- Características texturales de los catalizadores de la Serie TA.

Catalizador	Amasado (min)	$S_{exp.}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{poros}$ ( $ccg^{-1}$ )	$r_{poro}$ ( $\text{Å}$ )	$P_{rotura}$ ( $Kgcm^{-1}$ )
TA-1	15	63	0.59	327	4.3
TA-2	60	70	0.61	270	9.9
TA-3	90	72	0.59	250	10.1
TA-4	120	70	0.58	243	14.6
TA-5	180	89	0.59	188	15.4
TA-6	240	92	0.57	174	16.6
TA-7	350	88	0.55	180	17.0

### III.1.3.2.1. Actividad catalítica y resistencia mecánica.

Se estudió el comportamiento catalítico de estos catalizadores, en la reacción de la Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH<sub>3</sub>, en las condiciones de operación que aparecen en la Tabla III.1.

En la Figura III.19 se muestran los resultados de la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores de esta serie, expresada como moles de NO transformados por gramo de catalizador y minuto, en función del tiempo de amasado empleado en la preparación del catalizador. En ella se observa una ligera disminución de la actividad catalítica al aumentar el tiempo de amasado hasta aproximadamente los 120 minutos, donde el valor de la actividad por gramo de catalizador se mantiene ya constante. Por otro lado la resistencia mecánica del catalizador, expresada como presión de rotura radial ( $Kg\ cm^{-1}$ ), va aumentando a medida que aumenta el tiempo de amasado de la pasta hasta alcanzar niveles muy altos ( $P_{rup} > 15\ Kg\ cm^{-1}$ ) a partir de las 3 horas de amasado.

Estos resultados señalan a esta variable como una de las más importantes a tener en cuenta si se desean obtener catalizadores monolíticos resistentes y de nuevo plantea la necesidad de adoptar una solución de compromiso entre actividad catalítica y resistencia mecánica.

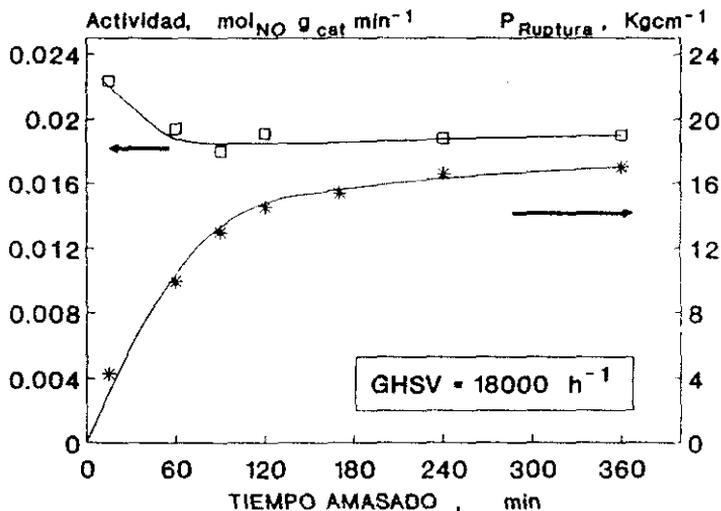


Figura III.19.- Efecto del tiempo de amasado sobre la actividad catalítica y la presión de ruptura.

### III.1.3.2.2.- Caracterización.

Respecto a la distribución de la fase activa en el catalizador se realizaron análisis por XPS.

En la Tabla III.10 aparecen los valores de las relaciones V/Ti, Ti/Si, y V/Si obtenidos por esta técnica.

Se observa que a medida aumenta el tiempo de amasado el conjunto del  $TiO_2 + V_2O_5$  se va introduciendo cada vez más en el interior de la sepiolita hasta alcanzar un valor constante alrededor de las 3 h. Además se observa que al aumentar el tiempo de amasado, la relación  $V/Ti$  se mantiene prácticamente constante a lo largo de la serie confirmando su asociación.

TABLA III.10.- Relaciones atómicas obtenidas por XPS.

CATALIZADOR	Amasado (min)	V/Ti	V/Si	Ti/Si
TA-1	15	0.288	0.287	0.998
TA-2	60	0.202	0.167	0.827
TA-3	90	0.168	0.126	0.750
TA-4	120	0.513	0.348	0.678
TA-5	180	0.232	0.116	0.501
TA-6	240	0.264	0.166	0.617
TA-7	350	0.296	0.167	0.562

Para analizar la posición relativa de las partículas de  $TiO_2$  impregnadas de  $V_2O_5$ , respecto a la sepiolita, en la Figura III.20, se han comparado los valores de las relaciones atómicas  $Ti/Si$  y  $(V+Ti)/Si$ , obtenidos mediante esta técnica, con los de la composición química global.

En ella se observa que al aumentar el tiempo de amasado tanto la relación  $Ti/Si$  como la de  $(V+Ti)/Si$  disminuyen progresivamente hasta alcanzar valores prácticamente constantes a partir de las tres horas.

Estos resultados concuerdan perfectamente con la variación de actividad catalítica observada, pudiendo concluir que al aumentar la agitación de la pasta, se produce una disminución de la actividad catalítica debido a que las partículas de  $TiO_2$  se introducen en

el interior de los grupos de fibras de la sepiolita, quedando de esta forma menos accesibles a los gases reaccionantes.

Asimismo, al aumentar el período de amasado del catalizador se produce una mejora en el ordenamiento de las fibras del silicato que da lugar a un aumento del grado de compactación del material (67), que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas del sólido.

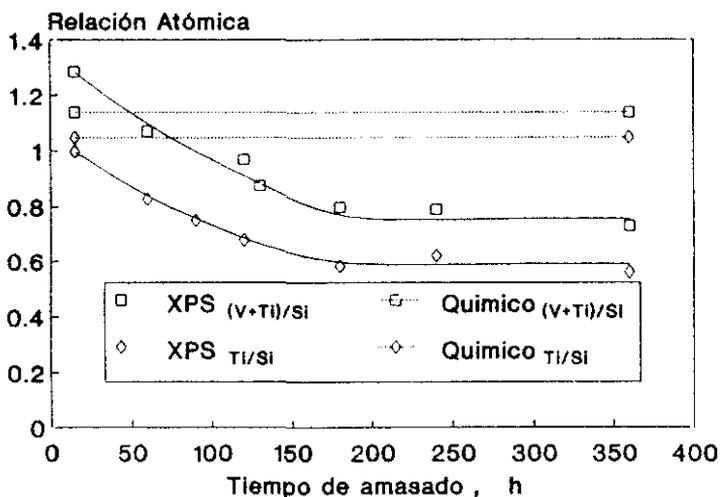


Figura III.20.- Influencia del tiempo de amasado sobre las relaciones atómicas:  $V/(Ti+Si)$  y  $Ti/Si$ .

De manera que a la vista de los resultados obtenidos se ha decidido fijar un tiempo de amasado de la pasta precursora 4 horas para la preparación del catalizador seleccionado en este estudio, cuyas características se muestran a continuación.

### III.1.4.- CONCLUSIONES : Propiedades del catalizador seleccionado.

El análisis de la influencia de las diferentes variables de preparación estudiadas ha permitido desarrollar un catalizador cuyas propiedades pueden ser consideradas óptimas para su aplicación a escala industrial en la eliminación de los óxidos de nitrógeno por Reducción Catalítica Selectiva.

Para la preparación de este catalizador se ha utilizado una relación atómica Ti-V-W de 92-7.8-0.2 y una proporción de sepiolita del 50 % en peso, siguiendo el procedimiento de preparación del "Método directo" descrito detalladamente en el capítulo II, y sometiendo el conjunto a un amasado intenso de 4 horas.

De esta forma, se han obtenido catalizadores monolíticos cuyas características se describen a continuación.

TABLA III.11.- Características del catalizador seleccionado.

Superficie $_{BET}$ , ( $m^2g^{-1}$ )	86.7	
$V_{poro}$ , ( $cm^3g^{-1}$ )	0.51	
$r_{poro}$ , (Å)	200	
COEFICIENTE DE DILATACION (25 - 500°C)	Transversal (°C <sup>-1</sup> )	9.22E-6
	Longitudinal (°C <sup>-1</sup> )	9.37E-6

## III.2 ESTUDIO CINETICO

El diseño del reactor donde se llevan a cabo industrialmente este tipo de reacciones exige el conocimiento detallado de los procesos que tienen lugar en el mismo.

Desde el punto de vista práctico, el fenómeno central es la Reacción Química, siguiéndole en importancia los procesos de Transferencia de Materia y de Transferencia de Calor, a lo largo y ancho del reactor.

En este capítulo, para conocer la velocidad de la reacción estudiada utilizando el catalizador seleccionado en el capítulo anterior, se ha realizado en primer lugar un estudio para determinar las condiciones de operación necesarias para que el reactor opere en régimen diferencial en ausencia de limitaciones difusionales.

De esta forma, se ha calculado la velocidad espacial necesaria para que los valores de conversión sean inferiores al 10%, y se ha determinado la velocidad lineal de paso de los gases y el tamaño medio de las partículas de catalizador necesario para que la velocidad global del proceso no esté limitada por la velocidad de las etapas de difusión, tanto externa como interna.

Una vez eliminadas estas limitaciones, se ha procedido a realizar el estudio cinético propiamente dicho, determinando la velocidad de reacción con el catalizador seleccionado, variando tanto la temperatura como la proporción de los reactantes en el medio de reacción.

Con los datos experimentales obtenidos, se ha tratado de obtener una ecuación cinética que reproduzca el comportamiento del catalizador en esta reacción. Para ello, basándose en las etapas clásicas de adsorción-reacción-desorción, se han propuesto una serie de modelos cinéticos, teniendo en cuenta distintas posibilidades sobre la adsorción de las moléculas en centros de distinta naturaleza y combinándolas con las diferentes opciones de reacción y desorción.

Dado que los resultados experimentales se pueden ajustar con mayor o menor precisión a varios modelos, se ha procedido a la discriminación de distintos modelos cinéticos propuestos mediante la aplicación de diferentes tipos de criterios, tanto estadísticos como físicos.

Una vez seleccionado un modelo, se ha procedido a la optimización de los parámetros cinéticos, obteniéndose una ecuación que reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos dentro de los intervalos operativos estudiados.

### **III.2.1.- ESTUDIOS PREVIOS. CONTROL DIFUSIONAL.**

Las reacciones químicas gas-sólido catalíticas, se considera que transcurren según las siguientes etapas :

- \* Transferencia de materia y de calor entre el seno del fluido y la partícula sólida.
- \* Transferencia de materia y de calor en el interior de dicha partícula.
- \* Reacción Química en la superficie del sólido catalítico acompañada de adsorción y desorción de reactivos y/o productos.

Para poder llevar a cabo el estudio cinético de una determinada reacción, la ecuación de velocidad por la que se rige ha de ser obtenida en condiciones tales que las resistencias que presentan las etapas de difusión externa e interna sean despreciables, pues de no ser así, la velocidad de la etapa química se vería enmascarada por los fenómenos físicos. Por ello, los primeros experimentos realizados se orientaron hacia la determinación de las condiciones de operación que permitan obtener una ecuación cinética real.

### III.2.1.1.- Difusión externa.

En la primera etapa del proceso, los reactantes han de difundirse desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador.

La velocidad de esta etapa viene regida por el coeficiente de transporte de materia,  $k_g$ , entre el gas y el sólido; y su expresión basada en la unidad de superficie externa de la partícula ( $S_{ext}$ ) es :

$$- \frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_A}{dt} = k_g [C_{A_g} - C_{A_s}] \quad [2]$$

siendo  $C_{A_g}$  la concentración del reactante A en el seno de la corriente gaseosa, y  $C_{A_s}$  la concentración de equilibrio en la superficie.

De este modo, para evitar que la velocidad global del proceso estuviese afectada por este fenómeno se analizó la influencia de la velocidad lineal de los gases al atravesar el lecho catalítico, determinándose las condiciones en las que la difusión externa no afecta a la velocidad global del proceso.

Para ello se realizaron una serie de experimentos en las condiciones de operación que aparecen en la Tabla III.12, variándose la velocidad lineal de paso de los gases reactantes a través del lecho catalítico.

Los resultados obtenidos en este estudio aparecen en la Figura III.21, donde se han representado los valores de la conversión de óxido nítrico, % molar, en función de la velocidad lineal de paso de los gases en C.N., ( $m s^{-1}$ ).

TABLA III.12.- Condiciones de operación.

Temperatura media	350°C
Velocidad Espacial	46.15 Lg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Tamaño de partícula	1.4 mm - 0.84 mm
Presión total	120 KPa
Composición de los gases de alimentación.	[NO]= 1000 ppm
	[NH <sub>3</sub> ]= 1000 ppm
	[O <sub>2</sub> ]= 3 %
	[N <sub>2</sub> ]= Balance

Del análisis de los resultados de este estudio, se ha deducido que cuando la velocidad lineal es superior a los 0.50 ms<sup>-1</sup>, la conversión de óxido nítrico se mantiene constante, por lo que se puede considerar que en dichas condiciones, la velocidad de reacción global no se encuentra afectada por la etapa de difusión externa.

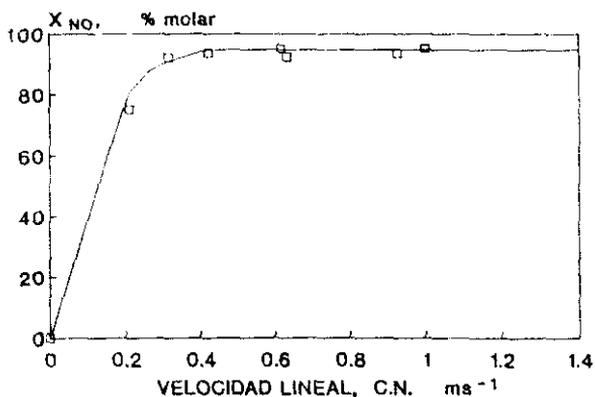


Figura III.21.- Influencia de la Velocidad Lineal.

### III.2.1.2.- Difusión interna.

Una vez que los reactantes han atravesado el seno del fluido, y llegan a la superficie externa del catalizador, deben difundirse a través de los poros del mismo, en el interior de la partícula, hasta alcanzar el centro activo correspondiente.

Este proceso, para un determinado catalizador y en condiciones fijas de operación, depende del diámetro medio de partícula del catalizador empleado.

Para el análisis del efecto de la difusión interna en el proceso global se realizaron experimentos, en las condiciones de operación que se indican en la Tabla III.13., en los que se varió el tamaño medio de partícula.

El catalizador utilizado para este estudio fue preparado inicialmente en estructura monolítica, según se ha descrito en el apartado anterior, posteriormente se molidó y se tamizó recogándose diferentes fracciones en el intervalo entre 0.1 y 1 mm.

En la Figura III.22 se muestran los resultados obtenidos. En ella se han representado los valores de la velocidad de desaparición de NO, expresada en  $\text{mol}_{\text{NO}} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{catalizador}}$ , en función del diámetro medio de partícula en mm.

Los valores de la velocidad de desaparición del NO se obtuvieron considerando en el reactor diferencial, la ecuación de diseño según el modelo de flujo pistón, según se detalla en el apartado III.2.2.1 de este capítulo.

Cuando el diámetro de partícula es inferior a 0.4 mm, la  $r_{\text{NO}}$  observada, es prácticamente constante y por tanto independiente del tamaño de partícula utilizada, mientras que por encima de este valor la velocidad observada de desaparición del NO disminuye progresivamente; es decir, la etapa de difusión de los gases en el interior de la partícula del catalizador en estas condiciones, afecta a la velocidad global del proceso.

TABLA III.13.- Condiciones de operación.

Temperatura media	300°C
Peso catalizador	0.0505 g
Caudal total, C.N.	1.4 Lmin <sup>-1</sup>
Velocidad lineal, C.N.	1.47 ms <sup>-1</sup>
Velocidad espacial	1663.4 Lg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Presión total	120 KPa
Composición de los gases de alimentación.	[NO] = 600 ppm
	[NH <sub>3</sub> ] = 600 ppm
	[O <sub>2</sub> ] = 2 %
	[N <sub>2</sub> ] = Balance

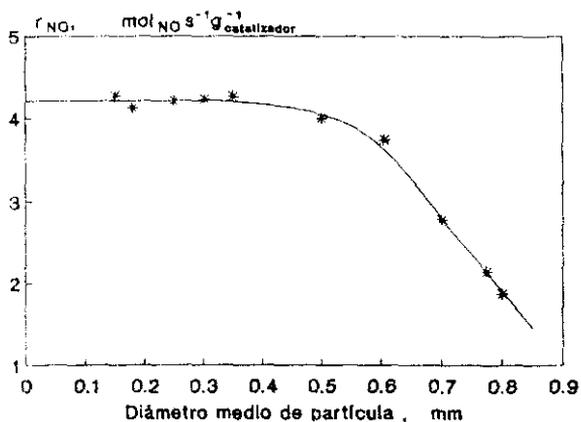


Figura III.22.- Influencia del Tamaño de Partícula.

### III.2.2.- CONDICIONES DE OPERACION.

Teniendo en cuenta los resultados de los estudios previos, para la realización del estudio cinético del catalizador seleccionado se llevaron a cabo una serie de experimentos en las condiciones de operación que se indican en la Tabla III.14.

TABLA III.14.- Condiciones de Operación.

Diámetro de partícula	0.15 mm
Velocidad lineal, C.N.	1.47 ms <sup>-1</sup>
Peso de catalizador	0.0505 g
Velocidad espacial	1663.4 L.g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Caudal total, C.N.	1.4 Lmin <sup>-1</sup>
Presión total	120 KPa

En dichos experimentos se varió la temperatura de reacción y la composición de los gases de alimentación, según se muestra en las Tablas III.15, III.16 y III.17.

En estas tablas, se recogen los valores de temperatura de reacción, tiempo espacial referido al NO y la concentración de los reactantes en la alimentación, así como el rango en el cual varían las mismas. Además se indica el n<sup>o</sup> de puntos, N, de cada ensayo.

La planificación experimental se realizó manteniendo constantes dos de las tres concentraciones de reactantes, las cuales se pusieron en exceso para estudiar la influencia de la variación del 3<sup>er</sup> componente en función de la temperatura.

Por tanto el diseño secuencial de experimentos fue planificado en tres grupos, donde unicamente se modificó una variable de la alimentación :

- \* *Grupo A* : Estudio de la variación de la concentración de NO con la temperatura.

- \* Grupo B : Estudio de la variación de la concentración de  $\text{NH}_3$  con la temperatura.
- \* Grupo C : Estudio de la variación de la concentración de  $\text{O}_2$  con la temperatura.

TABLA III.15.- GRUPO A

Programa Experimental: Estudio de la variación de la  $C_{\text{NO}}$ .

TEMPERATURA (°C)	W/F <sub>NO</sub> (gsmol <sup>-1</sup> )	C <sub>NO</sub> (ppm)	C <sub>NH3</sub> (ppm)	C <sub>O2</sub> (%)	N
225	4.54E4-9.33E5	50-1000	1000	2	12
250	4.56E4-7.12E5	50-1000	1000	2	11
275	4.36E4-9.53E5	50-1000	1000	2	11
300	4.23E4-7.16E5	50-1000	1000	2	11
325	4.58E4-8.27E5	50-1000	1000	2	11

TABLA III.16.- GRUPO B

Programa Experimental: Estudio de la variación de la  $C_{\text{NH3}}$ .

TEMPERATURA (°C)	W/F <sub>NO</sub> (gsmol <sup>-1</sup> )	C <sub>NO</sub> (ppm)	C <sub>NH3</sub> (ppm)	C <sub>O2</sub> (%)	N
225	4.77E4-5.02E4	1000	50-1000	2	11
250	4.73E4-5.16E4	1000	50-1000	2	11
275	4.69E4-5.12E4	1000	50-1000	2	11
300	4.64E4-5.02E4	1000	50-1000	2	11
325	4.52E4-4.81E4	1000	50-1000	2	11

TABLA III.17.- GRUPO C  
Programa Experimental: Estudio de la variación de la  $C_{O_2}$

TEMPERATURA (°C)	W/F <sub>NO</sub> (gsmol <sup>-1</sup> )	C <sub>NO</sub> (ppm)	C <sub>NH3</sub> (ppm)	C <sub>O2</sub> (%)	N
225	4.53E4-4.81E4	1000	1000	0.2%-6.5%	11
250	4.37E4-4.78E4	1000	1000	0.2%-6.5%	11
275	4.34E4-4.77E4	1000	1000	0.2%-6.5%	11
300	4.52E4-4.78E4	1000	1000	0.2%-6.5%	11
325	4.65E4-5.10E4	1000	1000	0.2%-6.5%	11

### III.2.2.1.- Cálculo de la velocidad de reacción.

En un reactor diferencial, la ecuación de diseño según el modelo de flujo pistón, para el proceso estudiado puede expresarse como:

$$\frac{W}{F_{NO_2}} = \int_{X_{NO_2 \text{ entrada}}}^{X_{NO_2 \text{ salida}}} \frac{dX_{NO_2}}{(-r_{NO_2})} = \frac{1}{(-r_{NO_2})_{media}} \int_{X_{NO_2 \text{ entrada}}}^{X_{NO_2 \text{ salida}}} dX_{NO_2} = \frac{X_{NO_2 \text{ salida}} - X_{NO_2 \text{ entrada}}}{(-r_{NO_2})_{media}} \quad [3]$$

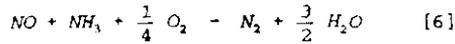
despejando y reordenando se llega a :

$$(-r_{NO_2})_{media} = \frac{F_{NO_2} (X_{NO_2 \text{ salida}} - X_{NO_2 \text{ entrada}})}{W} \quad [4]$$

Expresión, a partir de la cual, se deduce que la velocidad media para cada experimento es :

$$(-r_{NO})_{media} = \frac{F_{NO_0} \Delta X_{NO}}{W} = \frac{\Delta X_{NO}}{\frac{W}{F_{NO_0}}} \quad [5]$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción,



y la composición de la alimentación, en ausencia de reacciones secundarias, se pueden calcular las concentraciones de los distintos reactantes en cada instante, según las siguientes expresiones :

$$C_{NO} = C_{NO_0} (1 - X_{NO}) \quad [7]$$

$$C_{NH_3} = C_{NH_3_0} - C_{NO_0} X_{NO} \quad [8]$$

$$C_{O_2} = C_{O_2_0} - 1/4 C_{NO_0} X_{NO} \quad [9]$$

En las Tablas III.18, III.19, III.20, III.21, y III.22 se han recogido los valores medios de concentración para los tres reactantes : NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> junto a los valores medios de velocidad de reacción obtenidos mediante la aplicación de la expresión de la ecuación [4], a cada experimento.

