

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

**TESIS DOCTORAL**

**REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO<sub>x</sub> CON  
CATALIZADORES ESTRUCTURADOS EN UN REACTOR CON  
INVERSIÓN PERIÓDICA DE FLUJO**

**EMILIO MUÑOZ VEGA  
OCTUBRE, 2011**



*“Confía en el tiempo, que suele dar dulces  
salidas a muchas amargas dificultades”*

Miguel de Cervantes Saavedra





# INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>XIX</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
1.1. INTRODUCCIÓN .....	3
1.2. OBJETIVOS .....	6
<b>2. ASPECTOS TEORICOS</b> .....	<b>9</b>
2.1. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO (NO <sub>x</sub> ) .....	9
2.1.1. Formación .....	10
2.1.2. Efectos medioambientales .....	15
2.1.3. Emisiones y legislación .....	19
2.1.4. Eliminación de los NO <sub>x</sub> .....	22
2.1.4.1. Medidas primarias .....	22
2.1.4.2. Medidas secundarias .....	26
2.2. LA REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA (SCR) .....	28
2.2.1. La química de la SCR .....	32
2.2.2. Catalizadores SCR .....	34
2.2.3. Mecanismo de la reacción SCR .....	40
2.2.4. Efectos de las variables de operación .....	44
2.3. REACTORES PARA EL PROCESO SCR .....	48
2.3.1. Reactores de flujo inverso .....	50
<b>3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>55</b>
3.1. REACTIVOS .....	55
3.1.1. Gases .....	55
3.1.2. Catalizadores .....	55
3.1.3. Caracterización de catalizadores .....	57
3.1.3.1. Fisisorción de nitrógeno (BET) .....	57
3.1.3.2. Caracterización de materiales mediante técnicas de temperatura programada .....	58
3.1.3.3. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS) .....	60

3.1.3.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	61
3.2. REACTORES DE LECHO FIJO.....	62
3.2.1. <i>Unidad experimental para los estudios cinéticos</i> .....	62
3.2.2. <i>Unidad experimental para los estudios de validación del modelo</i> .....	64
3.3. REACTORES DE FLUJO INVERSO .....	67
3.3.1. <i>Reactor de flujo inverso isoterma</i> .....	67
3.3.2. <i>Reactor de flujo inverso adiabático</i> .....	70
3.4. MODELOS MATEMÁTICOS.....	78
3.4.1. <i>Modelo cinético</i> .....	80
3.4.2. <i>Modelos del RFR</i> .....	82
3.4.2.1. Descripción de los modelos matemáticos .....	82
3.4.2.2. Resolución matemática de los modelos dinámicos.....	86
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>93</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	93
4.1.1. <i>Ensayos de fisisorción de nitrógeno (BET)</i> .....	93
4.1.2. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i> .....	94
4.1.3. <i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i> .....	97
4.1.4. <i>Ensayos de temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)</i> .....	99
4.2. ESTUDIOS CINÉTICOS EN UN REACTOR DE LECHO FIJO ISOTERMO.....	100
4.2.1. <i>Ensayos de adsorción y desorción</i> .....	101
4.2.1.1. Adsorción y desorción de monóxido de nitrógeno (NO) .....	101
4.2.1.1. Adsorción y desorción de amoníaco (NH <sub>3</sub> ).....	102
4.2.2. <i>Cinética de reacción</i> .....	107
4.2.3. <i>Influencia de las variables de operación</i> .....	111
4.2.3.1. Influencia de la temperatura.....	111
4.2.3.2. Efecto del tiempo espacial.....	112
4.2.3.3. Efectos de la concentración de oxígeno .....	114
4.2.3.4. Oxidación del amoníaco .....	117
4.2.3.5. Relación NH <sub>3</sub> /NO .....	123
4.3. VALIDACIÓN DEL MODELO DINÁMICO EN UN REACTOR DE LECHO FIJO ISOTERMO .....	127
4.3.1. <i>Puesta a punto. Ensayos previos</i> .....	127
4.3.2. <i>Experimentos de adsorción y reacción</i> .....	128
4.3.3. <i>Ajustes de los parámetros del modelo</i> .....	133
4.4. ENSAYOS DE REACCIÓN EN UN REACTOR DE FLUJO INVERSO ISOTERMO.....	139
4.4.1. <i>Control de la temperatura en la unidad de flujo inverso</i> .....	139
4.4.2. <i>Estudios de reacción</i> .....	140
4.4.2.1. Selección de la configuración óptima de la alimentación de NH <sub>3</sub> .....	141
4.4.2.2. Respuesta del sistema ante perturbaciones en la concentración .....	150
4.4.3. <i>Simulaciones para el estudio de las variables de operación</i> .....	157
4.4.3.1. Validación del modelo matemático .....	157
4.4.3.2. Estudio de las variables de operación.....	158
4.5. EXPERIMENTOS EN UNA UNIDAD DE FLUJO INVERSO ADIABÁTICA.....	166