TABLA III.18.A.- GRUPO A - Estudio variación NO, T = 225°C

ESTUDIO VARIACION NO			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
6.86E-07	3.42E-05	3.20E-05	6.52E-04
6.48E-07	3.20E-05	3.15E-05	6.40E-04
1.03E-06	2.95E-05	3.18E-05	6.52E-04
6.31E-07	2.56E-05	3.15E-05	6.40E-04
6.05E-07	2.35E-05	3.21E-05	6.52E-04
3.23E-07	1.95E-05	3.12E-05	6.30E-04
4.79E-07	1.62E-05	3.22E-05	6.52E-04
2.68E-07	1.22E-05	3.02E-05	6.08E-04
4.07E-07	8.35E-06	3.22E-05	6.52E-04
2.06E-07	6.03E-06	3.06E-05	6.15E-04
7.30E-08	1.58E-06	3.13E-05	6.28E-04

TABLA III.18.B.- GRUPO B - Estudio variación NH<sub>3</sub>, T = 225°C

ESTUDIO VARIACION NH <sub>3</sub>			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
9.69E-07	3.26E-05	3.20E-05	6.56E-04
6.86E-07	3.21E-05	3.05E-05	6.53E-04
1.55E-06	3.27E-05	2.65E-05	6.53E-04
1.15E-06	3.21E-05	2.37E-05	6.56E-04
1.22E-06	3.28E-05	2.07E-05	6.65E-04
8.81E-07	3.15E-05	1.73E-05	6.56E-04
1.03E-06	3.20E-05	1.41E-05	6.65E-04
7.47E-07	3.12E-05	1.09E-05	6.56E-04
1.00E-06	3.18E-05	7.51E-06	6.65E-04
7.35E-07	3.22E-05	4.48E-06	6.78E-04
8.67E-07	3.23E-05	9.75E-07	6.73E-04

TABLA III.18.C.- GRUPO C - Estudio variación  $O_2$ ,  $T = 225^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $O_2$			
$r_{NO}$ (mol/g)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
7.21E-07	3.20E-05	2.99E-05	1.98E-03
9.15E-07	3.43E-05	3.26E-05	1.67E-03
1.07E-06	3.38E-05	3.21E-05	1.32E-03
1.00E-06	3.29E-05	3.17E-05	9.74E-04
9.02E-07	3.05E-05	2.98E-05	6.08E-04
7.60E-07	3.29E-05	3.22E-05	4.92E-04
1.01E-06	3.24E-05	3.20E-05	3.28E-04
1.29E-06	2.91E-05	2.84E-05	2.30E-04
1.17E-06	3.05E-05	2.96E-05	1.57E-04
1.10E-06	2.93E-05	2.87E-05	8.39E-05
8.07E-07	3.06E-05	3.01E-05	6.56E-05
1.05E-07	2.95E-05	2.93E-05	6.28E-05

TABLA III.19.A.- GRUPO A - Estudio variación  $NO$ ,  $T = 250^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $NO$			
$r_{NO}$ (mol/g)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
1.64E-06	3.19E-05	2.98E-05	6.21E-04
1.68E-06	3.04E-05	2.98E-05	6.21E-04
1.36E-06	2.73E-05	3.00E-05	6.21E-04
1.47E-06	2.43E-05	2.99E-05	6.21E-04
1.13E-06	2.17E-05	3.02E-05	6.21E-04
1.31E-06	1.84E-05	3.01E-05	6.21E-04
8.99E-07	1.50E-05	3.05E-05	6.23E-04
8.56E-07	1.15E-05	3.09E-05	6.30E-04
2.95E-07	8.15E-06	3.08E-05	6.21E-04
4.92E-07	4.52E-06	3.13E-05	6.32E-04
2.86E-07	<u>1.90E-06</u>	3.08E-05	6.21E-04

TABLA III.19.B. - GRUPO B - Estudio variación  $NH_3$ ,  $T = 250^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $NH_3$			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
1.63E-06	2.85E-05	2.82E-05	5.85E-04
2.18E-06	2.92E-05	2.69E-05	5.99E-04
2.41E-06	2.85E-05	2.34E-05	5.90E-04
2.55E-06	2.82E-05	2.02E-05	5.85E-04
2.44E-06	2.82E-05	1.75E-05	5.90E-04
2.57E-06	2.78E-05	1.44E-05	5.90E-04
1.58E-06	2.83E-05	1.26E-05	6.11E-04
1.20E-06	2.83E-05	1.01E-05	6.29E-04
1.41E-06	2.81E-05	6.61E-06	6.13E-04
1.26E-06	2.71E-05	3.55E-06	5.95E-04
1.02E-06	2.94E-05	7.91E-07	6.29E-04

TABLA III.19.C. - GRUPO C - Estudio variación  $O_2$ ,  $T = 250^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $O_2$			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$CO_2$ (mol/l)
2.28E-06	3.59E-05	3.21E-05	2.21E-03
2.04E-06	3.32E-05	3.10E-05	1.63E-03
2.13E-06	3.18E-05	2.99E-05	1.26E-03
1.91E-06	3.02E-05	2.89E-05	9.08E-04
1.70E-06	2.87E-05	2.83E-05	5.89E-04
1.50E-06	2.77E-05	2.70E-05	4.19E-04
1.95E-06	2.75E-05	2.67E-05	2.80E-04
1.54E-06	3.09E-05	3.02E-05	2.46E-04
1.52E-06	3.10E-05	3.02E-05	1.56E-04
1.68E-06	3.15E-05	3.00E-05	8.91E-05
1.57E-06	2.79E-05	2.70E-05	5.99E-05

TABLA III.20.A.- GRUPO A - Estudio variación NO, T = 275 °C

ESTUDIO VARIACION NO			
$t_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
3.88E-06	3.00E-05	2.67E-05	5.88E-04
3.75E-06	2.89E-05	2.73E-05	5.99E-04
3.53E-06	2.51E-05	2.69E-05	5.88E-04
2.85E-06	2.22E-05	2.69E-05	5.77E-04
2.24E-06	1.96E-05	2.73E-05	5.77E-04
2.32E-06	1.65E-05	2.74E-05	5.80E-04
1.12E-06	1.38E-05	2.71E-05	5.55E-04
1.81E-06	1.06E-05	2.87E-05	5.99E-04
1.02E-06	6.80E-06	2.72E-05	5.58E-04
9.52E-07	4.15E-06	2.94E-05	6.02E-04
2.91E-07	1.28E-06	2.89E-05	5.82E-04

TABLA III.20.B.- GRUPO B - Estudio variación O<sub>2</sub>, T = 275 °C

ESTUDIO VARIACION NH <sub>3</sub>			
$t_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
3.79E-06	2.54E-05	2.46E-05	5.41E-04
3.81E-06	2.57E-05	2.35E-05	5.48E-04
3.62E-06	2.55E-05	2.11E-05	5.52E-04
4.10E-06	2.52E-05	1.76E-05	5.39E-04
3.28E-06	2.64E-05	1.66E-05	5.81E-04
3.19E-06	2.53E-05	1.27E-05	5.35E-04
3.35E-06	2.55E-05	1.05E-05	5.68E-04
2.56E-06	2.53E-05	7.96E-06	5.52E-04
2.50E-06	2.73E-05	5.81E-06	6.14E-04
2.50E-06	2.64E-05	2.54E-06	5.70E-04
1.35E-06	2.60E-05	6.90E-06	5.52E-04

TABLA III.20.C. - GRUPO C - Estudio variación  $O_2$ ,  $T = 275^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $O_2$			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
4.82E-06	3.24E-05	2.85E-05	2.10E-03
4.63E-06	3.15E-05	2.85E-05	1.60E-03
3.87E-06	3.01E-05	2.85E-05	1.26E-03
4.16E-06	2.89E-05	2.71E-05	9.02E-04
3.89E-06	2.89E-05	2.73E-05	6.01E-04
3.93E-06	2.63E-05	2.40E-05	4.11E-04
3.96E-06	2.71E-05	2.53E-05	2.80E-04
3.29E-06	2.63E-05	2.56E-05	2.18E-04
3.25E-06	2.56E-05	2.48E-05	1.34E-04
3.01E-06	2.59E-05	2.52E-05	7.70E-05
2.56E-06	2.98E-05	2.93E-05	6.63E-05

TABLA III.21.A. - GRUPO A - Estudio variación  $NO$ ,  $T = 300^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $NO$			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
1.06E-05	3.51E-05	2.10E-05	5.63E-04
8.25E-06	3.23E-05	2.30E-05	5.74E-04
6.77E-06	2.84E-05	2.36E-05	5.64E-04
6.90E-06	2.47E-05	2.31E-05	5.53E-04
5.66E-06	2.22E-05	2.39E-05	5.53E-04
5.15E-06	1.82E-05	2.44E-05	5.55E-04
4.77E-06	1.49E-05	2.36E-05	5.32E-04
4.36E-06	1.18E-05	2.58E-05	5.74E-04
3.12E-06	7.91E-06	2.48E-05	5.35E-04
2.20E-06	4.34E-06	2.74E-05	5.77E-04
9.26E-07	1.57E-06	2.73E-05	5.58E-04

TABLA III.21.B - GRUPO B - Estudio variación  $\text{NH}_3$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$ 

ESTUDIO VARIACION $\text{NH}_3$			
$\tau_{\text{NO}}$ (mol/sg)	$C_{\text{NO}}$ (mol/l)	$C_{\text{NH}_3}$ (mol/l)	$C_{\text{O}_2}$ (mol/l)
6.11E-06	2.30E-05	2.26E-05	5.29E-04
6.43E-06	2.35E-05	2.15E-05	5.40E-04
6.35E-06	2.40E-05	1.93E-05	5.55E-04
6.30E-06	2.44E-05	1.70E-05	5.67E-04
6.68E-06	2.40E-05	1.34E-05	5.50E-04
7.08E-06	2.48E-05	1.07E-05	5.67E-04
6.00E-06	2.43E-05	8.66E-06	5.67E-04
5.33E-06	2.18E-05	7.00E-06	5.20E-04
5.24E-06	2.45E-05	3.55E-06	5.67E-04
2.84E-06	2.42E-05	2.18E-06	5.39E-04
1.07E-06	2.60E-05	6.85E-07	5.47E-04

TABLA III.21.C - GRUPO C - Estudio variación  $\text{O}_2$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$ 

ESTUDIO VARIACION $\text{O}_2$			
$\tau_{\text{NO}}$ (mol/sg)	$C_{\text{NO}}$ (mol/l)	$C_{\text{NH}_3}$ (mol/l)	$C_{\text{O}_2}$ (mol/l)
7.64E-06	2.48E-05	2.41E-05	1.92E-03
8.60E-06	2.49E-05	2.28E-05	1.44E-03
6.33E-06	2.46E-05	2.42E-05	1.14E-03
6.77E-06	2.52E-05	2.39E-05	8.56E-04
6.44E-06	2.48E-05	2.37E-05	5.60E-04
6.03E-06	2.42E-05	2.33E-05	4.09E-04
5.66E-06	2.41E-05	2.30E-05	2.66E-04
5.26E-06	2.68E-05	2.60E-05	2.33E-04
4.68E-06	2.47E-05	2.41E-05	1.35E-04
4.64E-06	2.54E-05	2.45E-05	7.82E-05
4.43E-06	2.76E-05	2.64E-05	6.27E-05

TABLA III.22.A.- GRUPO A - Estudio variación NO, T = 325°C

ESTUDIO VARIACION NO			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
1.00E-05	2.25E-05	2.09E-05	5.51E-04
9.00E-06	2.10E-05	2.16E-05	5.51E-04
7.64E-06	1.83E-05	2.26E-05	2.76E-04
7.60E-06	1.68E-05	2.34E-05	5.73E-04
6.78E-06	1.45E-05	2.32E-05	5.53E-04
6.69E-06	1.25E-05	2.41E-05	5.73E-04
5.38E-06	9.71E-06	2.41E-05	5.53E-04
4.79E-06	7.38E-06	2.52E-05	5.69E-04
2.96E-06	5.02E-06	2.56E-05	5.52E-04
2.16E-06	2.68E-06	2.70E-05	5.70E-04
8.94E-07	1.02E-06	2.71E-05	5.54E-04

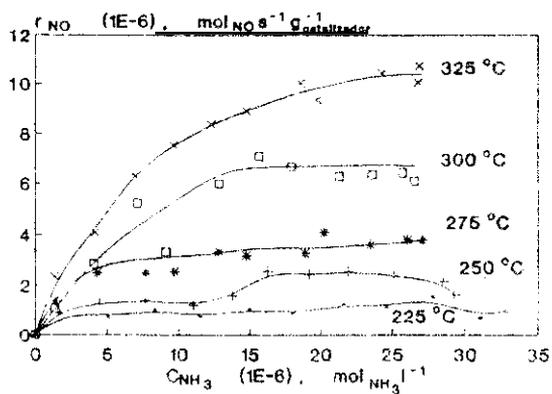
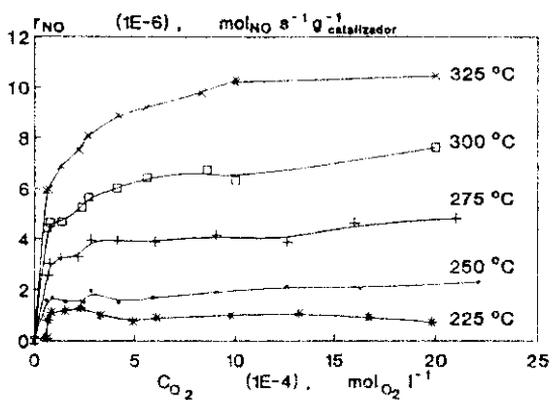
TABLA III.22.B.- GRUPO B - Estudio variación NH<sub>3</sub>, T = 325°C

ESTUDIO VARIACION NH <sub>3</sub>			
$r_{NO}$ (mol/sg)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
1.01E-05	2.20E-05	2.03E-5	5.34E-04
1.07E-05	2.30E-05	1.95E-05	5.64E-04
1.04E-05	2.34E-05	1.71E-05	5.70E-04
9.37E-06	2.17E-05	1.38E-05	5.26E-04
1.00E-05	2.35E-05	1.16E-05	5.70E-04
8.92E-06	2.21E-05	8.92E-06	5.34E-04
8.38E-06	2.23E-05	6.69E-06	5.42E-04
7.54E-06	2.31E-05	4.81E-06	5.48E-04
6.38E-06	2.36E-05	3.40E-06	5.42E-04
4.10E-06	2.50E-05	2.06E-06	5.49E-04
2.34E-06	2.55E-05	6.50E-07	5.19E-04

TABLA III.22.C.- GRUPO C Estudio variación  $O_2$ ,  $T = 325^\circ C$ 

ESTUDIO VARIACION $O_2$			
$v_{NO}$ (mol/g)	$C_{NO}$ (mol/l)	$C_{NH_3}$ (mol/l)	$C_{O_2}$ (mol/l)
1.05E-05	2.16E-05	2.04E-05	1.78E-03
1.03E-05	2.10E-05	2.08E-05	1.39E-03
1.02E-05	2.09E-05	2.09E-05	1.11E-03
9.81E-06	2.08E-05	2.11E-05	8.20E-04
9.20E-06	2.10E-05	2.15E-05	5.53E-04
8.91E-06	2.12E-05	2.17E-05	4.13E-04
8.09E-06	2.06E-05	2.12E-05	2.62E-04
7.54E-06	2.22E-05	2.30E-05	2.20E-04
6.91E-06	2.07E-05	2.16E-05	1.29E-04
5.98E-06	1.94E-05	2.06E-05	6.80E-05
5.94E-06	2.11E-05	2.20E-05	5.42E-05

En las Figuras III.23, III.24, y III.25 se han representado respectivamente, los valores de la velocidad media de reacción, expresada como velocidad de desaparición del NO, en función de la variación de las concentraciones de NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de reacción.

Figura III.23.- Variación de la  $[NH_3]$  con la  $r_{NO}$ .Figura III.24.- Variación de la  $[O_2]$  con la  $r_{NO}$ .

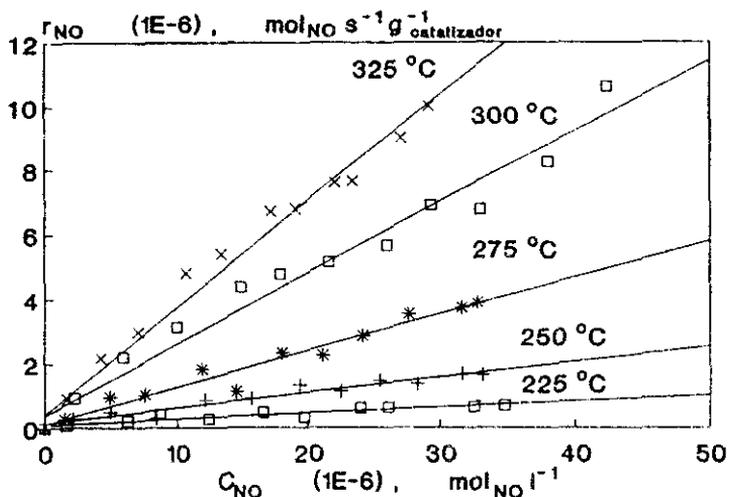


Figura III.25.- Variación de la  $[NO]$  con la  $r_{NO}$ .

Analizando estas gráficas se puede estudiar la influencia que cada uno de los reactantes ejerce en la velocidad de reacción. Así en la Figura III.25, se observa que la variación de la  $r_{NO}$  con la  $C_{NO}$  es lineal, obteniéndose rectas que pasan por el origen, lo cual es indicativo de la posibilidad de que la velocidad de reacción, sea de primer orden, con respecto al NO.

Sin embargo, tanto para el  $NH_3$ , como para el  $O_2$  el tipo de curvas que se obtienen al variar sus concentraciones, reflejan la influencia de fenómenos de adsorción para los mismos, lo cual lleva consigo la necesidad de plantear modelos cinéticos de tipo hiperbólico, donde se incluyen los parámetros de adsorción de estos reactantes.

### III.2.3.- MODELOS CINETICOS PROPUESTOS.

Teniendo en cuenta las consideraciones realizadas en el apartado anterior, se han postulado una serie de modelos cinéticos que tratan de describir el proceso de la Reducción catalítica Selectiva de NO con NH<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub> utilizando el catalizador seleccionado.

El primer modelo que se ha considerado, Modelo I, corresponde a un modelo de tipo potencial, con un orden total de reacción correspondiente a,  $n = \alpha + \beta + \gamma$ .

Los demás modelos presentan ecuaciones hiperbólicas, donde aparecen términos referentes a los fenómenos de adsorción de los distintos compuestos del proceso.

Los Modelos II, IV y VI están basados en modelos empíricos obtenidos en estudios cinéticos anteriores, en los que los datos experimentales se ajustaban correctamente a las ecuaciones propuestas, empleando para su estudio, catalizadores basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sin embargo, los modelos III y V están basados en modelos mecanísticos propuestos en la bibliografía.

\* El modelo III corresponde a un estudio cinético de la SCR de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> sobre catalizadores de platino propuesto por H.Meier y col. (74). Un examen de este modelo, muestra que los centros activos de adsorción para el oxígeno, son probablemente diferentes de los del amoníaco y del oxido nítrico, y estos autores proponen un modelo de adsorción para el O<sub>2</sub>, NO y NH<sub>3</sub> del tipo de Lagmuir-Hinshelwood.

\* El Modelo V corresponde a un mecanismo propuesto por Janssen y col. (75), donde los catalizadores empleados están basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este modelo se establece que el mecanismo de reacción del NO con el NH<sub>3</sub> tiene lugar a través de 2 centros activos que son oxidados por el oxígeno presente en el medio de reacción.

En estos centros oxidados se adsorbe el NH<sub>3</sub>, para dar lugar a distintas especies adsorbidas que reaccionan con el NO, según un mecanismo del tipo de Eley-Rideal, para formar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El H<sub>2</sub>O formado se desorbe, dejando reducidos los centros activos del vanadio. De esta forma, los centros reducidos pueden ser de nuevo reoxidados por el O<sub>2</sub>,

e iniciarse así de nuevo el ciclo de la adsorción-reacción-desorción.

Las distintas ecuaciones generales que se obtienen de los modelos cinéticos propuestos aparecen en la Tabla III.23.

TABLA III.23.- MODELOS CINETICOS PROPUESTOS.

MODELO	ECUACION
Modelo I	$r_{NO} = K C_{NO}^a C_{NH_3}^b C_{O_2}^c$
Modelo II	$r_{NO} = \frac{k K_{NO} K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NO} C_{NO}) (1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}$
Modelo III	$r_{NO} = \frac{k K_{NH_3} K_{NO} K_{O_2} C_{NH_3} C_{NO} C_{O_2}}{(1 + K_{NO} C_{NO} + K_{NH_3} C_{NH_3})^2 (1 + K_{O_2} C_{O_2})}$
Modelo IV	$r_{NO} = \frac{k C_{NO} C_{NH_3}^{1/2} C_{O_2}^{1/4}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})^2}$
Modelo V	$r_{NO} = \frac{K_{H_2O} k^2 C_{NH_3}^2 C_{O_2}^{1/2}}{(k C_{NH_3} + (4/9) C_{NO}^2 + k K_{NH_3} C_{NH_3}^2)^2}$
Modelo VI	$r_{NO} = \frac{k K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}$

### III.2.4. DISCRIMINACION DE MODELOS CINETICOS.

El método más utilizado para la elección de un determinado modelo cinético que se ajuste a los datos experimentales obtenidos debe pasar por el cálculo previo de parámetros cinéticos.

En el caso de reacciones simples las ideas fundamentales fueron dadas en la anterior década por Krittrell, Hofman y Froment (76), (77) y (78), aunque ciertamente sólo Froment y col. (78), avanzaron en la discriminación de parámetros.

Para reacciones múltiples el problema es incomparablemente más complejo, y el camino recorrido mucho más corto (79), (80), aunque quizás la solución consista en reducir el problema de una reacción múltiple a la suma de reacciones simples, opción por otro lado no siempre posible de llevar a cabo.