4.5.1. Puesta a punto del dispositivo experimental.....	166
4.5.2. Experimentos de reacción.....	169
4.5.3. Simulaciones para el estudio de las condiciones de operación.....	174
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>185</b>
<b>6. CONCLUSIONS.....</b>	<b>189</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>193</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>205</b>
8.1. CALIBRACIÓN DE EQUIPOS.....	205
8.1.1. Reguladores de flujo másico .....	205
8.1.2. Espectrómetro de masas .....	206
8.1.2.1. Selección de masas .....	206
8.1.2.2. Calibrado de las señales de salida, medidas MCD .....	207
8.2. PREPARACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES.....	208
8.2.1. Reactor de lecho fijo a escala de laboratorio .....	208
8.2.2. Reactor de lecho fijo a escala de planta piloto .....	209
8.2.3. Reactor de flujo inverso isoterma.....	213
8.2.4. Reactor de flujo inverso adiabático.....	217



## AGRADECIMIENTOS

Quería agradecer de manera general a todo el mundo que ha participado y me ha ayudado a lo largo de este proyecto y en especial a:

Mis tutores de tesis. Al Prof. Fernando Díez por dejarme entrar en el grupo de investigación, por la calma con la que afronta los “gabinetes de crisis”, las mil y una ideas y el apoyo, al Dr. Salvador Ordóñez por introducirme en el mundo de la caracterización y preparación de materiales y al Dr. Pablo Marín por la ayuda prestada con el código de MATLAB.

La Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT) y a la Universidad de Oviedo por financiar la investigación en la que he trabajado en estos años.

Magdeburg Max Planck Institute for letting me work in there along these years and specially to Prof. Andreas Seidel-Morgenstern as he has helped me to understand all the math tricks of modelling.

Dr. Aurelio Vega Granda, sin su ayuda no habría ni autómatas ni sistema de control y yo me habría quedado pegado a algún que otro cable. Por enseñarme que el “*lenguaje CPU*” es una manera perfecta de comunicación.

Todos los compañeros de grupo que han estado y están (Arcadio, Pocho, Rubén, Marta, Laura, Inés, Yoli, Javi...), gracias a todos porque, aunque las caras vayan cambiando, el buen ambiente en el laboratorio es siempre una constante.

El resto del personal del departamento; becarios, profesores, y PAS siempre dispuestos a comentar una duda y aportar un nuevo punto de vista. (incluidos Chema y Ángel radial en mano y con un humor increíble).

La gente con la que comparto y he compartido la sala de becarios (Violeta, Isma, Dani, Rita, Celsete, Leti, Miguel, Fani) todos y cada uno de vosotros habéis hecho que sea fácil subir a trabajar, incluso en los momentos de más tensión es un lugar perfecto para desahogarse.

Fede, Este, Carlos, Patri, Ire, Sergio, Saúl, sois increíbles y espero estar en la siguiente quedada. A María y Gemma, porque el tiempo que pasamos organizando cosas sea una mínima parte del tiempo que nos queda para seguir compartiendo cosas.

David Lesser and Richard Burns, not only for the help with the project but also for giving me the opportunity of meeting such a nice people as you are.

Los deportistas, Rober, Kike, Adri, Ayoa, Luis (perdón por las patadas) y a mis compañeros del gimnasio (Viti, Ángel Pablo, Chelo, Marcos, Manu, Omar, Antonio), gracias por hacerme desconectar en los momentos precisos .

La gente que conocí en Alemania; Henning, Volker, Ana, Javi, Israel... en un sitio nuevo y sin idea del idioma conseguisteis que me sintiera como en casa.

Bea, Silvia, Rober, Pili, Pepe, Laura y Esther, por todas las comilonas y eventos, sois más que amigos y se que nos quedan infinitas cosas por disfrutar juntos, siempre que me aguantéis, aunque se que es difícil.