Teniendo en cuenta todo esto, el método de discriminación que se va a seguir está basado en uno anteriormente aplicado a problemas multirrespuesta por García-Ochoa y col. (81), y consiste en las siguientes etapas:

- 1.- *Experimentación*, según un diseño clásico, y propuesta de modelos a discriminar.
- 2.- *Cálculo de parámetros*, normalmente por técnica lineal, lo que obliga a linealizar las expresiones de los modelos cinéticos postulados.
- 3.- *Aplicación de Criterios Estadísticos*: significación del ajuste, F de Fisher, y significación de los parámetros,  $t_s$ ,  $t$  de Student.
- 4.- *Aplicación de Criterios Físicos*: variación de los parámetros con las condiciones experimentales de acuerdo a lo esperado, a lo deseado o a lo impuesto.

En este caso:

- a) *Valores positivos de todos los parámetros*, a todas las temperaturas.
- b) *Variación aceptable*, en sentido y magnitud de las constantes cinéticas y de adsorción, con la temperatura.

Dada la complejidad de las expresiones de velocidad expuestas en la Tabla III.23, para realizar el cálculo preliminar de los parámetros, se han linealizado dichas expresiones en función de las variables conocidas experimentalmente ( $C_{NO}$ ,  $C_{NH_3}$ ,  $C_{O_2}$ ), para poder así, efectuar el ajuste de los datos experimentales, la discriminación estadística entre los diferentes modelos, y la evaluación de las diferentes constantes.

Así por ejemplo, para el Modelo II, la expresión de la velocidad de la desaparición del NO viene dada por:

$$r_{NO} = \frac{k K_{NO} K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NO} C_{NO}) (1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad (10)$$

Pudiendo linealizarse de la siguiente forma :

$$\frac{1}{r_{NO}} = \frac{(1 + K_{NO} C_{NO}) (1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}{k K_{NO} K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}} \quad (11)$$

En esta expresión, si se mantienen constantes las concentraciones de  $NH_3$  y  $O_2$ , resultaría, reagrupando términos constantes, la siguiente expresión :

$$\frac{1}{r_{NO}} = \frac{(1 + K_{NO} C_{NO})}{K_{NO} C_{NO}} K_2 = \frac{K_2}{K_{NO}} \frac{1}{C_{NO}} + K_2 \frac{K_{NO} C_{NO}}{K_{NO} C_{NO}} = K_2 + K_2^I \frac{1}{C_{NO}} \quad (12)$$

cuya única variable a temperatura constante es la  $C_{NO}$ .

Así se obtiene, una ecuación lineal de la forma :

$$y = ax + b \quad (13)$$

De modo similar, si se mantienen constantes las concentraciones de NO y O<sub>2</sub>, quedando la C<sub>NH<sub>3</sub></sub> como única variable independiente, reagrupando términos constantes en la expresión [11], se obtiene:

$$\frac{1}{r_{NO}} = \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})}{K_{NH_3} C_{NH_3}} K_2^{II} = \frac{K_2^{II}}{K_{NH_3} C_{NH_3}} + K_2^{II} \frac{K_{NH_3} C_{NH_3}}{K_{NH_3} C_{NH_3}} = K_2^{II} + K_2^{III} \frac{1}{C_{NH_3}} \quad [14]$$

Y análogamente, al mantener constantes las concentraciones de NO y NH<sub>3</sub>, y quedando la C<sub>O<sub>2</sub></sub> como única variable independiente, se puede llegar a la expresión:

$$\frac{1}{r_{NO}} = \frac{(1 + K_{O_2} C_{O_2})}{K_{O_2} C_{O_2}} K_2^{IV} = \frac{K_2^{IV}}{K_{O_2} C_{O_2}} + K_2^{IV} \frac{K_{O_2} C_{O_2}}{K_{O_2} C_{O_2}} = K_2^{IV} + K_2^{V} \frac{1}{C_{O_2}} \quad [15]$$

De forma similar, se obtienen las ecuaciones linealizadas de los restantes modelos los cuales aparecen en las Tablas III.24, así como las expresiones respectivas de las distintas constantes que aparecen en las Tablas III.25 y siguientes.

Una vez linealizadas las ecuaciones, se someten a regresión múltiple lineal, mediante un programa en lenguaje Fortran IV, para calcular los parámetros de las mismas, a cada una de las temperaturas estudiadas y teniendo en cuenta que la planificación de experimentos se realizó en tres grupos reconocibles por los subíndices a, b y c, en los que se varió la concentración en la alimentación de NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente.

TABLA III.24.A.- Expresiones de las ecuaciones linealizadas de los Modelos I y II

MODELO CINÉTICO	ECUACION LINEALIZADA
<i>Modelo Ia</i>	$\text{Ln } r_{\text{NO}} = \text{Ln } K_1 + \alpha \text{ Ln } C_{\text{NO}}$
<i>Modelo Ib</i>	$\text{Ln } r_{\text{NO}} = \text{Ln } K_1^I + \beta \text{ Ln } C_{\text{NH}_3}$
<i>Modelo Ic</i>	$\text{Ln } r_{\text{NO}} = \text{Ln } K_1^{II} + \gamma \text{ Ln } C_{\text{O}_2}$
<i>Modelo IIa</i>	$\frac{1}{r_{\text{NO}}} = K_2 + K_2^I \frac{1}{C_{\text{NO}}}$
<i>Modelo IIb</i>	$\frac{1}{r_{\text{NO}}} = K_2^{II} + K_2^{III} \frac{1}{C_{\text{NH}_3}}$
<i>Modelo IIc</i>	$\frac{1}{r_{\text{NO}}} = K_2^{IV} + K_2^V \frac{1}{C_{\text{O}_2}}$

TABLA III.24.B.- Expresiones de las ecuaciones linealizadas de los Modelos III y IV.

MODELO CINÉTICO	ECUACION LINEALIZADA
<i>Modelo IIIa</i>	$\frac{r_{NO}}{r_{NO}^0} = K_3^{III} + K_3 C_{NO} + K_3^2 C_{NO}^2$
<i>Modelo IIIb</i>	$\frac{r_{NO}^{III}}{r_{NO}^0} = K_3^I + K_3^{III} C_{NH_3} + K_3^{IV} C_{NO}^2$
<i>Modelo IIIc</i>	$\frac{r_{O_2}}{r_{NO}^0} = K_3^{VII} + K_3^{VI} C_{O_2}$
<i>Modelo IVa</i>	$\frac{1}{r_{NO}} = K_4 \frac{1}{r_{NO}}$
<i>Modelo IVb</i>	$\frac{r_{NH_3}^{IV}}{r_{NO}^0} = K_4^I + K_4^{II} C_{NH_3} + K_4^{III} C_{NO}$
<i>Modelo IVc</i>	$\frac{r_{O_2}^{IV}}{r_{NO}^0} = K_4^{IV} + K_4^V C_{O_2}$

TABLA III 24.C.- Expresiones de las ecuaciones linealizadas de los Modelos V y VI.

MODELO CINETICO	ECUACION LINEALIZADA
<i>Modelo Va</i>	$\frac{1}{I_{NO}} = K_5 + K_5^I C_{NO}^2 + K_5^{II} C_{NO}^4$
<i>Modelo Vb</i>	$\frac{1}{I_{NO}} = K_5^{III} + K_5^{IV} \frac{1}{C_{NH_3}} + K_5^{VI} \frac{1}{C_{MH_3}^2} + K_5^{VIII} C_{NH}^2$
<i>Modelo Vc</i>	$\frac{1}{I_{NO}} = K_5^{VIII} \frac{1}{C_{O_2}^{1/2}}$
<i>Modelo VIa</i>	$\frac{1}{I_{NO}} = K_6 \frac{1}{C_{NO}}$
<i>Modelo VIb</i>	$\frac{1}{I_{NO}} = K_6^I + K_5^{II} \frac{1}{C_{NH_3}}$
<i>Modelo VIc</i>	$\frac{1}{I_{NO}} = K_6^{III} + K_6^{IV} \frac{1}{C_{O_2}}$

TABLA III.25.A.- Expresiones de las constantes de las ecuaciones linealizadas de los Modelos Cinéticos I, II y III.

MODELO	CONSTANTES DE LAS ECUACIONES LINEALIZADAS		
Modelo I	$K_1 = K C_{NH_3}^B C_{O_2}^C$	$K_1^I = K C_{NO}^A C_{O_2}^C$	$K_1^{II} = K C_{NO}^A C_{NH_3}^B$
Modelo II	$K_2 = \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2} C_{O_2}}$	$K_2^I = \frac{K_2}{K_{NO}}$	$K_2^{II} = \frac{(1 + K_{NO} C_{NO}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}{K K_{NO} C_{NO} K_{O_2} C_{O_2}}$
	$K_2^{III} = \frac{K_2^{II}}{K_{NH_3}}$	$K_2^{IV} = \frac{K_2^{IV}}{K_{O_2}}$	$K_2^{IV} = \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{NO} C_{NO})}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{NO} C_{NO}}$
Modelo III	$K_3 = \frac{2}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2} C_{O_2}} + \frac{2}{K K_{O_2} C_{O_2}} + \frac{2}{K K_{NH_3} C_{NH_3}} + \frac{2}{K}$		

TABLA III.25.B. Expresiones de las constantes de las ecuaciones linealizadas del Modelo III.

MODELO III	CONSTANTES DE LAS ECUACIONES LINEALIZADAS
$K_3^{IV} = \frac{K_{NH_3}}{K K_{NO} C_{NO} K_{O_2} C_{O_2}} + \frac{K_{NH_3}}{K K_{NO} C_{NO}}$	$K_3^I = \frac{K_{NO}}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2} C_{O_2}} - \frac{K_{NO}}{K K_{NH_3} C_{NH_3}}$
$K_3^{II} = \frac{1}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2} C_{O_2} K_{NO}} \cdot \frac{(2 + K_{NH_3})}{K K_{O_2} C_{O_2} K_{NO}} + \frac{1}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{NO}} + \frac{(2 - K_{NH_3} C_{NH_3})}{K K_{NO}}$	
$K_3^{III} = \frac{3}{K K_{NO} C_{NO} K_{O_2} C_{O_2}} + \frac{2}{K K_{O_2} C_{O_2}} + \frac{2}{K K_{NO} C_{NO}} + \frac{2}{K}$	$K_3^V = \frac{(2 + K_{NO} C_{NO})}{K K_{NH_3}}$
$K_3^{VI} = \frac{1}{K K_{NO} C_{NO} K_{NH_3} C_{NH_3}} + \frac{2}{K K_{NO} C_{NO}} + \frac{2}{K K_{NH_3} C_{NH_3}} + \frac{2}{K} + \frac{K_{NH_3} C_{NH_3}}{K K_{NO} C_{NO}} + \frac{K_{NO} C_{NO}}{K K_{NH_3} C_{NH_3}}$	

TABLA III.25. C.- Expresiones de las constantes de las ecuaciones linealizadas.

MODELO III	
	$K_1^{VII} = \frac{1}{K K_{NO} C_{NO} K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2}} + \frac{2}{K K_{NO} C_{NO} K_{O_2}} + \frac{2}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2}} + \frac{K_{NH_3} C_{NH_3}}{K K_{NO} C_{NO} K_{O_2}} + \frac{2}{K K_{O_2}} + \frac{K_{NO} C_{NO}}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2}}$
MODELO IV	$K_6 = \frac{K_{NH_3}^2 C_{NH_3}^{3/2} + 2 K_{NH_3} C_{NH_3}^{1/2}}{K C_{O_2}^{1/4}} + \frac{1}{K C_{NH_3}^{1/2} C_{O_2}^{1/4}} + \frac{K_{O_2} C_{O_2}^{3/4}}{K C_{NH_3}^{1/2}} + \frac{K_{O_2} K_{NH_3}^2 C_{O_2}^{3/4} C_{NH_3}^{3/2} + 2 K_{O_2} K_{NH_3} C_{O_2}^{3/4} C_{NH_3}^{1/2}}{K}$
	$K_4^I = \frac{1}{K C_{NO} C_{O_2}^{1/4}} + \frac{K_{O_2} C_{O_2}^{3/4}}{K C_{NO}}$
	$K_4^{II} = \frac{K_{NH_3}^2}{K C_{NO} C_{O_2}^{3/4}} + \frac{K_{O_2} C_{O_2}^{3/4} K_{NH_3}^2}{K C_{NO}}$
	$K_4 = \frac{K_{NH_3}^2 C_{NH_3}^{3/2} + 2 K_{NH_3} C_{NH_3}^{1/2}}{K C_{O_2}^{1/4}} + \frac{1}{K C_{NH_3}^{1/2} C_{O_2}^{1/4}} + \frac{K_{O_2} C_{O_2}^{3/4}}{K C_{NH_3}^{1/2}} + \frac{K_{O_2} K_{NH_3}^2 C_{O_2}^{3/4} C_{NH_3}^{3/2} + 2 K_{O_2} K_{NH_3} C_{O_2}^{3/4} C_{NH_3}^{1/2}}{K}$

TABLA III.25.D. - Expresiones de las constantes de las ecuaciones linealizadas  
 de los Modelos IV y V.

MODELO IV	$K_4^{III} = \frac{2 K_{NH_3}}{K C_{NO} C_{O_2}^{3/4}} + \frac{2 K_{O_2} C_{O_2}^{3/4} K_{NH_3}}{K C_{NO}}$	$K_4^{IV} = \frac{1}{K C_{NO} C_{NH_3}^{3/2}} + \frac{K_{NH_3}^2 C_{NH_3}^{3/2}}{K C_{NO}} + \frac{2 K_{NH_3} C_{NH_3}^{1/2}}{K C_{NO}}$
	$K_4^V = \frac{K_{O_2}}{K C_{NO} C_{NH_3}^{3/2}} + \frac{K_{NH_3}^2 C_{NH_3}^{3/2} K_{O_2}}{K C_{NO}} + \frac{2 K_{NH_3} C_{NH_3}^{1/2} K_{O_2}}{K C_{NO}}$	
MODELO V	$K_5 = \frac{1}{K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}} + \frac{2 K_{NH_3}}{K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}} + \frac{K_{NH_3}^2 C_{NH_3}^2}{K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}}$	$K_5^{II} = \frac{(4/9)^2}{K^2 K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2} C_{NH_3}^2}$
	$K_5^I = \frac{(8/9)}{K K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2} C_{NH_3}} + \frac{(8/9) K_{NH_3}}{K K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}}$	$K_5^{IV} = \frac{(8/9) C_{NO}^2}{K K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}}$

TABLA III.25.E.- Expresiones de las constantes de las ecuaciones linealizadas.

<p><b>MODELO V</b></p> $K_5^{VI} = \frac{(4/9)^2 C_{NO}^4}{K^2 K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}}$	$K_5^{III} = \frac{1}{K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}} + \frac{2 K_{NH_3}}{K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}} + \frac{(8/9) K_{NH_3} C_{NO}^2}{K K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}}$	$K_5^{VII} = \frac{K_{NH_3}^2}{K_{H_2O} C_{O_2}^{1/2}}$
$K_5^{VIII} = \frac{1}{K_{H_2O}} + \frac{(8/9) C_{NO}^2}{K K_{H_2O} C_{NH_3}} + \frac{2 K_{NH_3}}{K_{H_2O}} + \frac{(4/9)^2 C_{NO}^4}{K^2 K_{H_2O} C_{NH_3}^2} + \frac{(8/9) K_{NH_3} C_{NO}^2}{K K_{H_2O}} + \frac{K_{NH_3}^2 C_{NH_3}^2}{K_{H_2O}}$		
<p><b>MODELO VI</b></p>	$K_6 = \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}{K K_{NH_3} C_{NH_3} K_{O_2} C_{O_2}}$	$K_6^{IV} = \frac{K_6^{III}}{K_{O_2}}$
$K_6^{II} = \frac{K_6^I}{K_{NH_3}}$	$K_6^I = \frac{(1 + K_{O_2} C_{O_2})}{K C_{NO} K_{O_2} C_{O_2}}$	$K_6^{III} = \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})}{K K_{NH_3} C_{NH_3} C_{NO}}$

### III.2.4.1.- Aplicación de los Criterios Estadísticos.

Para realizar la discriminación de modelos, en primer lugar se aplicaron los criterios de ajuste del modelo y significación de cada parámetro cinético, medidos por la F de Fisher y la t de Student ( $t_s$ ) al 95% de confianza.

Los valores de referencia bibliográficos (82) de estos parámetros estadísticos se dan en la Tabla III.26, para las diferentes temperaturas y según el número de grados de libertad existentes,  $(N-K)$ , siendo N el número de experimentos realizados y K, el número de variables independientes del modelo.

Cada uno de éstos parámetros de referencia bibliográficos, marcan el valor mínimo, para que el modelo cinético propuesto pueda considerarse aceptable.

Es decir, para aquellos modelos que tengan valores de la F Fisher o de la  $t_{\text{student}}$ , iguales o mayores que los dados por los de referencia, se podrá decir que dicho modelo propuesto cumple los criterios estadísticos.

TABLA III.26.- Valores de referencia bibliográficos para la F Fisher y la  $t_{\text{student}}$ .

TEMPERATURA (°C)	N-K	F Fisher ref.	t, ref.
225	11	4.84	2.20
	10	4.96	2.23
250	10	4.96	2.23
	9	4.26	2.26
	8	4.01	2.31
275	10	4.96	2.23
	9	4.26	2.26
	8	4.01	2.31
300	10	4.96	2.23
	9	4.26	2.26
	8	4.01	2.31
325	10	4.96	2.23
	9	4.26	2.26
	8	4.01	2.31

En la Tabla III.27 se muestran los resultados obtenidos de la aplicación de los criterios estadísticos correspondientes al análisis de la F Fisher y  $t_{\text{student}}$ , de las regresiones múltiples lineales de cada uno de los modelos propuestos, a las cinco temperaturas en estudio y a los tres grupos de planificación experimental.

Se ha indicado con (+) cuando el valor calculado, de F Fisher ó t, es superior al valor de referencia; y con (-) cuando el valor calculado es menor al de referencia.

Es decir, por ejemplo, para el modelo I, el cual se subdivide en los Modelos Ia, Ib y Ic (correspondientes a los tres grupos de experimentación), se encuentra que para el Ia, la F Fisher presenta 5 signos (+), los cuales corresponden respectivamente a los valores de la F Fisher, obtenidos a partir de la regresión múltiple lineal para este modelo, a 225°C, 250°C, 275°C, 300°C y 325°C.

Del mismo modo, para la  $t_1$ , se obtienen también 5 signos (+), correspondientes análogamente al caso anterior, a los valores de este parámetro estadístico en la regresión múltiple lineal de dicho modelo a las 5 temperaturas de trabajo. Todo esto significa que ambos parámetros estadísticos, superan el valor dado de referencia bibliográfico.

Una vez realizada la comparación con los parámetros de referencia, se pasa a discriminar entre todos los modelos. Para ello, se adopta como criterio, desechar todos aquellos modelos que presenten más de 2 signos negativos en el conjunto de todos sus parámetros estadísticos, generalmente debidos a que más de dos parámetros, o un parámetro a varias temperaturas, no era aceptable, con una confianza del 95%.

Así, por ejemplo, el modelo IIIa presenta valores positivos de la F Fisher a todas las temperaturas, pero sin embargo la  $t_1$ , que corresponde a la significación del primer parámetro cinético del modelo, es negativa a todas las temperaturas y a pesar de que la  $t_2$ , correspondiente al segundo parámetro cinético del modelo, sólo presenta un signo negativo a 250°C; se puede considerar a este modelo IIIa, según el análisis estadístico como no aceptable. Puesto que no cumple el criterio preestablecido anteriormente, de tener solamente dos signos negativos en su haber, correspondientes a valores de la F Fisher o la  $t_1$  menores a los de referencia bibliográficos.

Como consecuencia de esta primera discriminación podrían ser desechados los modelos III, IV y V. Sin embargo, se van a seguir analizando todos los modelos con los siguientes criterios para asegurarse con mayor certeza si son ó no válidos. Por su parte los modelos I, II y VI, pueden considerarse aceptables según este criterio, ya que cumplen el análisis de los criterios estadísticos.

TABLA III.27.- Aplicación de los Criterios Estadísticos, F de Fisher y  $t$ , de cada parámetro a las 5 temperaturas.

MODELO	F Fisher	$t_1$	$t_2$	$t_3$	CALIFICACION
I a	+++++	+++++			ACEPTABLE
I b	-++++	-++++			ACEPTABLE
I c	-++++	-++++			ACEPTABLE
II a	+++++	+++++			ACEPTABLE
II b	-++++	-++++			ACEPTABLE
II c	-++++	-++++			NO ACEPTABLE
III a	+++++	-----	+-----		NO ACEPTABLE
III b	+++++	-++++	-----		NO ACEPTABLE
III c	+++++	+++++			NO ACEPTABLE
IV a	+++++	+++++			NO ACEPTABLE
IV b	+----	-----	-----		NO ACEPTABLE
IV c	-++++	-++++			ACEPTABLE
V a	-+----	-----	-----		NO ACEPTABLE
V b	-++++	-----	-----	-----	NO ACEPTABLE
V c	-++++	-++++			ACEPTABLE
VI a	+++++	+++++			ACEPTABLE
VI b	-++++	-++++			ACEPTABLE
VI c	+++++	+++++			ACEPTABLE

### III.2.4.2.- Aplicación de los Criterios Físicos.

En este punto se trata de analizar si los parámetros cinéticos obtenidos en las regresiones múltiples lineales, varían con las condiciones experimentales, según lo esperado, es decir según una tendencia que tenga un sentido físico aceptable.

A continuación, a los 6 modelos propuestos se les sometió a los siguientes criterios:

a) *Parámetros positivos.*- En una reacción catalítica, los valores de todas las constantes cinéticas han de ser positivos a todas las temperaturas, dado que valores negativos en las mismas carecen de sentido físico.

Por tanto, se han analizado los signos de las constantes de los modelos propuestos, adoptándose como criterio discriminadorio :

*Eliminar aquellos modelos cuyas constantes cinéticas no tengan valores positivos a todas las temperaturas.*

b) *Variación con la temperatura.*- El siguiente paso en la discriminación, es analizar cómo varían con la temperatura las constantes cinéticas,  $k$ , y las de adsorción ( $K_{NO}$ ,  $K_{NH_3}$ ,  $K_{O_2}$ ).