Ainoa por dejarme pasar el tiempo a tu lado, todos los días espero poder estar cerca para aprender una cosa más, sin ti esta tesis no habría existido y yo no podría ser quien soy, gracias mi PAR-PAR-RUN.

Rubén Bermejo por todas las horas jugando al baloncesto, las noches rodeados de ancestros. Hay amistades más largas que la Tercera Edad, xD.

La pandilla más acogedora y envidiada del mundo mundial; Leti, Marta, Patri, Pau, Diana, Cris, Nicko, Martita, Arturo, Alberto, geniales amigos y mejores personas.

Mis amigos de la infancia y del pueblo (Pau, Ángel, Gra, Victor ,Santi, Javi, Lina, Ricky, Mariu, Cris, Carlos, Meli), por momentos inolvidables y charlas eternas, marquesinas incluidas.

Mis padres y mi hermana por una paciencia sin límites y un aguante no mucho menor, se que soy bastante difícil de llevar pero gracias a vosotros soy capaz de controlarme y no soltar el carácter ácido, a veces.

Mis abuelos, tíos, primos y a todo el resto de la familia por haberme ayudado a convertirme en la persona que soy y haberme apoyado de manera incondicional.

## RESUMEN

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son contaminantes atmosféricos de carácter altamente tóxico y principales responsables de la neblina fotoquímica. Por esta razón, es importante reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  de origen antropogénico. La reducción selectiva catalítica (SCR) con amoníaco es la técnica más ampliamente utilizada para el tratamiento de emisiones gaseosas con dichos contaminantes.

Los reactores de flujo inverso (RFR) son un tipo de reactores en los que se opera en un estado pseudoestacionario por medio de variaciones controladas en el sentido del flujo de la alimentación. Al provocar estos cambios se pueden mejorar determinadas características del proceso SCR, como es el calor acumulado en el reactor o los perfiles de concentración de reactivo dentro del reactor.

El primer paso para estudiar este tipo de reacción ha sido evaluar los parámetros característicos de los procesos de adsorción y desorción de amoníaco y de reducción del óxido de nitrógeno por reacción con amoníaco. Se han realizado experimentos con dos catalizadores comerciales en un reactor de lecho fijo con los catalizadores molidos, en condiciones isotermas y de control cinético por la reacción química.

Utilizando estos parámetros, se desarrolló un modelo matemático para simular el comportamiento de la reacción SCR de óxidos de nitrógeno con amoníaco en reactores de lecho fijo con catalizador estructurado (configuración usada industrialmente para limitar la caída de presión). Para obtener un mejor ajuste de las simulaciones a los datos experimentales obtenidos en un reactor de lecho fijo isoterma a escala de planta piloto, se ajustaron los parámetros de transferencia de materia.

El modelo optimizado, se ha validado por comparación con resultados experimentales, y se ha utilizado para estudiar la influencia de distintas variables de operación, tanto para la operación como lecho fijo convencional, como para operación con inversión periódica de flujo.

Se realizaron experimentos con una unidad de flujo inverso isotérmica constituida por dos unidades gemelas con diámetro interno 0.057 m y que suman

una longitud total de 0.9 m. Se ha estudiado el efecto en la operación del reactor de la posición de inyección de amoníaco en el sistema, bien alimentándolo junto al óxido de nitrógeno por los extremos del reactor, o por separado en la zona media. Asimismo, se estudiaron en detalle los efectos del tiempo entre los cambios de dirección en el flujo de la alimentación.

Por último, en una unidad de flujo inverso adiabática (diámetro interno 0.06 m; longitud total 0.5 m), se estudiaron los efectos térmicos de la reacción, en especial la posibilidad de utilizar el reactor de flujo inverso para aprovechar el calor de reacción generado, aún tratándose este caso de una reacción poco exotérmica. El aumento de temperatura en el reactor produce un aumento de la velocidad de reacción, permitiendo operar con temperaturas de alimentación menores.



## ABSTRACT

Nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) are noxious pollutants mainly because they are the most important contributors to urban smog. Due to this environmental hazard, it is important to decrease anthropogenic  $\text{NO}_x$  emissions. Selective catalytic reduction with ammonia ( $\text{NH}_3$ -SCR) is nowadays considered as the main technique used for this purpose.