Al aumentar la temperatura, la constante cinética siempre debe aumentar, pues de no ser así, el valor de la energía de activación resultante sería negativo y no tendría ningún sentido físico; por otra parte las constantes de adsorción normalmente disminuyen al aumentar la temperatura.

De esta forma, se ha analizado la variación de las constantes cinéticas con la temperatura, adoptándose como criterio discriminadorio :

*Rechazar aquellos modelos en los que la  $K$  cinética no aumente con la temperatura, pues el valor de la  $E_a$  debe ser siempre  $> 0$ .*

A partir de las ecuaciones linealizadas de todos los modelos propuestos y de las expresiones de cada una de las constantes que aparecen en las mismas, se han obtenido, mediante regresiones múltiples lineales, los valores de  $K$  cinética,  $K_{NO}$ ,  $K_{NH_3}$ , y  $K_{O_2}$ , que se muestran en las Tablas III.28.A, B y C, para todos los modelos planteados.

En ellas se han tabulado de forma resumida los valores de todas las constantes cinéticas para los 6 modelos en estudio.

De acuerdo con el primero de estos criterios, signo positivo de las constantes cinéticas y de adsorción :

\* Los Modelos III, IV y V presentan valores negativos de algunas de sus constantes; mientras que todas las constantes cinéticas de los restantes modelos : I, II y VI resultaron positivas a todas las temperaturas.

Al aplicar el segundo de los criterios, variación de los parámetros con la temperatura, los modelos que presentan una variación aceptable de todas las constantes con la misma, son los modelos II y VI.

El Modelo I, que corresponde a un modelo de tipo potencial, presenta también una variación aceptable del aumento de la constante cinética con la temperatura; sin embargo, los valores de los semiórdenes de reacción, correspondientes a cada uno de los exponentes de las tres concentraciones de reactantes en el modelo,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , presentan una cierta tendencia con la temperatura.

Se puede llegar a considerar que los valores de  $\alpha$  y  $\gamma$ , correspondientes a los semiórdenes del NO y O<sub>2</sub>, apenas varían y son casi constantes con la temperatura, pero sin embargo el valor de  $\beta$ , correspondiente al exponente del NH<sub>3</sub>, aumenta claramente al aumentar la temperatura, lo cual no tiene ningún sentido físico, ya que éstos parámetros son totalmente independientes y deben permanecer constantes con la misma.

Como consecuencia de esto, se puede considerar que un modelo de tipo potencial no es válido para explicar los resultados experimentales obtenidos, ya que en su

formulación, no se encuentra ningún término correspondiente a los fenómenos de adsorción, que tanta importancia adquieren en reacciones como la estudiada, donde el mecanismo de reacción de los reactantes, generalmente pasa por una etapa previa de adsorción, y es en este punto donde según el Modelo I, el  $\text{NH}_3$  parece jugar un papel muy importante

Por tanto, aunque este modelo sea aceptable desde el punto de vista estadístico y a pesar de que su constante cinética aumenta al aumentar la temperatura, no tiene un significado físico aceptable al encontrar que los semiórdenes de reacción varían con la temperatura.

Teniendo en cuenta el resultado de la aplicación de todos estos criterios, los Modelos III, IV, y V pueden ser desechados al no superar satisfactoriamente ni el análisis de los criterios estadísticos ni el de los físicos.

Por tanto, solamente los Modelos II y VI pasan aceptablemente tanto los criterios estadísticos como los criterios físicos.

TABLA III.28.A.- Resultados de la Regresión Múltiple Lineal.

TEMPERATURA (°C)	K	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
225	0.01648	0.74277	0.07670	0.14342
250	0.03201	0.67248	0.24376	0.09647
275	0.47294	0.78209	0.27520	0.14594
300	3.99005	0.70788	0.46346	0.17288
325	6.83149	0.74815	0.42611	0.17587

MODELO I

TEMPERATURA (°C)	K	$K_{NO}$	$K_{NH3}$	$K_{O2}$
225	1.75E-6	5.019E4	6.573E6	2.310E4
250	2.52E-6	5.100E4	1.304E6	2.350E4
275	7.73E-6	5.210E4	8.580E5	2.306E4
300	1.53E-5	5.908E4	4.200E5	2.390E4
325	2.00E-5	6.603E4	3.915E5	2.349E4

MODELO II

TEMPERATURA (°C)	K	$K_{NO}$	$K_{NH3}$	$K_{O2}$
225	49.775	-23.22E3	-6748.99	5.55E-2
250	7.33E-5	-7.66E-2	-1.39E-2	-1605.13
275	-9.423	-1156.46	554.94	-1793.10
300	24.094	-673.44	635.37	-1762.30
325	-75.803	1.95E-4	1130.98	-1926.51

MODELO III

TABLA III. 28.B.- Resultados de la Regresión Múltiple Lineal.

TEMPERATURA (°C)	K	K <sub>NID</sub>	K <sub>O<sub>2</sub></sub>
225	-13.461	25.347E3	-1330.473
250	192.58	15.674E3	-44317.10
275	245.90	67.789E3	216.7909
300	484.55	87.424E2	-59.3733
325	752.31	17.826E3	97.9363

MODELO IV

TEMPERATURA (°C)	K	K <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	K <sub>NID</sub>
225	-6.23E-11	1.01E-12	-0.4999
250	-1.68E-10	3.29E-14	-0.5342
275	-2.317E-10	-1.85E-13	-0.5012
300	-2.318E-10	-4.83E-13	-0.5000
325	-4.48E-10	-6.56E-13	-0.4678

MODELO V

TEMPERATURA (°C)	K	K <sub>NID</sub>	K <sub>O<sub>2</sub></sub>
225	0.0289	0.6873E7	0.5310E5
250	0.0874	0.1534E7	0.3350E5
275	0.2546	0.8760E6	0.2106E5
300	0.4476	0.4020E6	0.1390E5
325	0.6581	0.3519E6	0.1049E5

MODELO VI

En la Tabla III.29. se han tabulado los valores de los parámetros de temperatura de los modelos seleccionados, obtenidos al aplicarles el ajuste a ecuaciones del tipo Arrhenius, para la constante de velocidad, y del tipo Van't Hoff para las de adsorción:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a/R}{T}\right) \quad [16]$$

$$k_d = k_{oi} \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_d/R}{T}\right) \quad [17]$$

En dicha tabla también aparecen los parámetros estadísticos correspondientes al ajuste lineal de estas ecuaciones : F Fisher,  $t_c$  y el coeficiente de correlación :  $r^2$ .

De acuerdo a estos resultados, se observa desde el punto de vista estadístico, que aunque ambos modelos superan el valor dado de referencia de la F de Fisher, el Modelo II tiene valores menores que el Modelo VI.

Por otra parte, los valores de la  $t_c$  correspondientes a la  $k$  y  $K_{NG}$ , en el Modelo II son menores a los de referencia, mientras que en el Modelo VI todas la  $t_c$  correspondientes a todos los parámetros cinéticos, superan siempre el valor de referencia.

Todo esto, unido a que los coeficientes de correlación para el Modelo II son siempre menores que los del Modelo VI, nos lleva a seleccionar al Modelo VI, con el modelo matemático que mejor reproduce los resultados experimentales obtenidos.

TABLA III.29 - Aplicación de los criterios físicos : Ajuste a ecuaciones tipo Arrhenius y Van't Hoff. Valores tabulados de F Fisher= 2.92 y  $t_1=2.04$ .

MODELO	PARAMETRO	$k_0$ ó $k_{01}$	$E_a/R$ ó $\Delta_r H_f/R$	$r^2$	F FISHER	$t_1$
II	k	2.79E-7	3.11E3	0.5723	62.7539	0.569
	$K_{NO}$	3.15E13	1.28E4	0.6018	92.7759	0.486
	$K_{NH3}$	8.89E-2	-8.81E3	0.8583	514.82	3.390
	$K_{O2}$	3.85	-4.92E3	0.8598	645.92	3.847
VI	k	2.12E6	9.00E3	0.9976	894.26	2.855
	$K_{NH3}$	4.76E-2	-9.14E3	0.8877	688.03	3.462
	$K_{O2}$	3.60	-4.95E3	0.8607	439.58	3.442

### III.2.4.3.- Optimización de los valores de los parámetros cinéticos.

Después de realizar la discriminación de Modelos propuestos se han optimado todos los parámetros que aparecen en la ecuación del modelo seleccionado, ajustándolos a expresiones del tipo siguiente :

$$k = \exp(\ln k_0 - \frac{E_0/R}{T}) \quad [18]$$

Con este tratamiento, cada parámetro presente en la ecuación del Modelo VI, se desdobra en dos, del tipo  $k_0$  y  $E_0/R$  ó  $\Delta H^\circ/R$ , transformándose en la siguiente expresión:

$$r_{NO} = \frac{(K_0 \cdot \exp \frac{E_0/R}{T}) (K_{NH_3} \cdot \exp \frac{\Delta H_{NH_3}^\circ/R}{T}) (K_{O_2} \cdot \exp \frac{\Delta H_{O_2}^\circ/R}{T}) C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + (K_{NH_3} \cdot \exp \frac{\Delta H_{NH_3}^\circ/R}{T}) C_{NH_3}) (1 + (K_{O_2} \cdot \exp \frac{\Delta H_{O_2}^\circ/R}{T}) C_{O_2})} \quad [19]$$

#### III.2.4.3.1.- Regresión Múltiple No Lineal. Método de Marquardt.

La optimización de los parámetros de la ecuación propuesta se realizó mediante una Regresión Múltiple No Lineal, con un programa en lenguaje Fortran IV, empleando el algoritmo de Marquardt (83), el cual ajusta al mismo tiempo, todos los parámetros a todas las temperaturas, partiendo de los resultados obtenidos en la regresión múltiple lineal. Este método proporciona la siguiente información :

- el valor óptimo de todos los parámetros.
- el intervalo de validez de todos los parámetros con un 95% de confianza.
- la mínima suma de residuos al cuadrado : SRC.

Los resultados correspondientes a la Regresión Múltiple No Lineal (con el algoritmo de Marquardt) del Modelo VI, aparecen en la Tabla III.30.

Como puede apreciarse, el Modelo elegido presenta una región de confianza bastante estrecha, para los valores óptimos de todos los parámetros cinéticos y además el valor de la suma de residuos al cuadrado es muy pequeña, del orden de  $10^{10}$ , lo que confirma la bondad del ajuste de los datos experimentales obtenidos al Modelo elegido.

TABLA III.30.- Valores óptimos e intervalos de confianza (95%) de los Parámetros del Modelo VI.

PARAMETRO	VALOR OPTIMO	VALOR MAXIMO	VALOR MINIMO
$\ln k_0$	14.2834	15.2945	13.7867
$E_p/R$	8838.50	9243.37	7969.56
$\ln K_{NH_3}$	1.9830	2.2820	1.0377
$\Delta H_{NH_3}^\circ/R$	-6311	-5992	-6871
$\ln K_{O_2}$	4.027	5.637	3.8313
$\Delta H_{O_2}^\circ/R$	-3363	-3148	-3873
		SRC	0.401923E-10

### III.2.4.3.2.- Validez del Modelo seleccionado.

Con el fin de visualizar gráficamente el grado de ajuste obtenido, se han comparado los datos de velocidad de desaparición del NO medidos experimentalmente, con los calculados mediante la expresión cinética del Modelo VI.

El resultado de dicha comparación se muestra en las Figuras III.26, 27, 28, 29 y 30, para cada una de las temperaturas de reacción utilizadas.

En ellas puede apreciarse que el modelo seleccionado se ajusta con gran precisión a los resultados obtenidos en cada uno de los grupos de planificación experimental, especialmente a temperaturas altas.

Por otro lado, también se han representado tanto el ajuste de las constantes cinéticas a la ecuación de Arrhenius, así como de las constantes de adsorción, a la ecuación de Van't Hoff, en las Figuras III.31 y 32, en las cuáles, se confirma el alto grado de validez obtenido estadísticamente.

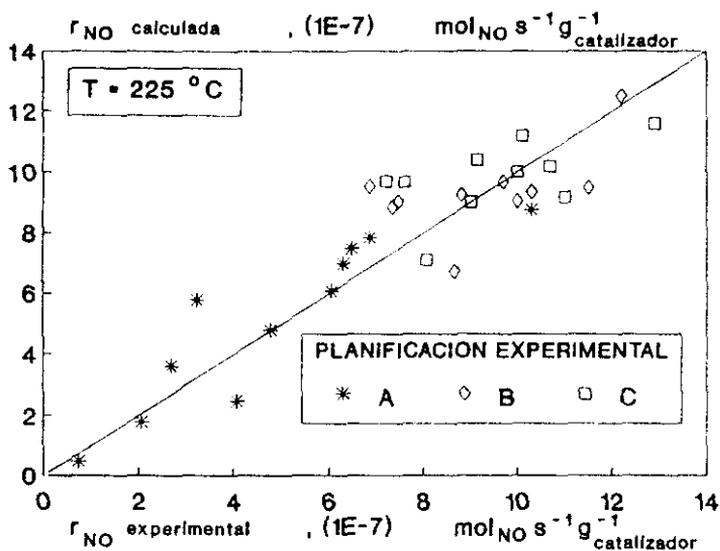


Figura III.26.- Comparación de la  $r_{NO}$  medida con la calculada con el Modelo VI a 225°C.

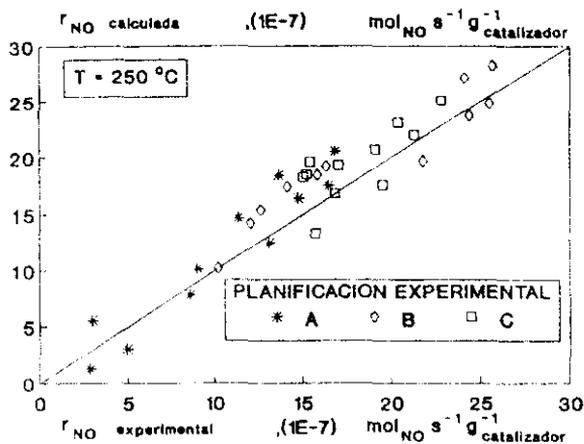


Figura III.27.- Comparación de la  $r_{NO}$  medida con la calculada con el Modelo VI a  $250^\circ\text{C}$ .

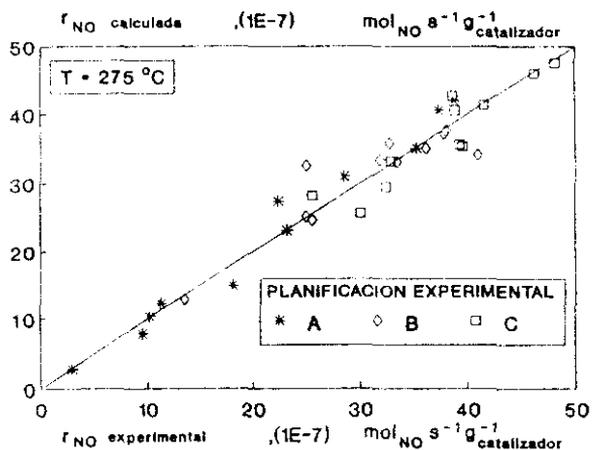


Figura III.28.- Comparación de la  $r_{NO}$  medida con la calculada con el Modelo VI a  $275^\circ\text{C}$ .

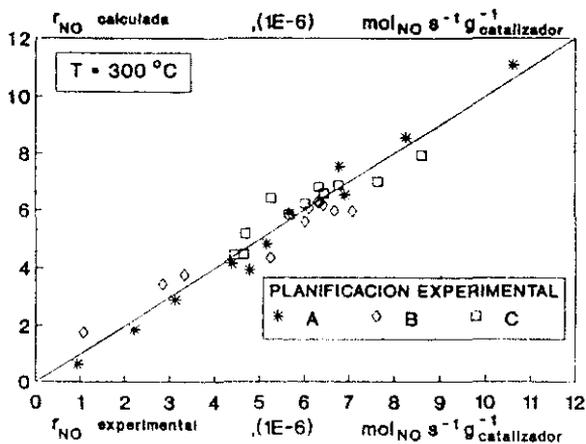


Figura III.29.- Comparación de la  $r_{NO}$  medida con la calculada con el Modelo VI a  $300^\circ\text{C}$ .

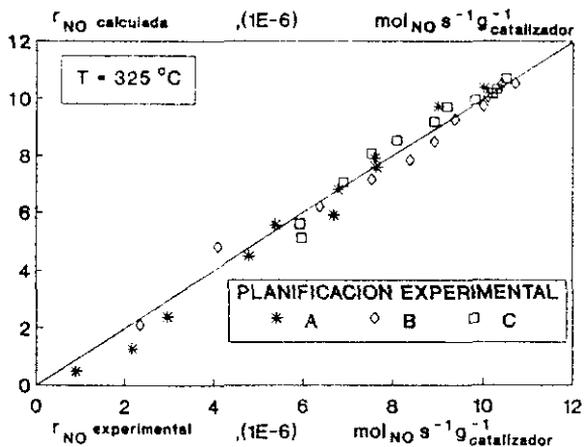


Figura III.30.- Comparación de la  $r_{NO}$  medida con la calculada con el Modelo VI a  $325^\circ\text{C}$ .

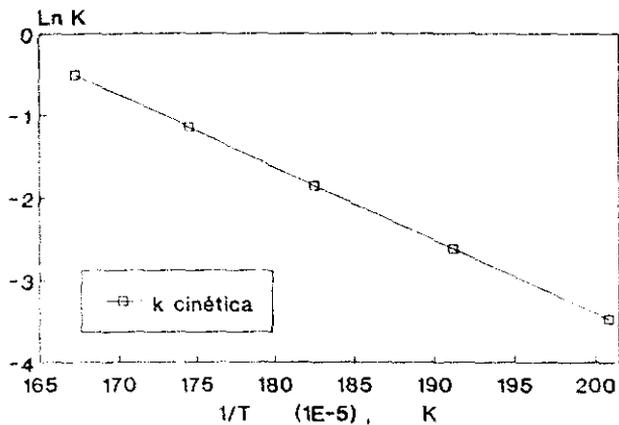


Figura III.31.- Ajuste de la constante cinética a la ecuación de Arrhenius.

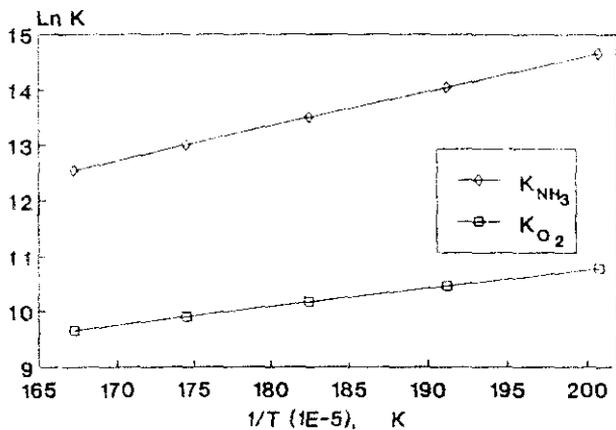


Figura III.32.- Ajuste de las constantes de adsorción a la ecuación de Van't Hoff.

Como conclusión, se puede establecer que después del estudio de la discriminación de los modelos cinéticos propuestos, la ecuación que mejor reproduce los resultados experimentales obtenidos en la Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH<sub>3</sub> es la siguiente :

$$r_{NO} = \frac{k K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})(1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad [20]$$

siendo los valores óptimos de los parámetros, de cada una de las constantes, con un 95 % de confianza, los siguientes :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 1.59 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{8838.5}{T}\right) \quad [21]$$

$$E_a = 73.05 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$K_{NH_3} = K_{NH_3,0} \exp\left(-\frac{\Delta_s H_{NH_3}}{RT}\right) = 7.26 \exp\left(\frac{6311}{T}\right) \quad [22]$$

$$\Delta_s H_{NH_3} = -52.47 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$K_{O_2} = K_{O_2,0} \exp\left(-\frac{\Delta_s H_{O_2}}{RT}\right) = 56.09 \exp\left(\frac{3363}{T}\right) \quad [23]$$

$$\Delta_s H_{O_2} = -27.96 \text{ KJmol}^{-1}$$

El valor de la E<sub>a</sub> determinado está de acuerdo con el valor dado por Inomata y col.,(84) para este tipo de catalizadores.

Las unidades de las constantes cinéticas vienen dadas por :

$$[K_{\text{adsorción}}] = \frac{L}{S \cdot g_{\text{catalizador}}} \quad [24]$$

$$[K_{\text{NH}_3}] = \frac{L}{\text{mol}_{\text{NH}_3}} \quad [25]$$

$$[K_{\text{O}_2}] = \frac{L}{\text{mol}_{\text{O}_2}} \quad [26]$$

El Modelo cinético seleccionado está en concordancia con un mecanismo que en líneas generales puede describirse considerando inicialmente al catalizador en la forma oxidada. En estas circunstancias el amoníaco se adsorbe sobre los iones  $V=O$  superficiales, y el NO reacciona desde la fase gas, según un mecanismo de Eley-Rideal, con el  $\text{NH}_3$  adsorbido.

Al desorberse el  $\text{N}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  de la superficie del catalizador, éste queda parcialmente reducido. La reoxidación del mismo, para regenerar los centros activos precisa de átomos de oxígeno adsorbidos previamente en la superficie del catalizador.

### **III.3. INFLUENCIA DE LA FORMA FISICA DEL CATALIZADOR**

#### **III.3.1.- DESCRIPCION DE LOS CATALIZADORES.**

El desarrollo de un catalizador para la eliminación de los óxidos de nitrógeno emitidos por las plantas de combustión que utilizan carbón como combustible, debe pasar por su diseño en la forma adecuada que permita el tratamiento de elevados volúmenes de gas (caudales del orden del millón de  $\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ), con partículas en suspensión (cenizas).

Para llevar a cabo este tipo de tratamientos de depuración la solución más adecuada es la utilización de catalizadores de flujo paralelo, es decir en forma de tubos, placas o monolitos.

Una vez que se ha seleccionado el catalizador y conocido su comportamiento en ausencia de limitaciones difusionales, es necesario analizar el efecto que la forma física ejerce sobre la actividad catalítica de los mismos, con el fin de estudiar su comportamiento en las condiciones reales de operación a nivel industrial.

Para ello, según el procedimiento descrito en el apartado del catalizador seleccionado, del capítulo III.1, se prepararon una serie de catalizadores con la misma composición, variando la forma física :

\* *Catalizadores en forma de extruido cilíndrico, "E"*, la pasta precursora del catalizador, con la composición seleccionada, se extruyó utilizando una hilera con agujeros cilíndricos de 2.2 mm de diámetro. Después del tratamiento térmico se obtuvo el catalizador cilíndrico denominado "E", cuyas dimensiones medias fueron de 2 mm de diámetro y 5 mm de longitud, lo que supone un diámetro equivalente de 3.11 mm.

A continuación, se cambió la hilera y se extruyeron, con la misma pasta precursora, monolitos que se secaron y trataron térmicamente, según se indicó en el apartado de preparación de catalizadores del Capítulo II.

\* A partir del material extruido en forma monolítica se prepararon los siguientes catalizadores:

\* *Catalizador en forma de partículas, "T"*.- Se rompió la estructura monolítica formada y se molturó entre 0.84 y 1.410 mm, obteniéndose partículas de diámetro medio de 1.12 mm, las cuáles son del mismo orden de magnitud que el espesor de la pared de la estructura monolítica.

\* *Catalizador en forma monolítica, "M"*.- Se obtuvieron estructuras monolíticas de 21 canales cuadrados cuyas dimensiones son :

Lado de una celda = 2.7 mm

Espesor de la pared = 0.85 mm

Superficie geométrica =  $(\Delta P) \approx 8.57 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$

Densidad media del monolito =  $0.64 \text{ g cm}^{-3}$

### III.3.1.1.- Actividad Catalítica.

Se ha estudiado la actividad catalítica de estos tres catalizadores en función de la temperatura, en las condiciones de operación que podemos denominar de "referencia " de este trabajo, y las cuales aparecen en la Tabla III.1.

Los ensayos de actividad catalítica para los catalizadores de esta serie, se han llevado a cabo en el equipo descrito en el Capítulo II como sistema experimental para reactores que operan en régimen integral.

El análisis de estos datos permite comprobar la influencia que la forma física del catalizador ejerce sobre sus propiedades catalíticas. En la Figura III.33 se han representado los resultados de la conversión de NO (en % molar) y de la  $[NH_3]$  de salida, en función de la temperatura de reacción.

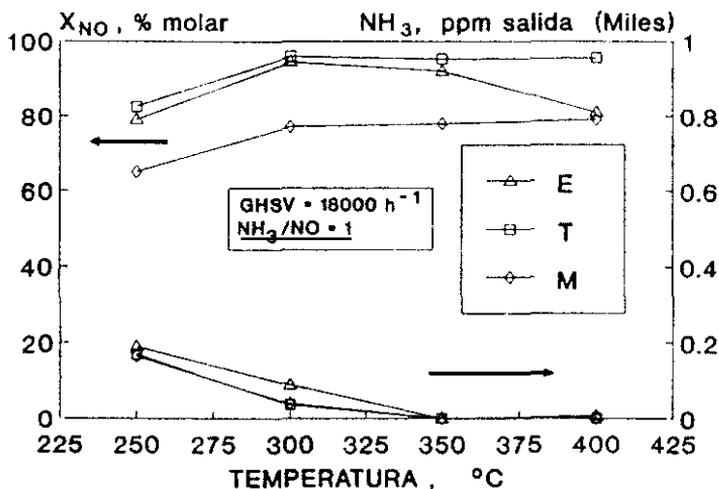


Figura III.33.- Influencia de la forma física sobre el comportamiento del catalizador seleccionado en la SCR de NO. E = cilindro, T = Tamizado, M = Monolito.

El comportamiento de estos tres catalizadores, en la reacción de reducción de NO con  $NH_3$ , al aumentar la temperatura de operación de 250°C a 300°C es cualitativamente semejante, apreciándose un aumento progresivo de la actividad en dicho intervalo.

En el intervalo de temperaturas entre 300°C y 400°C, tanto para el catalizador con forma monolítica "M", como con el de partículas "T", se obtienen valores de la conversión de NO prácticamente constantes.

Sin embargo, a partir de 300°C el catalizador cilíndrico experimenta una disminución de su actividad catalítica a medida que aumenta la temperatura de reacción, descenso que se hace más acusado a partir de los 350°C.

Este descenso de la actividad catalítica al aumentar la temperatura por encima de los 350°C, en los catalizadores cilíndricos, parece deberse a la existencia de una reacción química secundaria, la oxidación del amoníaco por el O<sub>2</sub> presente en el medio; la cuál compete con la reacción principal del proceso, provocando por tanto una disminución en la reducción del óxido nítrico.

El hecho de que este efecto no se aprecie ni en los catalizadores con forma monolítica ni en los de forma de partículas tamizadas, parece indicar que se debe a fenómenos relacionados con el tamaño de partícula catalítica, como pueden ser los derivados de la transferencia de materia y de calor.

Desde el punto de vista cuantitativo, los valores de conversión obtenidos con el catalizador en forma de monolito fueron inferiores que los obtenidos con las otras formas físicas, siendo el catalizador "T", el que presentó los valores de actividad más elevados en todo el intervalo de temperaturas de trabajo.

Estos resultados reflejan claramente la existencia de limitaciones por problemas difusionales, o por efectos derivados del modelo de flujo que presentan los gases reaccionantes al pasar a través del lecho catalítico, tanto desde el punto de vista fluidodinámico como del grado de mezcla de los mismos.

En efecto, para el caso de los catalizadores con forma de extruido cilíndrico, E, y de partículas tamizadas de diámetro medio de 1.12 mm, T, el modelo de flujo que presentan los gases a su través está próximo al de *FLUJO PISTON* (85), y por tanto,

puede considerarse que todos los elementos del fluido se mueven con una velocidad uniforme a lo largo de corrientes paralelas (86) y el único mecanismo de transporte que hay que tener en cuenta es el propio movimiento de este flujo perfectamente ordenado (87).

Por otro lado, en reactores con catalizadores de estructura monolítica el flujo del fluido que pasa a su través es laminar, con un perfil de velocidades, a través de los canales, desarrollado (88). Por tanto, la principal característica de este modelo de flujo es la presencia de una distribución parabólica de velocidades, presentando el reactor perfiles totalmente desarrollados tanto de temperatura como de concentración (87).

Dado que en el caso de catalizadores de forma monolítica se trabaja con un *Reactor de flujo laminar (LFR)*, mientras que para el resto de las formas físicas estudiadas se trabaja con un *Reactor de Flujo Pistón (PFR)*, las diferencias existentes entre los mismos podrían deberse a fenómenos derivados de este hecho.

Fenómenos que pasaran a estudiarse a continuación junto con los relacionados con la transferencia de materia.

### III.3.2.- REACTOR DE FLUJO PISTON.

A partir de la ecuación cinética obtenida con el catalizador seleccionado en el reactor de flujo pistón que opera en régimen diferencial, se van a estudiar y analizar las distintas desviaciones que tienen lugar en el reactor integral según la forma física que presenta el catalizador.

El reactor tubular de flujo pistón utilizado opera en este caso en régimen integral puesto que los valores de las conversiones de NO son elevadas,  $X_{NO} > 10\%$

La expresión de la ecuación cinética que reproduce el comportamiento del catalizador en régimen diferencial, viene dada por :

$$r_{NO} = \frac{k K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})} \quad [20]$$

la cuál fue obtenida en ausencia de limitaciones por fenómenos de transferencia de materia, siendo por tanto, la reacción química la única etapa controlante del proceso.

A partir de la expresión del reactor de flujo pistón para reactores que operan en régimen integral, y haciendo el balance para el NO, debe cumplirse:

$$\frac{W}{F_{NO_0}} = \int_0^{X_{NO}} \frac{1}{r_{NO}} dX_{NO} = \int_0^{X_{NO}} \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}{k' K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}} dX_{NO} \approx [27]$$

Reagrupando términos, después de sustituir la expresión cinética de la velocidad de reacción en la ecuación anterior, resulta:

$$= \frac{1}{k' K_{NH_3} K_{O_2}} \int_0^{X_{NO}} \frac{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}{C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}} dX_{NO} = \frac{I}{K} \quad [28]$$

Sustituyendo las concentraciones de  $C_{NO}$ ,  $C_{NH_3}$  y  $C_{O_2}$ , en función de la conversión molar de NO en la expresión anterior, se resuelve analíticamente la integral propuesta.

Para ello se ha considerado que :

$$C_{NH_3} = C_{NO_0}$$

$$C_{O_2} = C_{O_2_0}$$

debido a que como la  $[O_2]$  en la mezcla gaseosa es muy elevada, ( un 3% en volumen comparada con las 1000 ppm de NO); la concentración de este gas a la salida del reactor apenas varía con la conversión de óxido nítrico.

A partir de los datos experimentales obtenidos en el reactor integral para cada uno de los catalizadores estudiados, se han calculado los valores numéricos de la integral I de la expresión [28], y se han representado frente a los correspondientes tiempos espaciales ( $W/F_{NO_0}$ ).

Para analizar los resultados, se puede considerar que si los datos se distribuyen sobre una línea recta que pasa por el origen, la ecuación cinética ensayada se ajusta a los resultados experimentales obtenidos; y la pendiente de esta recta será igual a la inversa de K, siendo  $K = k' K_{NH_3} K_{O_2}$ , donde  $k'$  es la constante cinética de velocidad del proceso en régimen integral.

Se realizó este estudio con los catalizadores T y E, analizándose las distintas desviaciones que presentan con respecto a la ecuación cinética obtenida en régimen diferencial.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron a 300°C y 350°C, manteniéndose constante la composición de los gases reactantes en:

$$[NO] = 1000 \text{ ppm}$$

$$[NH_3] = 1000 \text{ ppm}$$

$$[O_2] = 3 \text{ \%}$$

En las Tablas III.31 y III.32 se describen las condiciones de operación para los ensayos realizados junto con los resultados de  $X_{NO}$  a 300°C y 350°C obtenidos con los catalizadores T y E respectivamente.

TABLA III.31.- Condiciones de operación de los experimentos realizados con el Catalizador "T", de partículas de diámetro medio de 1.12 mm.

EXPTO	W/F <sub>NO</sub> (gsmol <sub>NO</sub> <sup>-1</sup> )	TEMPERATURA (°C)		V <sub>L</sub> C.N., (cms <sup>-1</sup> )
		X <sub>NO</sub> (300°C)	X <sub>NO</sub> (350°C)	
1	2.85E5	61.5	72.3	134.84
2	5.81E5	72.0	78.5	134.84
3	9.03E5	86.7	88.0	92.25
4	9.84E5	87.4	90.9	92.25
5	9.93E5	86.9	93.5	92.61
6	1.03E6	87.2	94.0	92.25
7	1.39E6	89.1	96.4	92.61

TABLA III.32.- Condiciones de operación de los experimentos realizados con el Catalizador cilíndrico "E", de diámetro medio de 2 mm.

EXPTO	W/F <sub>NO</sub> (gsmol <sub>NO</sub> <sup>-1</sup> )	TEMPERATURA (°C)		V <sub>L</sub> C.N. (cms <sup>-1</sup> )
		X <sub>NO</sub> 300°C	X <sub>NO</sub> 350°C	
A	2.01E6	94.5	87.3	63.29
B	9.84E5	92.3	90.4	158.11
C	1.35E6	90.1	88	111.81
D	2.54E6	94.4	89.3	63.29
E	2.59E6	92.5	75.8	63.29
F	2.70E6	94.2	86.6	63.29

En la Figura III.34 se han representado los valores resultantes de cada integral, I, según la expresión [28], en función de su correspondiente  $W/F_{NO_0}$  para los ensayos realizados con el Catalizador T.

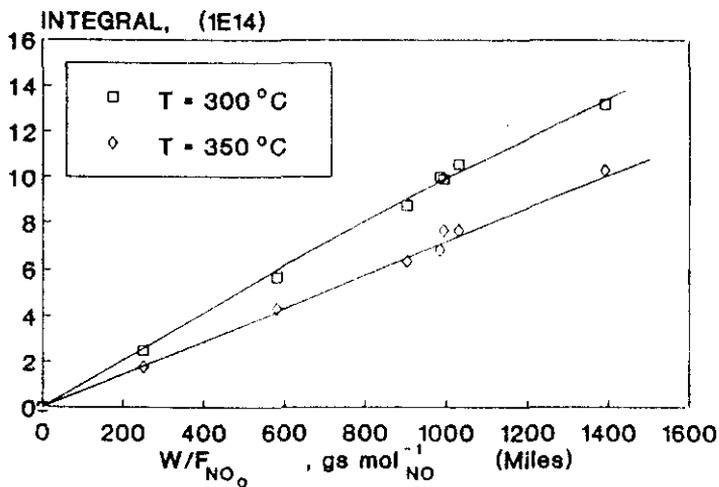


Figura III.34.- Ajuste de los resultados experimentales a la ecuación cinética obtenida en régimen diferencial con el catalizador T.

Se observa que utilizando el catalizador T los datos experimentales obtenidos en el reactor integral, tanto a 300 °C como a 350 °C, se ajustan bastante bien a una línea recta que pasa por el origen, para esta forma física del catalizador, siendo :

$$k'_{300^{\circ}\text{C}} = 0.105 \text{ L s}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ y } k'_{350^{\circ}\text{C}} = 0.308 \text{ L s}^{-1} \text{ g}^{-1}.$$

Del mismo modo en la Figura III.35, se han representado la la integral de la expresión [28] en función de su correspondiente  $W/F_{NO_0}$  para el catalizador cilíndrico "E".

En dicha gráfica se observa que los resultados experimentales se distribuyen mejor sobre una curva que sobre una recta, resultando, por tanto que para esta forma de catalizador no se cumple la ecuación cinética ensayada tanto a 300°C como a 350°C.

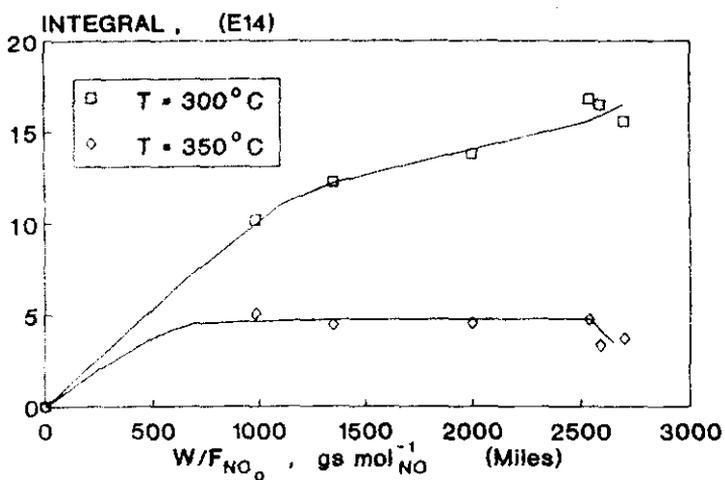


Figura III.35.- Ajuste de los resultados experimentales obtenidos con el catalizador E, a la ecuación cinética obtenida en régimen diferencial.

### III.3.2.1.- Influencia de fenómenos difusionales.

Los resultados de los ajustes mostrados en el apartado anterior, indican la existencia de desviaciones apreciables del comportamiento del catalizador en régimen integral, respecto a la ecuación cinética obtenida en régimen diferencial.

Por ello, se realizó un análisis de las posibles limitaciones difusionales del proceso a la etapa química de reacción, tanto con el catalizador con forma de partículas, T, como con el catalizador cilíndrico, E.

#### III.3.2.1.1.- Difusión Externa.

En la Figura III.36 se muestra una representación razonable del perfil de concentraciones del reactante A difundiéndose sobre la superficie externa del catalizador.

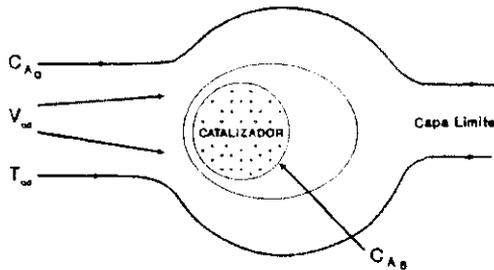


Figura III.36.- Transferencia de materia entre el seno del fluido y la superficie de la partícula catalítica.

El cambio de concentración del reactante A, desde  $C_{A_0}$  a  $C_{A_s}$ , tiene lugar en una zona muy estrecha y próxima a la superficie de la partícula catalítica.

La expresión del flujo molar del reactante A, desde el seno del fluido a la

superficie del catalizador viene dada por:

$$W_{A_s} = N_A = K_g a_m (C_{A_o} - C_{A_s}) \quad [29]$$

donde  $C_{A_o}$  y  $C_{A_s}$  son las concentraciones del reactante A en el seno del fluido y en la superficie del sólido respectivamente;  $K_g$  es el coeficiente de transferencia de materia entre el seno del fluido y la superficie sólida del catalizador, y  $a_m$  es el área superficial externa por unidad de masa de catalizador.

Análogamente el flujo de calor,  $q_r$ , desde el seno del fluido a la temperatura  $T_o$ , a la superficie del sólido  $T_s$ , viene dado por :

$$q_r = h (T_o - T_s) \quad [30]$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor.

Para convección forzada, el coeficiente de transmisión de calor está correlacionado en términos de tres números adimensionales : *el número de Nusselt, Nu, el de Reynolds, Re, y el número de Prandtl, Pr.*

De la misma manera que existe una correlación de transmisión de calor para calcular el Nusselt, el coeficiente de transferencia de materia puede ser estimado reemplazando los números de Nu y Pr en esa correlación, por *los números de Sherwood, Sh, y de Schmidt, Sc,* respectivamente.

Para calcular tanto el coeficiente de transferencia de materia,  $K_g$ , como el de calor, h, en la bibliografía se encuentran distintas correlaciones dependiendo de la geometría del catalizador y de las condiciones fluodinámicas del sistema.

Para reacciones fluido sólido-catalíticas, como es el caso del proceso químico en estudio, en estado estacionario, el flujo molar de A a la superficie de la partícula catalítica, es igual a la velocidad de desaparición de A sobre la superficie del sólido.

$$W_{A_c} = r_A \quad [31]$$

Por tanto, se analizó en primer lugar, la influencia de la resistencia a la película gaseosa en la velocidad global del proceso tanto para el catalizador T, en forma de partículas, como con el catalizador cilíndrico E, con los resultados obtenidos en el reactor integral.

Para ello se han calculado tanto el coeficiente de transferencia de materia,  $K_g$  como el de calor, h.

Para obtener el valor de estos coeficientes se aplicaron dos correlaciones diferentes existentes en la bibliografía para reactores tubulares de lecho fijo:

a) *Correlación de Thoenes-Kramers (89).*

$$Sh^f = (1.0) Re^{f(1/2)} Sc^{1/3} \quad [32]$$

b) *Correlación de Dwidevi & Upadhyay (90).*

$$e_b J_D = \frac{0.765}{Re^{0.82}} + \frac{0.365}{Re^{0.186}} \quad [33]$$

#### III.3.2.1.1. a) Catalizador Tamizado, T.

Los valores de  $K_g$  obtenidos al aplicar tanto la correlación de Thoenes-Kramer como la de Dwidevi & Upadhyay para todos los experimentos realizados con esta forma de catalizador, aparecen en las Tablas III.33 y III.34 para 300°C y 350°C respectivamente.

Una vez conocidos los valores de  $K_f$  para todos los experimentos, mediante ambas correlaciones, se ha calculado el valor de la concentración de óxido nítrico en la superficie del catalizador,  $C_{NO_s}$ , para así cuantificar la influencia de la difusión externa en el proceso global.

Para ello, a partir de la expresión [31] para el óxido nítrico, NO, se obtienen por tanteos, los valores de  $C_{NO_s}$ , para todos los experimentos realizados, y en las Tablas III.33 y III.34, aparecen también tabulados los valores de la relación  $(C_{NO_o} - C_{NO_s})/C_{NO_o}$  en tanto por ciento, para 300°C y 350°C respectivamente.

En dichas tablas se observa que el valor del porcentaje de la diferencia de concentraciones entre el seno del fluido y la superficie del catalizador es mucho menor a 300°C que a 350°C.

En ambos casos, los valores son siempre menores del 3.5 % con lo cual, la contribución de la resistencia a la película gaseosa que pueda aparecer tanto a 300°C como a 350°C, se consideran poco significativas.

*TABLA III.33. - Aplicación de las correlaciones de Thoenes-Kramer<sup>(1)</sup> y de Dwidevi & Upadhyay<sup>(2)</sup> para el Catalizador T, a 300°C.*

EXPERIMENTO	$K_f^{(1)}$ ( $ms^{-1}$ )	$K_f^{(2)}$ ( $ms^{-1}$ )	$(C_{NO_o} - C_{NO_s})/C_{NO_o}$ (%)
1	0.534	0.610	1.462
2	0.520	0.600	1.549
3	0.417	0.482	1.914
4	0.425	0.488	1.738
5	0.468	0.519	1.568
6	0.425	0.488	1.657
7	0.441	0.499	1.694

TABLA III.34.- Aplicación de las correlaciones de Thoenes-Kramer<sup>(1)</sup> y de Dvidevi & Upadhyay<sup>(2)</sup> para el Catalizador T, a 350°C.

EXPERIMENTO	$K_1^{(1)}$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$K_1^{(2)}$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$(C_{\text{NO}_x} - C_{\text{NO}_x})/C_{\text{NO}_x}$ (%)
1	0.403	0.449	3.076
2	0.379	0.432	3.327
3	0.427	0.487	3.192
4	0.432	0.496	3.027
5	0.476	0.529	2.740
6	0.432	0.496	2.998
7	0.448	0.508	2.963

De manera semejante se ha realizado el análisis de la difusión externa de transferencia de calor.

En un reactor tubular de techo fijo que opera en estado no isotermo y para una reacción exotérmica, como es el caso del sistema en estudio:

$$K_g a_m (C_{\text{O}_2} - C_{\text{NO}_x}) \Delta H = h (T_s - T_o) \quad [34]$$

El valor del coeficiente de transmisión de calor, h, viene definido por la expresión:

$$h = j_H \cdot C_p \cdot G \cdot Pr^{(-2/3)} \quad [35]$$

Considerando para fluidos gaseosos que  $j_H/j_D = 1.076$ , (91), se ha calculado el valor del coeficiente de transferencia de calor, h, según la expresión anterior. Y, a partir de los coeficientes de transferencia de materia estimados a partir, de las dos correlaciones utilizadas, se ha calculado según la expresión [34], el valor del incremento de temperatura entre el seno del fluido y la superficie del catalizador.