Reverse flow reactors (RFR) are a special type of reactors that consist of a fixed bed reactor in which the inlet flow direction is changed periodically, operating in a pseudo steady state. By reversing the inlet flow direction periodically, improvements in some of the process variables can be achieved, i.e. the heat accumulated inside the reactor can be increased and reactants concentration profiles can be advantageously modified.

The first step in this study was the evaluation of the kinetic parameters involved in the adsorption/desorption of ammonia and the  $\text{NO}$  reduction. For this purpose, a small fixed bed reactor unit with grounded catalyst was used, operating in isothermal conditions and in absence of diffusional effects.

Using these parameters, a mathematical model was developed to simulate the behaviour fixed bed and reverse flow reactors. A monolith catalyst was selected, since this is the configuration used at industrial scale, because of their low pressure drop. In order to improve the fitting of simulations to experiments, the values of the controlling mass transport coefficients were fitted.

The improved model was used to study the influence of the operation variables on the reactor performance. The study was applied both to a pilot scale fixed bed reactor and a reverse flow reactor. The model was validated by comparison with experimental results.

The reactor performance was studied experimentally for injecting ammonia in co-current and side-stream flows, using an isothermal reverse flow reactor device consisting of two twin reactors, each with internal diameter 0.057 m, and length 0.45 m. Moreover, the switching time was also taken into account as a key factor in the reactor operation.

Finally,  $\text{NH}_3$ -SCR thermal behaviour in adiabatic RFR was studied in an experimental device of internal diameter 0.06 m, total length 0.5 m. RFR operation allows storing the reaction heat in the reactor, even for such a slightly exothermic reaction. By increasing the catalyst bed temperature, the reaction rate and performance of the process can be increased, or the inlet feed flow can be set to lower temperatures.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO POR SECTOR EN LOS PAÍSES DE LA EEA32 (2008). .....	4
FIGURA 2. QUÍMICA ATMOSFÉRICA DE LOS NO <sub>x</sub> (UHEREK, 2008; [N.127]).....	4
FIGURA 3. COMPARACIÓN DE LAS EMISIONES PREVISTAS CON LOS TECHOS PREFIJADOS PARA 2010 DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS (CONGRESS, 2011; [N.31]).....	5
FIGURA 4. EQUILIBRIO ENTRE NO Y AIRE EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (WIBERG Y COL., 2007; [N.129]).....	11
FIGURA 5. CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA FORMACIÓN DE NO Y NO <sub>2</sub> EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. ....	13
FIGURA 6. ESQUEMA DE LA SITUACIÓN NORMAL (IZDA.) Y DE LA INVERSIÓN TÉRMICA (DCHA.) (NAVARRA, 1998; [N.91]).....	16
FIGURA 7. ESQUEMA DE FORMACIÓN DE LA NIEBLA FOTOQUÍMICA (NAVARRA, 1998; [N.91]) .....	17
FIGURA 8. ESQUEMA DE LA FORMACIÓN DE LA LLUVIA ÁCIDA (NAVARRA, 1998; [N.91]).....	19
FIGURA 9. EVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE NO <sub>x</sub> EN LA UNIÓN EUROPEA ENTRE LOS AÑOS 1990 Y 2009. ....	20
FIGURA 10. EVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE NO <sub>x</sub> EN ESPAÑA DURANTE LOS AÑOS 1990-2009 (---). LA EMISIONES PARA EL 2010 SON PROYECCIONES (---) Y LA LÍNEA DISCONTINUA (---) CORRESPONDE A LOS LÍMITES DE EMISIÓN DEL PROTOCOLO DE GOTHENBURG PARA 2010. ....	21
FIGURA 11. DESVIACIONES EN PORCENTAJE DE LAS EMISIONES EN 2009 DE LOS PAÍSES EEA32 CON RESPECTO A LOS LÍMITES FIJADOS PARA EL 2010.....	22
FIGURA 12. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE NO <sub>x</sub> SEGÚN LA FUENTE DE N Y EL MEDIO REACTIVO (RODRÍGUEZ BAREA, 2008; [N.110]).....	23
FIGURA 13. FORMACIÓN DE NO <sub>x</sub> SEGÚN LA TEMPERATURA.....	23
FIGURA 14. FORMACIÓN DE NO <sub>x</sub> SEGÚN EL TIEMPO DE RESIDENCIA. ....	24
FIGURA 15. CONFIGURACIÓN <i>HIGH-DUST SCR</i> (NOVA Y COL., 2006; [N.95] <i>ADAPTACIÓN</i> ).....	30
FIGURA 16. CONFIGURACIÓN <i>LOW-DUST SCR</i> (NOVA Y COL., 2006; [N.95] <i>ADAPTACIÓN</i> ).....	31
FIGURA 17. CONFIGURACIÓN <i>TAIL-END SCR</i> (NOVA Y COL., 2006; [N.95] <i>ADAPTACIÓN</i> ).....	31
FIGURA 18. CONVERSIÓN DE NO <sub>x</sub> EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA EN LA SCR. ....	34
FIGURA 19. EJEMPLO DE LOS ESTRUCTURAS DE LOS CATALIZADORES UTILIZADAS EN LA OPERACIÓN SCR (NOVA Y COL., 2006; [N.95]).....	35
FIGURA 20. TIPOS DE ESTRUCTURAS SUPERFICIALES EN CATALIZADORES V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	39
FIGURA 21. CONVERSIÓN DE NO FRENTE A TEMPERATURA: (A) WO <sub>3</sub> (9%)/TiO <sub>2</sub> ; (B) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.78%)/TiO <sub>2</sub> ; (C) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1.4%)/TiO <sub>2</sub> ; (D) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.78%)±WO <sub>3</sub> (9%)/TiO <sub>2</sub> ; (E) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1.4%)±WO <sub>3</sub> (9%)/TiO <sub>2</sub> .....	39
FIGURA 22. ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA EL NH <sub>3</sub> ADSORBIDO SOBRE UN CATALIZADOR V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> : (A) ENLACE LEWIS EN CENTROS Ti; (B) H LIGADO EN CENTROS O; (C) ENLACE LEWIS EN CENTROS VANADIOS; (D) IONES DE AMONIO LIGADO EN CENTROS BRØNSTED V (BUSCA Y COL., 1998; [N.25]).....	41
FIGURA 23. MECANISMO <i>AMIDA-MITROSAMIDA</i> PROPUESTO PARA LA REACCIÓN SCR EN CATALIZADORES DE ÓXIDOS METÁLICOS BASADOS EN VANADIO. ....	42
FIGURA 24. MECANISMO DE LA REACCIÓN SCR SOBRE UN CATALIZADOR V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> , PROPUESTO POR BOSCH Y JANSSEN (CIARDELLI Y COL., 2007; [N.29]).....	43
FIGURA 25. EFECTO DE LA RELACIÓN NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> EN LA EFICACIA DE LA SCR DE NO <sub>x</sub> .....	45