En la Tabla III.35 se dan los valores de  $h$  y  $T_s - T_c$  obtenidos para todos los experimentos realizados con el catalizador en forma de partículas, T, a 300°C y 350°C respectivamente.

TABLA III.35.- Análisis de la influencia de la Transmisión de Calor para el Catalizador tamizado, T.

EXPERIMENTO	$h$ ( $\text{calm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$ )		$T_s - T_c$ (K)	
	300°C	350°C	300°C	350°C
1	112.60	86.42	0.694 <sup>(1)</sup> 0.854 <sup>(2)</sup>	1.293 <sup>(1)</sup> 1.445 <sup>(2)</sup>
2	110.60	83.03	0.818 <sup>(1)</sup> 0.944 <sup>(2)</sup>	1.399 <sup>(1)</sup> 1.595 <sup>(2)</sup>
3	88.81	93.30	1.009 <sup>(1)</sup> 1.165 <sup>(2)</sup>	1.293 <sup>(1)</sup> 1.504 <sup>(2)</sup>
4	89.86	95.30	0.848 <sup>(1)</sup> 0.972 <sup>(2)</sup>	1.299 <sup>(1)</sup> 1.490 <sup>(2)</sup>
5	95.74	101.54	0.783 <sup>(1)</sup> 0.868 <sup>(2)</sup>	1.206 <sup>(1)</sup> 1.339 <sup>(2)</sup>
6	89.86	95.30	0.769 <sup>(1)</sup> 0.882 <sup>(2)</sup>	1.275 <sup>(1)</sup> 1.463 <sup>(2)</sup>
7	91.99	97.56	0.846 <sup>(1)</sup> 0.957 <sup>(2)</sup>	1.303 <sup>(1)</sup> 1.476 <sup>(2)</sup>

En dicha tabla se observa, que las diferencias de temperaturas entre el seno del fluido y la superficie del catalizador son menores de 1.6°C en todos los casos, y por tanto se consideran despreciables.

De esta forma para el catalizador tamizado T, puede considerarse que los

fenómenos de transferencia de materia y de calor externos no afectan significativamente a la velocidad global del proceso.

### III.3.2.1.1. b) Catalizador cilíndrico, E.

Análogamente al estudio realizado para el catalizador T, se realizó el análisis de la influencia de la resistencia a la película gaseosa para el catalizador cilíndrico, E.

Para ello se calcularon los coeficientes de transferencia de materia  $k_g$ , y de calor h.

Los resultados obtenidos al aplicar tanto la correlación de Thoenes-Kramers como la de Dwidevi & Upadhyay a todos los experimentos realizados con este catalizador, se dan en las Tablas III.36 y III.37 a 300°C y 350°C respectivamente.

De la misma forma que se realizó en el análisis de la difusión externa con el catalizador en forma de partículas tamizadas, T, en este caso también se ha calculado el valor de la concentración de NO en la superficie del catalizador,  $C_{NO_s}$ , valores que también se han incluido en dichas tablas.

TABLA III.36. - Aplicación de las correlaciones de Thoenes-Kramer<sup>(1)</sup> y de Dwidevi & Upadhyay<sup>(2)</sup> para el Catalizador cilíndrico, E, a 300°C.

EXPERIMENTO	$K_g^{(1)}$ ( $ms^{-1}$ )	$K_g^{(2)}$ ( $ms^{-1}$ )	$(C_{NO_s} - C_{NO_e})/C_{NO_e}$ (%)
A	0.407	0.344	3.846
B	0.446	0.427	3.562
C	0.390	0.368	3.959
D	0.362	0.312	3.805
E	0.276	0.256	5.623
F	0.297	0.269	5.785

TABLA III.37.- Aplicación de las correlaciones de Thoenes-Kramer<sup>(1)</sup> y de Dwidevi & Upadhyay<sup>(2)</sup> para el catalizador cilíndrico, E, a 350°C .

EXPERIMENTO	$K_g^{(1)}$ ( $ms^{-1}$ )	$K_g^{(2)}$ ( $ms^{-1}$ )	$(C_{NO_2} - C_{NO_2})/C_{NO_2}$ (%)
A	0.419	0.352	6.381
B	0.457	0.436	6.035
C	0.396	0.374	6.634
D	0.369	0.317	6.402
E	0.280	0.260	9.229
F	0.302	0.274	9.509

Los valores de la diferencia de concentraciones entre en seno del fluido y la superficie del catalizador son ligeramente superiores a los obtenidos con el catalizador con forma de partículas, T, además también se observa con el catalizador E, que esta diferencia de concentraciones a 300°C es mucho menor que a 350°C.

No obstante, a 300°C estas diferencias son menores del 6%, con lo que puede considerarse el fenómeno de la difusión externa despreciable a esta temperatura. Sin embargo, a 350°C los valores obtenidos comienzan a ser significativos, puesto que alcanzan valores muy próximos al 10 % en los casos más adversos.

De manera semejante al análisis de la difusión externa de transferencia de materia, se realiza el de transmisión de calor. Así, a partir de los coeficientes de transferencia de materia estimados con las dos correlaciones empleadas, se calculó el valor del incremento de temperatura entre el seno del fluido y la superficie del catalizador.

De este modo, en la Tabla III.38 se dan los valores de  $h$ , y  $T_s - T_o$  para todos los experimentos realizados con esta forma de catalizador.

En dicha tabla se observa que las diferencias de temperaturas existentes entre el seno del fluido y la superficie del catalizador son muy pequeñas, menores de 2.2°C.

TABLA III.38. - Análisis de la influencia de la Transmisión de Calor para el Catalizador cilíndrico, E.

EXPERIMENTO	h (calm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		T <sub>o</sub> - T <sub>s</sub> (K)	
	300°C	350°C	300°C	350°C
A	63.463	67.032	1.125 <sup>(1)</sup> 0.953 <sup>(2)</sup>	1.624 <sup>(1)</sup> 1.433 <sup>(2)</sup>
B	75.263	83.719	0.924 <sup>(1)</sup> 0.896 <sup>(2)</sup>	1.362 <sup>(1)</sup> 1.298 <sup>(2)</sup>
C	67.919	71.786	0.991 <sup>(1)</sup> 0.936 <sup>(2)</sup>	1.470 <sup>(1)</sup> 1.385 <sup>(2)</sup>
D	57.459	60.827	1.222 <sup>(1)</sup> 1.051 <sup>(2)</sup>	1.815 <sup>(1)</sup> 1.559 <sup>(2)</sup>
E	47.115	49.877	1.493 <sup>(1)</sup> 1.384 <sup>(2)</sup>	2.164 <sup>(1)</sup> 2.003 <sup>(2)</sup>
F	49.634	52.543	1.495 <sup>(1)</sup> 1.355 <sup>(2)</sup>	2.170 <sup>(1)</sup> 1.965 <sup>(2)</sup>

Por tanto, igual que en el caso del catalizador en forma de partículas T, para el catalizador cilíndrico E, puede considerarse que los fenómenos de transferencia de calor externos no afectan significativamente a la velocidad global del proceso. No obstante, cuando la temperatura de reacción es mayor a 350°C, la contribución de la resistencia de la película gaseosa a la velocidad global del proceso, comienza a ser apreciable.

**III.3.2.1.2.- Difusión Interna.**

En este apartado se ha analizado la influencia de la resistencia a la transferencia de materia en la intrafase, tanto para el Catalizador T, de partículas de diámetro medio de 1.12 mm, como en forma de cilindros de 2 mm de diámetro, E.

Cuando el proceso global se ve afectado por problemas difusionales dentro de la estructura porosa del catalizador, se establece un gradiente de concentraciones, de manera que el interior de la superficie se encuentra expuesto a menor concentración de reactante que la superficie cercana al exterior.

La aproximación teórica general para estudiar la resistencia a la difusión en el interior del catalizador, consiste en desarrollar un ecuación matemática, simultáneamente para transferencia de materia y reacción química, tanto para reactantes como para productos, para expresar así la difusión dentro y fuera del catalizador poroso.

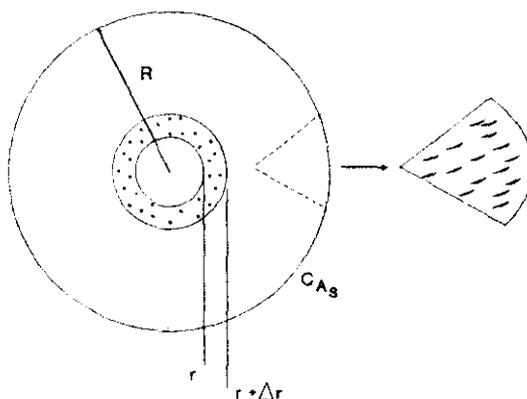


Figura III.37.- Difusión de reactantes en el interior de la partícula porosa.

Si se realiza un balance de materia en estado estacionario de especies A, las cuáles entran, abandonan y reaccionan en un anillo esférico de radio de entrada  $r$ , y radio de salida  $r + \Delta r$ , de la partícula catalítica como se observa en la Figura III.37 resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{K_r A_i}{D_e} C_A^n = 0 \quad [36]$$

donde  $A_i$  es el área superficial por volumen de catalizador y  $D_e$ , el coeficiente de difusividad efectiva, que viene definido como:

$$D_e = \frac{D_A \epsilon_p \sigma}{\tau} \quad [37]$$

siendo  $\tau$  la tortuosidad,  $\epsilon_p$  la porosidad de la partícula catalítica, y  $\sigma$  el factor de constricción (87).

Otros autores incluyen al factor de constricción y a la tortuosidad en un sólo parámetro, denominado factor de tortuosidad, y el cuál es igual al cociente de ambos (91).

Normalmente se introducen variables adimensionales para resolver la ecuación diferencial anterior, las cuáles conducen a un parámetro que normalmente es muy discutido en las reacciones catalíticas, el *Módulo de Thiele*, el cual viene definido como (92):

$$\Phi_n = \frac{V_p}{S_p} (-r_A \cdot C_{A_s}) \left[ \int_{C_{A_m}}^{C_{A_s}} 2 D_{eA} (-r_A \cdot C_A) dC_A \right]^{1/2} \quad [38]$$

Este módulo es una medida de la relación entre la velocidad de reacción superficial y la velocidad de difusión a través de la partícula catalítica. Cuando el valor del Módulo de Thiele es grande, la difusión generalmente limita la velocidad global de reacción, sin embargo, cuando es pequeño, es la propia etapa química, en ausencia de limitaciones difusionales de la película gaseosa, la que controla el proceso global.

El cálculo del módulo de Thiele, a partir de la expresión cinética obtenida en el capítulo III.2, conduciría a un cálculo complejo y laborioso en el que se partiría de datos estimados de  $D_e$ , con el consiguiente margen de error que esto supondría, puesto que se carece de datos experimentales del mismo para esta reacción química.

Como una primera aproximación, se ha realizado un cálculo estimativo del **FACTOR DE EFECTIVIDAD** a partir de los resultados experimentales obtenidos.

El *factor de efectividad*,  $\eta$ , es la relación entre la *velocidad de reacción afectada por problemas difusionales* y la *velocidad de reacción que resultaría si el interior de la superficie catalítica estuviese expuesta a toda la concentración externa superficial de la partícula, es decir, la velocidad exenta de problemas difusionales, (velocidad de reacción intrínseca)*.

$$\eta = \frac{\text{Velocidad de reacción afectada por la difusión}}{\text{Velocidad de reacción intrínseca}} \quad [39]$$

#### III.3.2.1.2. a) Catalizador Tamizado, T.

Para esta forma de catalizadores el grado de ajuste de los resultados experimentales a la expresión cinética obtenida en régimen diferencial es muy bueno, de manera que teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta ahora para este catalizador, y la poca relevancia del fenómeno de la difusión externa en la velocidad global del proceso, como una primera aproximación, se ha considerado la expresión de la velocidad de reacción afectada por problemas de difusión semejante a la ecuación de velocidad de reacción intrínseca, obtenida en el capítulo III.2,

$$r_{NO} = \frac{k' K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NH_3}) (1 + K_{O_2})} \quad [40]$$

donde solamente el valor de la constante cinética,  $k'$ , será distinto, puesto que en este caso la etapa química del proceso viene afectada por la velocidad de difusión en los poros. De esta manera, el valor del factor de efectividad se aproxima a un cociente entre la constante cinética obtenida en presencia de problemas difusionales,  $k'$ , y la  $k$  cinética intrínseca.

$$\eta = \frac{k'}{k} \quad [41]$$

A las temperaturas de trabajo de 300°C y 350°C, los valores de las constantes cinéticas del Modelo Cinético seleccionado en el capítulo II son :

$$k_{300^{\circ}\text{C}} = 0.318 \text{ Ls}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$$

$$k_{350^{\circ}\text{C}} = 1.097 \text{ Ls}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$$

Y a partir de las pendientes de las rectas de la Figura III.34, pueden deducirse los valores de  $k'$ , las cuales vienen dadas por:

$$k'_{300^{\circ}\text{C}} = 0.105 \text{ Ls}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$$

$$k'_{350^{\circ}\text{C}} = 0.308 \text{ Ls}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$$

Según estos resultados el factor de efectividad estimado es del orden de 0.3 (0.330 a 300°C y de 0.281 a 350°C); es decir, la limitación del control por difusión dentro de los poros afecta a la velocidad de reacción en un orden de magnitud del 30 %, para el catalizador T.

En las Figuras III.38 y III.39 se muestra el grado de ajuste de los resultados experimentales a los calculados a partir de la ecuación cinética , en la que se han incluido las "constantes de velocidad",  $k'$ , calculadas para las temperaturas de reacción a 300°C y 350°C respectivamente.

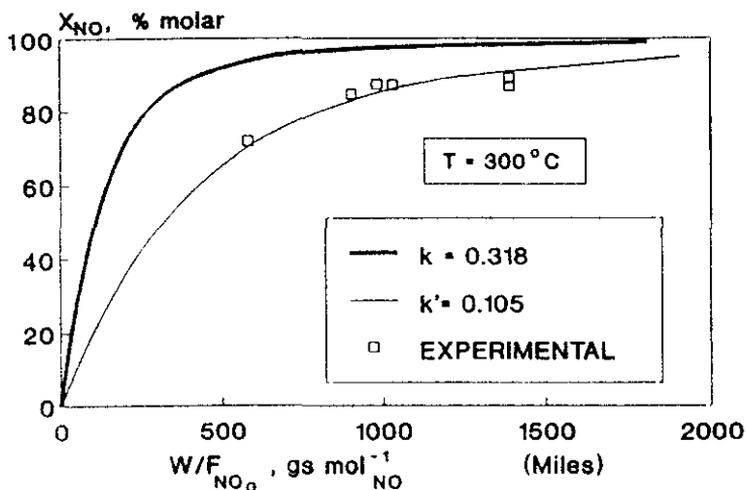


Figura III.38.- Comparación de los datos experimentales del catalizador T, con los obtenidos a partir de la ecuación cinética en régimen diferencial, a  $300^\circ C$ .

En dichas gráficas se aprecia que para este catalizador T, se obtiene un buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinética estimada con  $k'$ , cuyo valor se ha obtenido a partir de la pendiente de la recta de la Figura III.34.

En estas gráficas se han incluido como referencia, las curvas teóricas calculadas a partir de la expresión de la ecuación cinética obtenida en ausencia de problemas difusionales en régimen diferencial.

En ellas se observa que los valores de la conversión de óxido nítrico del reactor integral son menores que los teóricos, y esta desviación es debida a que la etapa controlante del proceso es en este caso, la difusión en el interior de los poros del catalizador, puesto que como ya se ha visto tanto la resistencia a la película gaseosa como el flujo de calor son prácticamente despreciables para esta forma de catalizador.

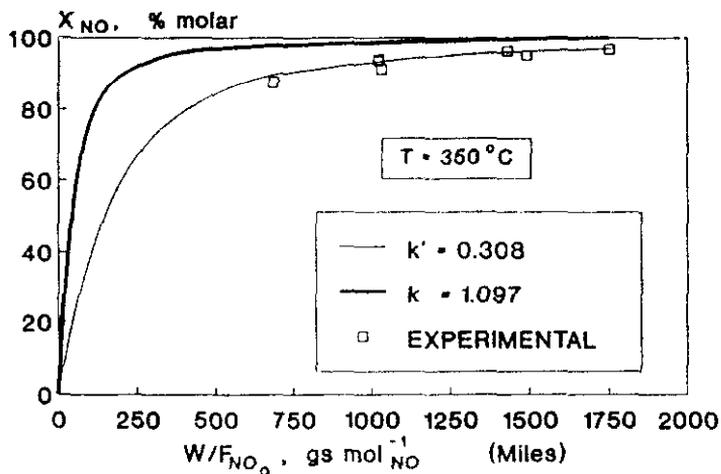


Figura III.39.- Comparación de los datos experimentales del catalizador T, con los obtenidos a partir de la ecuación cinética en régimen diferencial, a  $350^{\circ}C$ .

Esto confirma los resultados expuestos en el Capítulo II.2, en el que se indicó la existencia de limitaciones por difusión interna cuando el tamaño de partícula era superior a 0.4 mm, ya que en este caso se ha trabajado con partículas de diámetro medio de 1.12 mm.

### III.3.2.1.2 b) Catalizador cilíndrico, E.

Para esta forma de catalizador se ha tratado de calcular el factor de efectividad,  $\eta$ , del mismo modo que con el catalizador, T. Para ello a partir de la expresión matemática de la ecuación cinética obtenida en régimen diferencial en ausencia de limitaciones difusionales, se ha intentado obtener un valor de  $k'$  que reproduzca los resultados experimentales.

En las Figuras III.40 y III.41 se representa la conversión de NO,  $X_{NO}$ , en función del  $W/F_{NO_0}$ , para el catalizador E, a 300°C y 350°C respectivamente. En estas gráficas se muestran los resultados experimentales junto con las curvas teóricas resultantes al aplicar diferentes valores de  $k'$  en la ecuación cinética propuesta.

Además se incluyen como referencia las curvas teóricas calculadas a partir del modelo cinético seleccionado en el capítulo II en ausencia de limitaciones difusionales donde,  $k_{300^\circ C} = 0.318 \text{ Ls}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  y  $k_{350^\circ C} = 1.097 \text{ Ls}^{-1} \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ .

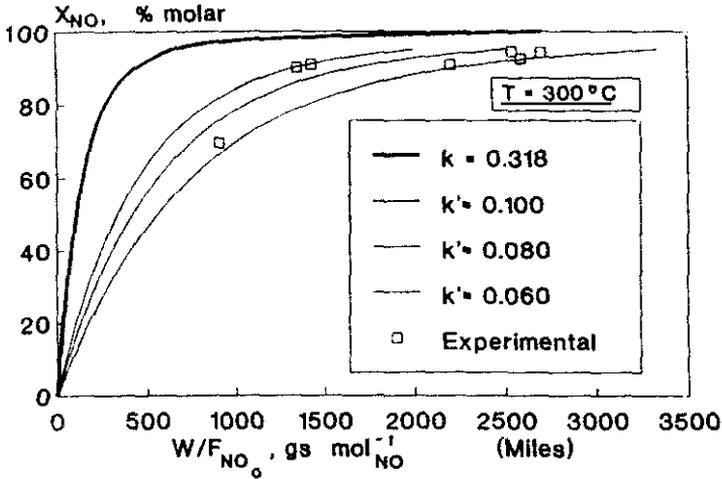


Figura III.40.- Comparación de los datos experimentales del catalizador E, con los obtenidos a partir de la ecuación cinética en régimen diferencial, a 300°C.

Como puede apreciarse el grado de ajuste de las distintas curvas calculadas, a los resultados experimentales no es correcto, existiendo una dispersión apreciable de los mismos.

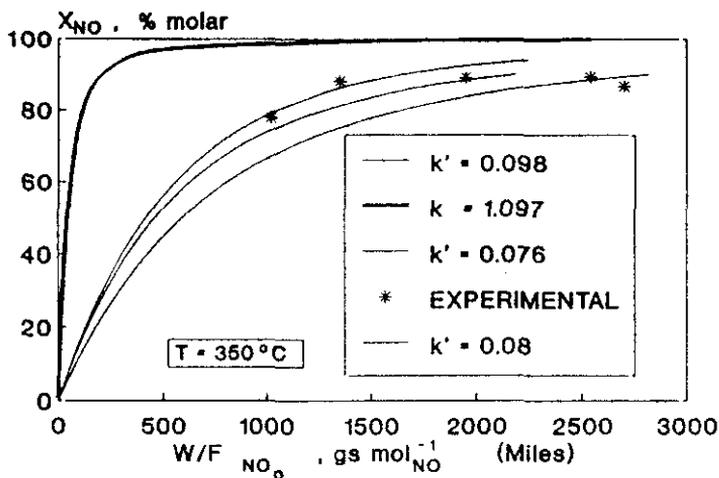


Figura III.41.- Comparación de los datos experimentales del catalizador E, con los obtenidos a partir de la ecuación cinética en régimen diferencial, a  $350^\circ C$ .

Por tanto para obtener una ecuación que reprodujese los resultados experimentales obtenidos en el reactor integral con esta forma de catalizador, sería necesario introducir nuevos términos en la ecuación cinética propuesta, la cual recogiese los fenómenos de transferencia de materia tanto externa como interna.

Esto confirma los resultados experimentales de la Figura III.35, en la que se vio que la representación gráfica de los valores de la integral  $I$ , en función de su  $W/F_{NO_0}$  correspondiente no se ajustaban a una línea recta para esta forma física de catalizador.

Demostrando por tanto, que la ecuación propuesta no reproduce en este caso, los resultados experimentales obtenidos con el catalizador cilíndrico E en el reactor integral.

### **III.3.3.- COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR SELECCIONADO EN ESTRUCTURA MONOLITICA.**

En el apartado III.3.1 se analizó la influencia de la forma física del catalizador seleccionado, y se puso de manifiesto que, en las condiciones de operación que podemos denominar "de referencia" en este trabajo, Tabla III.1, el catalizador en forma monolítica, "M", dio lugar a conversiones de óxido nítrico menores que los catalizadores con formas convencionales, "E", "T", en todo el rango de temperaturas estudiado.