FIGURA 26. DINÁMICA DE LA REACCIÓN SCR: SE REALIZA UN AUMENTO LINEAL EN LA ALIMENTACIÓN DE NH <sub>3</sub> (--) (BERGER Y COL., 2008; [N.13]).	45
FIGURA 27. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE O <sub>2</sub> SOBRE LA CONVERSIÓN DE NO <sub>x</sub> EN CATALIZADORES V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> (NOVA Y COL., 2006; [N.96]).	46
FIGURA 28. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE O <sub>2</sub> SOBRE LA CONVERSIÓN DE NO <sub>x</sub> EN CATALIZADORES V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> (NOVA Y COL., 2006; [N.96]).	46
FIGURA 29. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SO <sub>2</sub> SOBRE LA CONVERSIÓN DE NO <sub>x</sub> EN CATALIZADORES V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> (NOVA Y COL., 2006; [N.96]).	47
FIGURA 30. ESQUEMA DE UN REACTOR DE FLUJO INVERSO.	50
FIGURA 31. EVOLUCIÓN DE LOS PERFILES DE TEMPERATURA EN EL RFR.	51
FIGURA 32. PAREDES DE LOS CANALES DEL CATALIZADOR A.	56
FIGURA 33. PAREDES DE LOS CANALES DEL CATALIZADOR B.	56
FIGURA 34. ÁREA TRANSVERSAL DE UN MONOLITO COMERCIAL (ADAPTACIÓN).	57
FIGURA 35. ANALIZADOR TPD/TPR 2900.	59
FIGURA 36. EQUIPO DE ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.	61
FIGURA 37. DIAGRAMA DE FLUJO DEL REACTOR DE LECHO FIJO PARA LA CINÉTICA INTRÍNSECA.	63
FIGURA 38. POSICIÓN DE LOS TERMOPARES DE CONTROL Y MEDIDA PARA LA UNIDAD DE LECHO FIJO A ESCALA PILOTO.	65
FIGURA 39. DIAGRAMA DE FLUJO DEL REACTOR DE LECHO FIJO DE TAMAÑO PLANTA PILOTO.	66
FIGURA 40. ESQUEMA DEL REACTOR DE FLUJO INVERSO ISOTERMO.	67
FIGURA 41. SISTEMA DE CONTROL Y MEDICIÓN DE TEMPERATURA EN LA UNIDAD DE FLUJO INVERSO ISOTERMA.	69
FIGURA 42. FOTOGRAFÍA DEL AUTÓMATA CONSTRUIDO PARA LA UNIDAD DE FLUJO INVERSO ISOTERMA.	70
FIGURA 43. ESQUEMA DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA EL REACTOR DE FLUJO INVERSO.	71
FIGURA 44. VISTA DE LOS CONDUCTOS DE ALIMENTACIÓN DE AIRE AMBIENTAL A CADA UNA DE LAS SECCIONES.	74
FIGURA 45. HORNO DE SIETE SECCIONES QUE RODEA AL REACTOR.	75
FIGURA 46. PLANTA DE UNA DE LAS SECCIONES DEL HORNO.	75
FIGURA 47. ESQUEMA DEL SISTEMA DE REGISTRO Y CONTROL.	77
FIGURA 48. REACCIÓN SCR EN UN CATALIZADOR DE VANADIO/TITANIO (TOPSØE Y COL., 1995; [N.123]).	80
FIGURA 49. EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DANCKWERTS EN LA SECCIÓN NORMAL DEL REACTOR.	84
FIGURA 50. FUNDAMENTO DEL MÉTODO DE LAS LÍNEAS.	87
FIGURA 51. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS CATALIZADORES A (IZDA.) Y B (DCHA.).	93
FIGURA 52. ESPECTROS XPS DEL WOLFRAMIO PARA AMBOS CATALIZADORES.	95
FIGURA 53. MICROGRAFÍAS DE BARRIDO DEL CATALIZADOR A.	97
FIGURA 54. MICROGRAFÍAS DE BARRIDO DEL CATALIZADOR B.	97
FIGURA 55. ESPECTRO ELEMENTAL DE LA MUESTRA DEL CATALIZADOR A EN EL PUNTO 1.	98
FIGURA 56. ENSAYO DE TPD DE AMONIACO PARA EL CATALIZADOR A. LOS DATOS MUESTRAN LA TEMPERATURA (---) A LO LARGO DEL PROCESO Y LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL QUE CORRESPONDE AL NH <sub>3</sub> (---).	99
FIGURA 57. ENSAYO DE TPD DE AMONIACO PARA EL CATALIZADOR B. LOS DATOS MUESTRAN LA TEMPERATURA (---) A LO LARGO DEL PROCESO Y LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL QUE CORRESPONDE AL NH <sub>3</sub> (---).	100
FIGURA 58. ADSORCIÓN DE NO A 250°C PARA DOS FLUJOS DISTINTOS. LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DE NO PARA LOS FLUJOS TOTALES DE ALIMENTACIÓN DE 1 (---) Y 2 (---) LN/MIN, MIENTRAS QUE LA LÍNEA PUNTEADA CORRESPONDE A LA ENTRADA DE NO AL SISTEMA (---).	102
FIGURA 59. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NH <sub>3</sub> (286 PPMV) A UN FLUJO DE 1 LN/MIN Y 250°C (CAT. A). LAS SERIES DE DATOS SE CORRESPONDEN CON LA SALIDA DE NH <sub>3</sub> DEL SISTEMA (---), LA ENTRADA DEL NH <sub>3</sub> AL SISTEMA (---) Y LA TEMPERATURA DEL EXPERIMENTO (•••).	103