No obstante, aunque el catalizador monolítico tenga una actividad catalítica menor como se apreciaba en la Figura III.33, su utilización industrial resulta ventajosa y se puede compensar con la utilización de una cantidad mayor de catalizador, puesto que la pérdida de carga producida por los catalizadores con dicha estructura es de varios órdenes de magnitud inferior a la obtenida con los catalizadores con formas convencionales (15).

A lo largo de este capítulo, se ha tratado de analizar el comportamiento, en régimen integral, del catalizador seleccionado en el capítulo III.1, con forma monolítica, M. Para ello se ha estudiado la influencia de las siguientes variables :

- \* Velocidad espacial.
- \* Temperatura media de reacción.
- \* Velocidad lineal de paso de la mezcla reaccionante.
- \* Relación longitud del lecho catalítico/anchura del canal de la estructura monolítica.

### III.3.3.1.- Influencia de la velocidad espacial y de la temperatura media de reacción.

Manteniendo constante el caudal de gases a la entrada del reactor, en 3000 mLs<sup>-1</sup> en C.N., y siendo la velocidad lineal de paso de la mezcla gaseosa, en C.N., de  $V_L = 12$  cms<sup>-1</sup>; se ha analizado la influencia de la velocidad espacial sobre la actividad del catalizador M, en la reacción estudiada; realizando experimentos en los que se utilizaron respectivamente 1, 2 y 3 unidades de monolitos de 6 cm de longitud aproximadamente.

En las Figuras III.42, II.43, II.44, se muestran los resultados obtenidos tanto de conversión de NO como de concentración de NH<sub>3</sub> residual, parámetros que, como se indicó en la Introducción, apartado I.2, son los más importantes para el diseño del reactor a escala industrial.

En primer lugar, a través de las Figuras III.42 y III.43 se ha analizado el efecto que produce sobre la conversión molar de NO, la variación de la relación molar NH<sub>3</sub>/NO a la entrada, a 7143 h<sup>-1</sup> y 3571 h<sup>-1</sup> respectivamente, a tres temperaturas de reacción: 300°C, 350°C y 400°C.

En ellas se observa que a medida que aumenta la relación molar de los reactantes aumenta proporcionalmente la conversión obtenida de óxido nítrico a las tres temperaturas de trabajo.

Además, puede verse la poca influencia que la temperatura de reacción ejerce sobre los valores de la conversión, puesto que prácticamente en todos los casos, la variación de la conversión molar de NO al pasar de 300°C, 350°C a 400°C es insignificante para una misma relación molar de NH<sub>3</sub>/NO.

Una propiedad importante que aparece en estos catalizadores con estructura monolítica, es la ausencia de la reacción secundaria de la oxidación de amoníaco. Así, en las dos figuras anteriores, no se detecta una disminución de la conversión de NO a 350°C y 400°C, como ocurría en el caso del catalizador cilíndrico E, (Figura III.33).

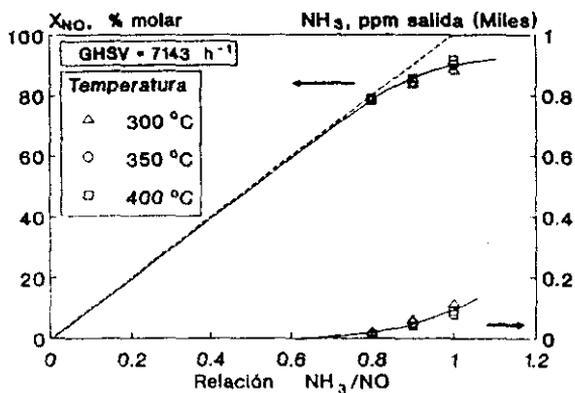


Figura III.42.- Influencia de la variación de la relación molar de NH<sub>3</sub>/NO con la conversión de NO, a diferentes temperaturas.

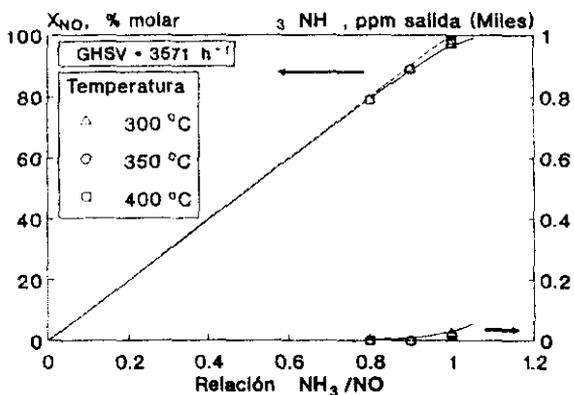


Figura III.43.- Influencia de la variación de la relación molar de NH<sub>3</sub>/NO con la conversión de NO, a diferentes temperaturas.

Con respecto a la concentración de amoníaco en salida, se observa en ambas gráficas que a medida que aumenta la relación molar de  $\text{NH}_3/\text{NO}$  también aumenta la concentración de amoníaco en salida, expresada en ppm, no llegando a sobrepasar nunca las 100 ppm en las condiciones más adversas.

En general, puede decirse en primer lugar que la influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de NO es realmente insignificante dentro del intervalo de operación considerado :  $300^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ , como se ha visto del análisis de las Figuras III.42 y III.43. Y además, que trabajando a relaciones molares de  $\text{NH}_3/\text{NO}$  menores de la unidad se consiguen valores muy bajos de la  $[\text{NH}_3]$  residual.

En la Figura III.44 se muestra el comportamiento del catalizador M en función del tiempo de contacto ( $1/\text{GHSV}$ ), cuando se alimenta una relación molar  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ , a  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$  respectivamente.

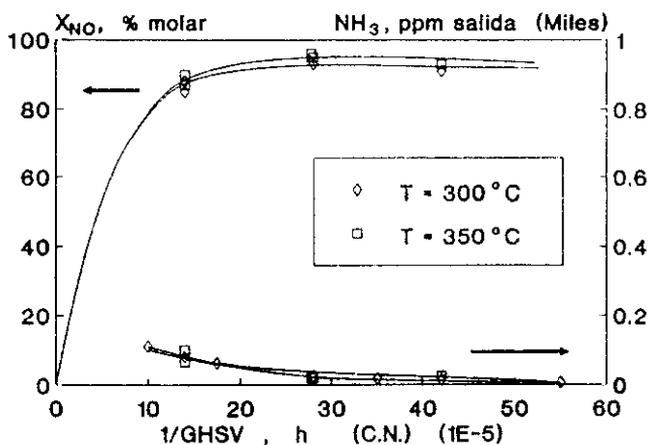


Figura III.44. -Estudio de la influencia de la variación del tiempo de contacto en la conversión de NO obtenida.

En esta gráfica puede apreciarse que utilizando este catalizador pueden alcanzarse valores de conversión del 90 %, cuando el tiempo de contacto en C.N., es del orden de  $14.29E-5$  h, ( $GHSV = 7000$  h<sup>-1</sup>). Aunque la concentración de NH<sub>3</sub> a la salida del reactor en dicho caso es del orden de 100 ppm.

Para conseguir que dicho parámetro sea inferior a 5 ppm, sería necesario trabajar a un tiempo de contacto inferior a  $33.33E-5$  h, ( $GHSV = 3000$  h<sup>-1</sup>), o bien trabajar con un relación molar de NH<sub>3</sub>/NO en la alimentación inferior a la unidad.

En efecto, como se ha visto en la Figura III.42, donde se muestra como varían la conversión de NO y la concentración de NH<sub>3</sub> a la salida del reactor, en función de la relación molar NH<sub>3</sub>/NO, a diferentes temperaturas cuando la velocidad espacial es de 7143 h<sup>-1</sup> ( $1/GHSV = 14E-5$  h); puede apreciarse que cuando la relación molar NH<sub>3</sub>/NO a la entrada del reactor es igual o menor que 0.9, la concentración de NH<sub>3</sub> a la salida disminuye drásticamente hasta valores prácticamente despreciables. Ahora bien, la máxima conversión de NO que se puede alcanzar en dichas circunstancias es del 90% a las tres temperaturas estudiadas.

No obstante, según las características de los gases emitidos, y de la normativa vigente, se puede plantear como objetivo de diseño (18), para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de las grandes plantas de combustión, alcanzar una conversión del orden del 80%, con una [NH<sub>3</sub>] en salida  $\leq 5$  ppm, y por tanto a la vista de los resultados obtenidos, podría considerarse a este catalizador, M, como adecuado para ser utilizado en dicha aplicación, en estas condiciones de operación.

### III.3.3.2.- Influencia de la velocidad lineal de la mezcla reaccionante.

Para analizar la influencia de la velocidad de paso de los gases reaccionantes a través de estas estructuras catalíticas, se han realizado una serie de ensayos en los que se han variado la cantidad de catalizador y el caudal de gases, manteniendo siempre constantes la composición de la mezcla reaccionante en  $[NO] = [NH_3] = 1000$  ppm,  $[O_2] = 3$  % y el valor de la velocidad espacial,  $GHSV = 6024$  h<sup>-1</sup>.

En la Figura III.45, se muestran los resultados obtenidos a 350°C, utilizando una relación molar de  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ . En esta figura se obtiene que cuando la velocidad lineal es igual o menor que  $10 \text{ cms}^{-1}$ , la conversión molar de NO obtenida aumenta al aumentar la velocidad lineal de paso de la mezcla gaseosa; sin embargo, cuando esta variable es superior a  $12 \text{ cms}^{-1}$ , se produce una disminución progresiva de la conversión de NO al ir aumentando la velocidad lineal de paso de los gases, la cuál va acompañada de un aumento considerable de la concentración de  $\text{NH}_3$  en la salida.

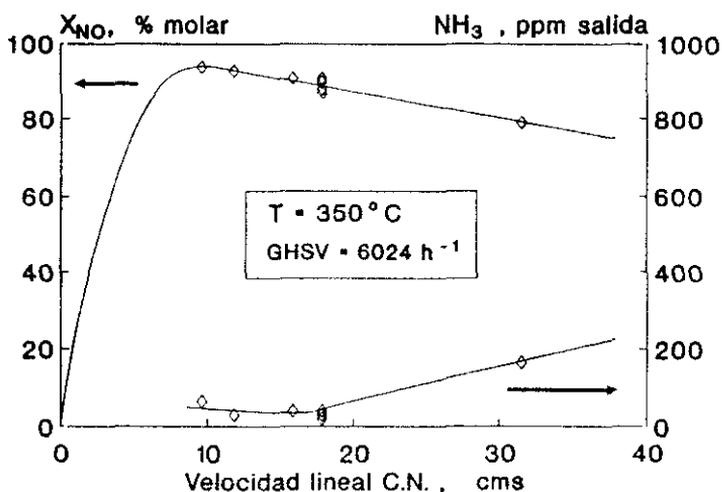


Figura III.45.- Influencia de la variación de la velocidad lineal en la conversión de NO obtenida con la estructura monolítica de 21 canales.

El hecho de que las conversiones aumenten al disminuir la velocidad lineal de paso de la mezcla gaseosa, para un mismo valor del resto de las condiciones de operación, no tendría sentido en un reactor de lecho fijo que operase con catalizadores conformados como pastillas, esferas ó cilindros, sin embargo, cuando se emplean estructuras monolíticas

el efecto que se observa es que cada tamaño de celdilla permite operar hasta un determinado valor de la velocidad lineal, a partir del cuál, el gas pasaría a través de las celdillas de la estructura monolítica, sin interaccionar en su totalidad con la superficie de la misma.

Este efecto, donde el  $\text{NH}_3$  pasa sin interaccionar por la estructura catalítica, denominado por algunos autores como "escape del amoníaco" (*slip del amoníaco*), (93) (94), hace necesario que a la hora de diseñar la estructura monolítica se tenga en cuenta su disposición en el reactor para así elegir las condiciones óptimas de operación y aprovechar al máximo las propiedades del catalizador.

### III.3.3.3.- Influencia de la relación longitud del lecho catalítico/anchura del canal de la estructura monolítica.

Las "anomalías" detectadas en el apartado anterior con el catalizador en forma monolítica respecto a la disminución de la conversión de NO obtenida al aumentar la velocidad lineal de paso de los gases, es una consecuencia del modelo de flujo en el que operan este tipo de reactores, donde los gases circulan en régimen laminar, con perfiles de velocidad y concentración desarrollados en mayor o menor extensión, en función de la velocidad lineal de paso de los gases.

En estas circunstancias se ha comprobado que la efectividad del catalizador en la reacción estudiada depende además de la relación anchura/longitud del canal, entre otros factores, de la existencia de zonas de mezcla entre lechos del catalizador (95).

Para analizar este efecto se realizó una serie de ensayos en los que, manteniéndose constante el valor de la velocidad espacial, en  $\text{GHSV} = 6024 \text{ h}^{-1}$ , y la composición de la mezcla reaccionante igual que en el apartado anterior, y se varió la velocidad lineal de paso de la mezcla reaccionante, y el número de celdillas del monolito.

De esta forma se realizaron experimentos con estructuras de 9 canales los cuales se comparan con los obtenidos con el monolito de 21 canales, descrito anteriormente.

El lecho catalítico de la estructura monolítica de 9 celdas era 2.3 veces más largo que el de la estructura de 21 canales, para así de este modo operar con el mismo valor de la velocidad espacial, puesto que las dimensiones de las celdillas de ambas estructuras monolíticas eran iguales.

Los resultados experimentales obtenidos en estos experimentos a 350 °C y una relación molar de  $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1$ , aparecen en la Figura III.46, en la que se ha representado la variación de la conversión molar de NO y la  $[\text{NH}_3]$  de salida, en función de la velocidad lineal de paso de la mezcla gaseosa en condiciones normales.

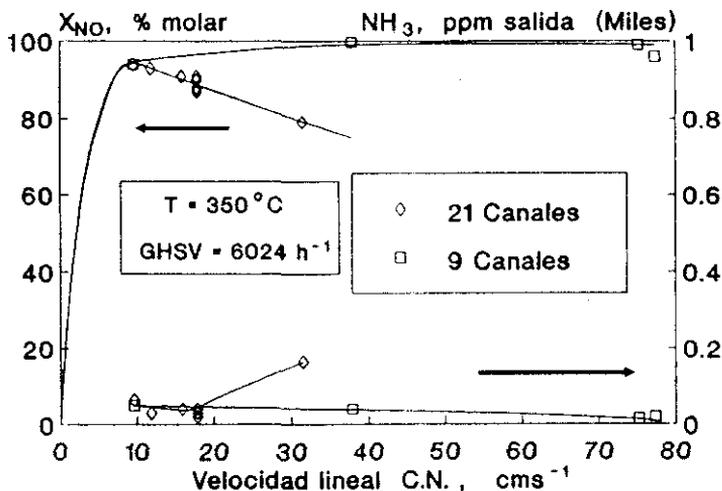


Figura III.46.- Comparación de la influencia de la variación de la velocidad lineal, en la conversión de NO obtenida con estructuras de 21 y 9 canales.

En esta figura puede observarse que la disminución de la conversión de NO, observada con el monolito de 21 canales al operar con velocidades lineales superiores a  $12 \text{ cms}^{-1}$ , no se aprecia cuando se utilizan monolitos de 9 canales a velocidades inferiores a  $70 \text{ cms}^{-1}$ .

De manera que en el caso de estructuras monolíticas de 21 canales se obtiene, en estas condiciones de operación, que la mezcla gaseosa pasa a través de dicha estructura sin tiempo suficiente para que se produzca su contacto y adsorción con la superficie del catalizador, de forma que a partir de un valor determinado de la velocidad lineal, puede decirse que parte de la mezcla reaccionante sale del reactor sin haber reaccionado porque no ha estado en contacto con el sistema catalítico.

Este hecho está relacionado con el fenómeno del "escape del amoníaco", lo cual puede ser una consecuencia de la menor velocidad de difusión de la mezcla reaccionante desde el seno del fluido a la superficie del catalizador en relación con la mayor velocidad lineal de paso de la mezcla gaseosa, y el correspondiente desarrollo del perfil parabólico en este modelo de flujo a lo largo de cada una de las celdillas del monolito (96).

Por tanto cuando se opera con un catalizador monolítico a velocidades lineales de paso de los gases elevadas, y una relación longitud del lecho/anchura de celda baja, se produce este fenómeno. En las condiciones de operación utilizadas en este estudio, para una relación longitud/anchura de celda de 22, el valor de la velocidad lineal a partir del cual se detecta el fenómeno del escape del amoníaco es de  $12 \text{ cms}^{-1}$  en C.N.; mientras que para una relación longitud/anchura de celda superior a 80, no aparece el fenómeno del escape del amoníaco a valores de la velocidad lineal iguales o menores de  $70 \text{ cms}^{-1}$  en C.N.

Por todo esto, este hecho conduce a la existencia de un valor crítico de la velocidad lineal, a la cual comienza a detectarse el fenómeno del escape del amoníaco para unas dimensiones de celdillas dadas.

### III.3.3.4. CONCLUSIONES : Condiciones óptimas de operación en estructuras monolíticas.

A la vista de los resultados obtenidos , para un mejor aprovechamiento del catalizador, se aconseja trabajar a velocidades lineales de paso de los gases, y una relación longitud/anchura de celda, tal que no se produzca el fenómeno del *escape del amoníaco* en la estructura monolítica.

En la Figura III.47, se han representado los valores de la conversión de NO, % molar, frente al tiempo de contacto, operando a una velocidad lineal mayor de 12 cms<sup>1</sup>, y con una relación longitud/anchura de celda de 87, para el caso de estructuras monolíticas de 9 canales, a 300°C y 350°C, siendo la relación molar NH<sub>3</sub>/NO = 1 y la composición de la mezcla reaccionante igual a la del apartado anterior.

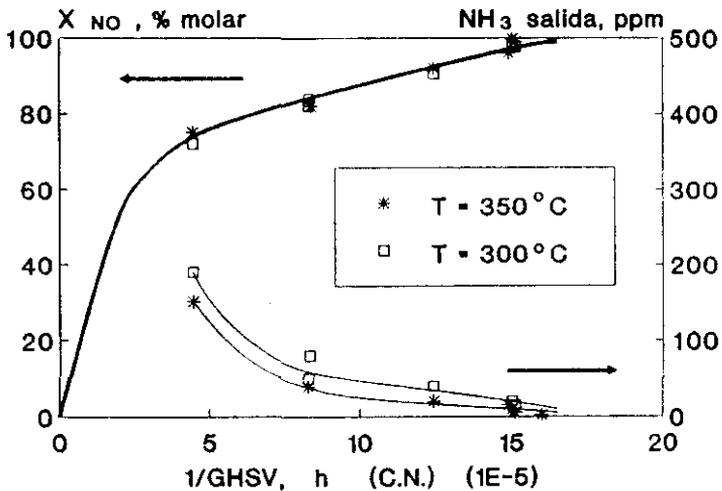


Figura III.47.- Influencia de la variación del tiempo de contacto en la conversión de NO obtenida con estructuras monolíticas.

Se observa que pueden alcanzarse los objetivos propuestos en este estudio trabajando a un tiempo de contacto de  $14.29E-5$  h, el cual corresponde a velocidades espaciales de  $7000 \text{ h}^{-1}$ , puesto que se obtienen conversiones del 90 % con una  $[\text{NH}_3] < 5 \text{ ppm}$ .

Finalmente, para analizar el comportamiento real de este catalizador en la eliminación de  $\text{NO}_x$  de los gases emitidos por las centrales térmicas, se han realizado una serie de ensayos incluyendo en la composición de la mezcla reaccionante al  $\text{SO}_2$ .

Este estudio se realizó con estructuras monolíticas de 21 canales, a una  $V_L = 12 \text{ cms}^{-1}$  en C.N., y con una composición de la mezcla de  $[\text{NO}] = [\text{NH}_3] = 1000 \text{ ppm}$ ,  $[\text{O}] = 3 \%$ , variándose la  $[\text{SO}_2]$  en el rango de 0 - 4500 ppm, a una  $\text{GHSV} = 3700 \text{ h}^{-1}$  y operando a  $350^\circ\text{C}$ .

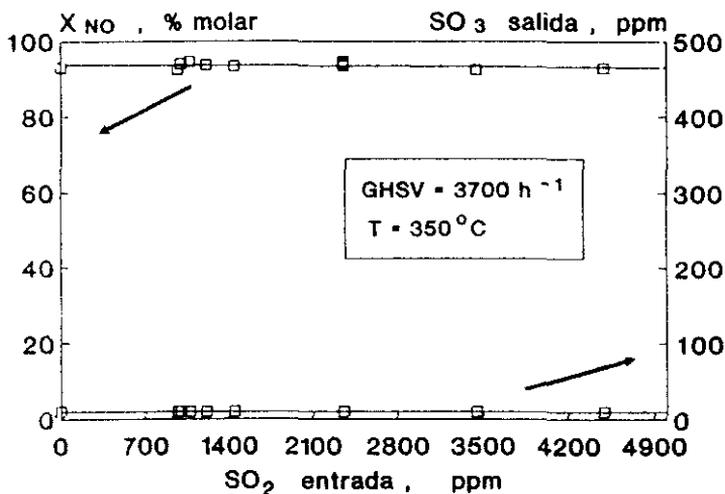


Figura III.48.- Influencia de la  $[\text{SO}_2]$  en la mezcla gaseosa alimentada sobre la conversión de óxido nítrico obtenida.

En la Figura III.48, donde se ha representado la variación de la conversión de NO, en función de la  $[SO_2]$  alimentada y de la  $[SO_3]$  formada a la salida del reactor, se observa que la presencia de  $SO_2$  en la mezcla reaccionante no afecta a la Reducción Catalítica Selectiva del óxido nítrico, puesto que la  $X_{NO}$  obtenida es constante en todo el rango de  $[SO_2]$  alimentado.

Por otro lado, se ha visto también que la  $[SO_3]$  formada a lo largo del proceso es menor de 10 ppm en todo el rango de concentraciones de  $SO_2$  alimentadas. Y por tanto, es prácticamente despreciable.

Como conclusión puede considerarse que, el catalizador desarrollado es resistente a la presencia de óxidos de azufre, y su función no se ve alterada por la presencia de los mismos en la SCR de NO con  $NH_3$ .

#### **IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES**

A lo largo de este trabajo se han tratado de desarrollar catalizadores de flujo paralelo para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  emitidos por las grandes plantas de combustión.

El proceso estudiado ha sido el de "Reducción Catalítica Selectiva" de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$ , en presencia de  $\text{O}_2$ , proceso "SCR", utilizando catalizadores de óxidos de Ti, V y W.

Los estudios de actividad catalítica se han realizado a cabo en un sistema experimental, en el que se ha tratado de reproducir las condiciones de operación que normalmente existen en las unidades SCR de descontaminación de las centrales térmicas.

Teniendo en cuenta las características de los gases que deben ser depurados y las exigencias de la normativa europea sobre las condiciones que deben cumplir dichas emisiones, para que el catalizador que se pretende desarrollar pueda considerarse aceptable debe ser capaz de eliminar más del 80 % de los  $\text{NO}_x$  emitidos, operando a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C y en presencia de  $\text{SO}_2$ .

La concentración de  $\text{NH}_3$  a la salida del reactor debe ser inferior a 10 ppm con el fin de evitar la formación de sales amónicas.

Además, debe poseer unas características mecánicas (presión de ruptura, resistencia a la abrasión, etc..) tales, que permita su utilización a escala industrial y posea una vida útil suficientemente larga.

Para la consecución de estos objetivos, en primer lugar se han estudiado la influencia de las distintas variables de preparación del catalizador, tanto sobre sus propiedades físicas, como sobre su actividad catalítica en la reacción objeto de estudio.

El análisis del efecto que ejercen las diferentes variables de preparación ha permitido seleccionar un catalizador basado en óxidos de titanio, vanadio y wolframio con sepiolita como agente aglomerante, que presenta las propiedades óptimas tanto físicas como de actividad catalítica en el proceso citado.

Con el catalizador seleccionado se ha realizado un estudio cinético en régimen diferencial para estudiar el comportamiento del catalizador en la reacción de Reducción de trazas de NO con NH<sub>3</sub> en presencia de oxígeno, obteniéndose una ecuación que reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales en ausencia de limitaciones difusionales.

A continuación se ha realizado un estudio de la influencia que la forma física del catalizador ejerce en el proceso estudiado, con el fin de determinar el comportamiento del catalizador en condiciones reales. En este estudio, se han analizado las desviaciones de los resultados obtenidos en el reactor integral al variar la forma del catalizador seleccionado, respecto a los obtenidos en el reactor diferencial.

Finalmente se ha estudiado el comportamiento del catalizador seleccionado en estructura monolítica, analizándose la influencia de las distintas variables de operación y determinando las condiciones óptimas de trabajo para este tipo de estructuras.

Los resultados obtenidos en este estudio han permitido sacar las siguientes

#### **CONCLUSIONES:**

1ª.- La adición de *ácido fosfórico* al sistema formado por los óxidos de titanio y vanadio provoca cambios significativos, tanto sobre sus propiedades físicas como sobre su comportamiento catalítico en la reacción de la reducción de trazas de NO con NH<sub>3</sub> en presencia de O<sub>2</sub>.

2ª.- El *ácido fosfórico* actúa como aglomerante relleno los espacios comprendidos entre las partículas del TiO<sub>2</sub>, reaccionando con su superficie y alterando sus características redox.

3ª.- Cuando el contenido en fósforo en el catalizador, expresado como porcentaje en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, es superior al 30%, al aumentar éste se produce un aumento considerable de la resistencia mecánica del sólido, y una disminución apreciable de su actividad catalítica en la reacción estudiada.

4<sup>a</sup>.- Cuando se utiliza *sepiolita* en la preparación de los catalizadores, la compactación del sólido se produce por la unión de las partículas del silicato, entre cuyas fibras se dispersan las partículas de  $\text{TiO}_2$  impregnadas de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , de manera que es la propia estructura fibrosa de la *sepiolita* la que da rigidez al sólido.

5<sup>a</sup>.- Cuando el contenido en *sepiolita* en el catalizador, es superior al 30% en peso, al aumentar éste se produce un incremento considerable de la resistencia mecánica del sólido, y no se aprecia pérdida de actividad catalítica cuando el contenido en *sepiolita* es inferior al 60 % en peso.

6<sup>a</sup>.- En los espectros de DRX y FTIR de los catalizadores de *sepiolita* con óxidos de Titanio y Vanadio no se detectó la formación de especies nuevas diferentes a las de los productos de partida.

7<sup>a</sup>.- La impregnación del óxido de vanadio se produce principalmente en la parte externa de las partículas de  $\text{TiO}_2$

8<sup>a</sup>.- Los valores de conversión de NO más elevados se obtuvieron con los catalizadores que poseen un contenido en vanadio comprendido entre el 1.5 y 2.5 % en peso.

9<sup>a</sup>.- La presencia de wolframio mejora la selectividad del catalizador favoreciendo la reacción de reducción del NO, frente a la de oxidación del  $\text{NH}_3$  con el  $\text{O}_2$  presente en el medio.

10<sup>a</sup>.- El catalizador que presentó mejores propiedades tanto físicas, como de actividad catalítica en el proceso estudiado, posee una relación atómica  $\text{Ti}:\text{V}:\text{W} = 92:7.8:0.2$  y una proporción de *sepiolita* del 50 % en peso.

11<sup>a</sup>.- La utilización de sulfato de vanadilo como sal precursora para la preparación de estos catalizadores, dio mejores resultados que el empleo del vanadato amónico.

12<sup>a</sup>.- Al aumentar *el período de amasado* de la pasta precursora del catalizador, se produce una mejora en el ordenamiento de las fibras del silicato que da lugar a un aumento del grado de compactación del material, que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas del sólido.

13<sup>a</sup>.- Al aumentar *el tiempo de amasado* de la pasta precursora del catalizador, se produce una homogeneización del conjunto, de forma que la concentración de partículas de TiO<sub>2</sub> en la parte externa del catalizador disminuye. Este hecho conduce a una disminución de la actividad catalítica del sólido.

14<sup>a</sup>.- Los mejores resultados se obtuvieron con un catalizador en el que *el tiempo de amasado de la pasta precursora fue de 4 horas*.

15<sup>a</sup>.- Cuando el catalizador seleccionado opera en régimen integral a una *velocidad lineal* de paso de los gases inferior a 0.50 ms<sup>-1</sup> en C.N., la velocidad global del proceso estudiado viene afectada por la etapa de la difusión externa.

16<sup>a</sup>.- Cuando el *tamaño de partícula* del catalizador es superior a 0.4 mm, la velocidad de desaparición del NO, se ve afectada por la etapa de difusión de los gases en el interior de la partícula del catalizador.

17<sup>a</sup>.- La *Ecuación Cinética* que reproduce mejor los resultados experimentales obtenidos con el catalizador seleccionado, en la Reducción Catalítica Selectiva de NO con NH<sub>3</sub>, en ausencia de limitaciones difusionales, es la siguiente :

$$r_{NO} = \frac{k K_{NH_3} K_{O_2} C_{NO} C_{NH_3} C_{O_2}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_{O_2} C_{O_2})}$$

17<sup>a</sup>.- siendo los valores de cada una de las constantes, con un 95 % de confianza, los siguientes :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 1.59 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{8838.5}{T}\right) \quad [21]$$

$$E_a = 73.05 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$K_{NH_3} = K_{NH_3,0} \exp\left(-\frac{\Delta_r H_{NH_3}}{RT}\right) = 7.26 \exp\left(-\frac{6311}{T}\right) \quad [22]$$

$$\Delta_r H_{NH_3} = -52.47 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$K_{O_2} = K_{O_2,0} \exp\left(-\frac{\Delta_r H_{O_2}}{RT}\right) = 56.09 \exp\left(\frac{3363}{T}\right) \quad [23]$$

$$\Delta_r H_{O_2} = -27.96 \text{ KJmol}^{-1}$$

18<sup>a</sup>.- *La actividad del catalizador* en el proceso estudiado, al operar en régimen integral, *depende de la forma física* en la que se encuentra.

19<sup>a</sup>.- Operando a una velocidad espacial de  $18000 \text{ h}^{-1}$  y a temperaturas comprendidas entre  $300^\circ\text{C}$  y  $350^\circ\text{C}$ , *el catalizador seleccionado en forma de monolito*, dio lugar a conversiones de NO inferiores a las obtenidas con el catalizador en forma de partículas.

20<sup>a</sup>.- A *temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$*  el catalizador en forma cilíndrica experimenta una disminución de la conversión de NO al aumentar la temperatura de reacción.

21ª.- Para el catalizador en forma de partículas de diámetro medio igual o menor a 1.12 mm, la influencia de *los fenómenos de transferencia de materia y de calor externos* en las condiciones de operación estudiadas, pueden considerarse despreciables. Sin embargo, para el caso del catalizador en forma cilíndrica, diámetro equivalente de 3.1 mm, cuando la temperatura de reacción es mayor a 350°C, la contribución de la resistencia de la película gaseosa a la velocidad global del proceso, comienza a ser apreciable.

22ª.- Las desviaciones de los datos experimentales obtenidos con el catalizador en forma de partículas de diámetro medio igual o inferior a 1 mm, respecto a la ecuación cinética obtenida *en régimen diferencial*, se deben fundamentalmente a la presencia de *problemas difusionales dentro de la estructura porosa del catalizador*.

23ª.- Cuando se opera con un catalizador monolítico a velocidades lineales de paso de los gases elevadas, y una relación longitud/anchura de celda baja, se produce el fenómeno del *"escape del amoníaco"*. En las condiciones de operación utilizadas en este estudio, ( $GHSV = 6024 \text{ h}^{-1}$  y  $T = 350^\circ\text{C}$ ), para una relación longitud/anchura de celda de 22, el valor de la velocidad lineal a partir del cual se detecta el fenómeno del escape del amoníaco es de  $12 \text{ cms}^{-1}$  en C.N., mientras que para una relación longitud anchura de celda superior a 80 no aparece el fenómeno del escape del amoníaco a valores de la  $V_L$  iguales o menores de  $70 \text{ cms}^{-1}$ .

24ª.- *La presencia de  $\text{SO}_2$*  en la mezcla reaccionante, en concentraciones comprendidas entre 0 y 4500 ppm, no afecta a la velocidad global del proceso de Reducción Selectiva del óxido nítrico con el catalizador seleccionado.

25ª.- *La concentración de  $\text{SO}_3$  formado a lo largo del proceso* es prácticamente despreciable en todo el rango de concentraciones de  $\text{SO}_2$  alimentadas.

26<sup>a</sup>.- *Utilizando el catalizador monolítico* seleccionado, con una relación longitud/anchura de celda de 87, a una temperatura de reacción entre 300°C y 400°C, y una relación molar de NH<sub>3</sub> /NO próxima a la unidad, se alcanzan valores de conversión de NO superiores al 90%, siendo la concentración de amoníaco residual inferior a 5 ppm, para un valor de la velocidad espacial en C.N. de GHSV = 7000 h<sup>-1</sup>

27<sup>a</sup>.- El comportamiento del catalizador desarrollado a escala de laboratorio, *cumple los objetivos propuestos en este trabajo*, pues presenta las características, tanto físicas como químicas necesarias para poder ser aplicado en la descontaminación de las grandes plantas de combustión.

## **V. BIBLIOGRAFIA**

1. Seinfeld, H., *Contaminación Atmosférica*, Ed. McGraw-Hill, (1978).
2. Siddigi, A.A.; Tenini, J.W., *Hyd. Proc.* 11, 123 (1984).
3. Lester, G.R., "Heterogeneous Catalysis. Selected American Histories". A.C.S. Symp. Ed. A.C.S. Washington D.C, 222, 415 (1983).
4. Feal, A., *Ing. Quim.* 6, 41 (1984).
5. Hales, J.M., *Stud. Env. Sci.* 21, 51 (1982).
6. Gibson, J.H.; Linthurst, R.A., *Stud. Env. Sci.* 21, 577 (1982).
7. Dickson, W., *Stud. Env. Sci.* 21, 555 (1982).
8. Halberstadt, M.L.J., *Air. Cont. Ass.* 35 (3), 219-223 (1985).
9. Castiella Villacampa, E.; Asuar Alonso, O., *Química e Industria*, 35 (11), 1031-1035 (1989).
10. Zeldovich, B.Y., *Acta Physico Chemica URSS* 21, 4 (1946).
11. Stopka, V., *U.S. Pat.* 2, 506, 244 (1950).
12. Johnson, L.; Johnson, W.; O'Brien, D., *Chem. Eng. Progr.* 57, 00 (1961).
13. Andersen, H.C.; Green, W.; Romeo, P., *Engelhard Industries Tech. Bull.* 1, 100 (1966).
14. Keith, C.; Kenan, P.; Bair, D., *U.S. Pat.* 3, 565, 830 (1971).
15. DeLuca, J.P.; Campbell, L.E., *Adv. Mater. Catal.* 293 (1977).
16. Berger, H., *U.S. Pat.* 3, 533, 753 (1970).
17. Hollenback, R.Z., *U.S. Pat.* 3, 112, 184 (1963).
18. Bagley, R.D., *U.S. Pat.* 3, 790, 654 (1974).
19. Blanco, J.; Avila, P., *Química e Industria* 35 (5), 447-456 (1989).
20. Shah, R.K.; London, A.L., *Tech. Rep. No 75, Rept. Mech. Eng., Stanford University, Stanford, CA.* (1971).
21. Irandoust, S.; Andersson, B., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (3), 341-392 (1988).
22. Tucci, R.E.R; Thomson, W.J., *Hydrocarbon Processing* 123, (2) (1979).
23. Jarvi, G.A.; Mayo, K.B.; Bartholomew, C.H., *Chem. Eng. Commun* 4, 325 (1980).
24. Hatziantoniou, V.; Andersson, B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23, 82 (1984).
25. Parmaliana, A.; Crisafulli, C.; Maggiore, R., *React. Kinet. Catal. Lett.* 19, 155 (1982).

26. Soni, D.S.; Crynes, B.L., *ACCS Symp. Ser.*, 156, 207 (1981).
27. Ariga, O.; Kimura, M.; Taya, M.; Kobayashi, T., *J. Ferment. Technol.*, 64, 327 (1986).
28. Lydersen, B.K.; Pugh, G.G.; Paris, M.S.; Sharma, B.P; Noll, L.A., *Bio. Technol.*, 63 (1) (1985).
29. Vayenas, C.G.; Debenedetti, P.G.; Yentekakis, I.; Hegedus, L.L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 316 (1985).
30. Bernauer, B.; Simecek, A.; Vosolsobe, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47, 2087 (1982).
31. Ablow, C.M.; Wise, H., *Combust. Sci. Technol.*, 21, 35 (1979).
32. Bosch, H.; Janssen, F., *Catalysis Today* 2, (4) (1988).
33. Suyama, K.; Morii, A.; Nishimoto, Y.; Yokoyama, N., *Technical Review. Mitsubishi Heavy Ind.* 2, 1-7 (1983).
34. Kuroda, H et al., *Proc Joint Symp. on Stationary Combustion NO<sub>x</sub> Control. EPA-600/9-89-062b. Session 6A*, 39 56 (1989).
35. Eskinazi, D; Chichanowicz, J.E.; Linak, W.P.; Hall, R.E., *JAPCA*, 39 (8), 1.131 -1.139, 8 (1989).
36. Ando, J., *EPA-600/7-85/040*, 9 (1985).
37. Chichanowicz, J.E., *Power Engineering*, 36-38, 8 (1988).
38. Krueger, H.; Hamacher, V., *VGB Kraftwerkstechnik* 68 (1), 60-68 (1988).
39. Yaverbaum, L.H., *Nitrogen oxides Control and Removal. Ed. Noyes Data Corporation* (1979).
40. Morikawa, S.; Yoshida, K.; Takahashi, K.; Kunta, S., *Chem. Lett.*, 251 (1981).
41. Heck, R.M.; Bonacci, J.C.; Chen, J.M., *80<sup>th</sup> Annual Meeting of APCA*, 52.3, June (1987).
42. Williams, J.L.; Lachman, I.M.; Rosenbush, T.F., *81<sup>st</sup> Annual Meeting of APCA*, 83.3, Texas, June (1988).
43. Ando, I., *EPA. Technical Report*, 60017-83-027 (1983).
44. Boer, F.O.; Hegedus, L.L.; Gouker, T.R.; Zakk, P., *CHEMTECH* 5, 312 (1990).
45. Barthelemy, C., *Tesis Doctoral, UNED, Mayo* (1989).
46. Tomonari, K., et al., *JP 79114489* (1980).

47. Nishimoto, K., *JP 79146288 (1980)*.
48. Takeshi, O., *JP 77148497 (1989)*.
49. Biermann, J.J.P.; Janssen, F.J.J.G.; Ross, J.R.H., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8598-8693 (1990).
50. Wauthoz, P.; Ruwet, M.; Machej, T.; Grange, P., *Applied Catalysis*, **69**, 149-167 (1991).
51. Toering, W., *Stud. Env. Sci.* **21**, 671 (1982).
52. Blanco, J.; Avila, P.; Barthelemy, C.; Bahamonde, A.; Chacón, C; Ramos, J.M., *Pat. ES 2 009 397 (1989)*.
53. Bosch, H.; Bongers, A.; Enoch, G.; Snel, R.; Ross, J.R.H., *Catalysis Today*, **4**, 139-154 (1989).
54. Odenbrand, C.U.I.; Lundin, S.T.; Andersson, L.A.H., *App. Catal.*, **18**, 335 (1985).
55. Baiker, A; Dollenmeier, P; Glinski, M.; Reller, A., *Appl. Catal.*, **35**, 351 (1987).
56. Morikawa, S.; Yoshida, H. Takasaha, K; Kurita, S., *Chem. Lett.* **251** (1981).
57. Richardson, J.T., *Principles of Catalyst Development*, Ed. Plenum Press, NY (1989).
58. Alvarez, A., "Palygorskite-Septiolite. Ocurrances, genesis and uses". Ed. Elsevier, 253-287 (1984).
59. Blanco, J.; Avila, P.; Bahamonde, A; Barthelemy, C; Odriozola, J.A.; García de la Banda, J.F.; Heinemann, H., *Applied Catalysis*, **55**, 151-164 (1989).
60. Bond, G.C.; Flamerz, S., *Applied Catalysis*, **46**, 89-102 (1989).
61. Farmer et al., *The Infrared Spectra of Minerals*. Ed. V. C. Farmer (1974).
62. Serna, C; Ranturean, M. et al., *Bull. Groupe Franc. Argiles* **26**, 153-163 (1973).
63. Folgado, M.A., *Tesina de Licenciatura, Universidad Complutense de Madrid, Diciembre (1983)*.
64. Bond, G.C. et al., *Journal of catalysis* **57**, 476-473 (1979).
65. Capes, C.E., *Particle size enlargement. Handbook of Power Technology. (Amsterdam) Elsevier*, 28-32 (1980).
66. González, L. et al., *Anales de Química B*, **83** (2), 157-161 (1987).
67. Temprano, F.; Pérez Castells, *Química e Industria*, **35**, (5), 467-470 (1989).

68. Inomata, M.; Mori, A.; Miyamoto, T.; Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, **87**, 754 (1983).
69. Bond, G.C.; Zurita, J.P.; Flamerz, S.; Gellings, P.J.; Bosch, H.; van Ommen J.G.; Kip, B.J., *Appl. Catal.*, **22**, 361 (1986).
70. Serna, C.; Ahlrichs, J.L.; Serratos, J.M., *Clays and Clay Minerals*, **23**, 452-457 (1975).
71. Preisenger, A., *Clay and Clay minerals*, **6**, 61-67 (1959).
72. Preisenger, A., *Tenth National Conference on Clay Minerals*, 365-371 (1963).
73. Martin Vivaldi, J.L.; Cano Ruiz, J.; Martin Vivaldi, V., *Paper presented at IX Reunión Bienal de la RSE de Física y Química* (1958).
74. Meier, H.; Gut, G., *Chemical Engineering Science* **33**, 123-131 (1978).
75. Janssen, F.J.J.G.; van den Kerkhof, F.M.G.; Bosch, H.; Ross, J.R.H., *J. Phys. Chem* **91**, 5921-5927 (1987).
76. Kittrel, J.R., "Mathematical Modeling of Chemical Reactors". *Advn. Chem. Eng.* **8**, 97 (1970).
77. Hofman, H., *Adv. Chem. Ser.*, **109**, 519 (1972).
78. Froment, G.F., *AIChE J.* **21**, 1041 (1975).
79. Sundaran, K.M.; Froment, G.F., *Chem. Eng. Sci.* **32**, 601 (1977).
80. Sundaran, K.M.; Froment, G.F., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **17**, 174 (1978).
81. García-Ochoa, F.; Romero, A.; Querol, J., *Ind. Eng. Chem. Research* **28**, 43 (1989).
82. Dospekhov, B.A., *Field Experimentation. Statistical Procedures. Ed. Mir Publishers, Moscow* (1987).
83. Marquardt, D.L., *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **2**, 431 (1963).
84. Inomata, M.; Miyamoto, Y.; Murakami, Y.; *J. Catal.* **62**, 140 (1980).
85. Avila, P.; Bahamonde, A.; Barthelemy, C.; Blanco, J., *XI Simposio Iberoamericano de catálisis. Vol. III*, 1316-1324 (1988).
86. Froment, G.F. & Bischoff, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design. 2<sup>th</sup> Ed. J. Wiley* (1990).
87. Scott Fogler, H.; *Elements of Chemical Reaction Engineering. Ed. Prentice-Hall International* (1986).

88. Irandoust, S.; Andersson, B., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (3), 341-392 (1988).
89. Thoenes, D; Kramers, H., *Chem. Eng. Sci.* 8, 271 (1958).
90. Diwedevi, P.N.; Upadhyay, S.N., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Rev.* 16, 157 (1977).
91. Satterfield, C.N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Cambridge, Mass. MIT Press. (1970).
92. Bischoff, K.B., *AIChE J.* 11, 351-355 (1965).
93. Agar, D.W.; Ruppel, W., *Chem. Eng. Sci.*, 43 (8), 2073-2078 (1988).
94. Hegedus, L.L.; Pereira, C.J., *Chem. Eng. Sci.* 45 (8), 2027-2044 (1990).
95. Panagiotidis, T; Mueller, R., *DECHEMA-Monogr.*, 118 (Katalyse), 73-80 (1989).
96. Lefers, J.B.; Lodder, P.; Enoch, G.D.; *Chem. Eng. Technol.* 14, 192-200 (1991).