FIGURA 60. GRÁFICO EXPLICATIVO DE LOS CÁLCULOS DE LA CAPACIDAD DEL CATALIZADOR. LAS SERIES SE CORRESPONDEN CON LA SALIDA DE NH <sub>3</sub> DEL SISTEMA (---) Y CON LA ENTRADA DEL NH <sub>3</sub> (---).....	105
FIGURA 61. COMPARATIVA ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES (---) Y LOS DEL MODELO (---) PARA AMBOS CATALIZADORES (CAT. A, IZDA., CAT. B, DCHA.).....	107
FIGURA 62. REDUCCIÓN CON EL CAT. A (2 LN/MIN, 300°C). LAS LÍNEAS PUNTEADAS CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS, TANTO EL NH <sub>3</sub> (---) COMO EL NO (---), MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN CON LA SALIDA DE NH <sub>3</sub> (---) Y DEL NO (---).....	109
FIGURA 63. REDUCCIÓN CON EL CAT. B (2 LN/MIN, 300°C). LAS LÍNEAS PUNTEADAS CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS, TANTO EL NH <sub>3</sub> (---) COMO EL NO (---), MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN CON LA SALIDA DE NH <sub>3</sub> (---) Y DEL NO (---).....	109
FIGURA 64. EVOLUCIÓN DEL NO (CAT. A, 3 LN/MIN, NH <sub>3</sub> /NO≈1) A DISTINTAS TEMPERATURAS. LAS SERIES DE DATOS SE CORRESPONDEN CON LA SEÑAL DE SALIDA DE NO A 150 (---) 170 (---), 190 (---), 220 (---), 280 (---) Y 320 (---) °C RESPECTIVAMENTE.....	112
FIGURA 65. EVOLUCIÓN DEL NO (CAT. B, 250°C, NH <sub>3</sub> /NO≈0.6) A DISTINTOS FLUJOS. LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A LA SALIDA DE NO PARA LOS FLUJOS TOTALES DE ALIMENTACIÓN DE 1 (---), 2 (---) Y 3 (---) LN/MIN.....	113
FIGURA 66. ETAPA DE ADSORCIÓN DE NH <sub>3</sub> (CAT. B, 250°C) A DISTINTOS FLUJOS. LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A LA SALIDA DE NO PARA LOS FLUJOS TOTALES DE ALIMENTACIÓN DE 1 (---), 2 (---) Y 3 (---) LN/MIN.....	114
FIGURA 67. REACCIÓN CON EL CATALIZADOR B (1 LN/MIN, 250°C) CON 0% DE OXÍGENO. LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> (---) Y DEL NO (---), MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS AL SISTEMA, NH <sub>3</sub> (---) Y NO (---).....	115
FIGURA 68. EVOLUCIÓN DEL NO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO (1 LN/MIN, 250°C). LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A LOS EXPERIMENTOS LLEVADOS A CABO CON 21% (---), 8% (---) Y 0% (---) DE OXÍGENO RESPECTIVAMENTE.....	116
FIGURA 69. SEÑAL DE AMONIACO DURANTE LAS ETAPAS DE ADSORCIÓN Y REACCIÓN CON <i>BYPASS</i> A DISTINTAS TEMPERATURAS (CAT. B, 3 LN/MIN, NH <sub>3</sub> /NO≈0.6). LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> PARA LAS TEMPERATURAS 150 (---), 250 (---), 300 (---) Y 350 (---) °C, MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE REACTIVOS AL SISTEMA, NH <sub>3</sub> (---) Y NO (---).....	118
FIGURA 70. SEÑAL DE NO DURANTE LAS ETAPAS DE ADSORCIÓN Y REACCIÓN CON <i>BYPASS</i> A DISTINTAS TEMPERATURAS (CAT. B, 3 LN/MIN, NH <sub>3</sub> /NO≈0.6). LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> PARA LAS TEMPERATURAS 150 (---), 250 (---), 300 (---) Y 350 (---) °C, MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE REACTIVOS AL SISTEMA, NH <sub>3</sub> (---) Y NO (---).....	119
FIGURA 71. OXIDACIÓN DE AMONIACO A DIFERENTES TEMPERATURAS (CAT. A, 2 LN/MIN, 500 PPMV NH <sub>3</sub> ). LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A LA SEÑAL DE SALIDA DE NO A 180 (---), 250 (---) Y 300 (---) °C.....	120
FIGURA 72. SEÑAL DE RESPUESTA DEL SISTEMA PARA EL NO <sub>2</sub> A DISTINTAS TEMPERATURAS (CAT. A, 2 LN/MIN, 500 PPMV NH <sub>3</sub> ). LAS SERIES DE DATOS SE CORRESPONDEN CON LA SEÑAL DE SALIDA DEL NO <sub>2</sub> A 180 (---), 250 (---) Y 300 (---) °C.....	121
FIGURA 73. OXIDACIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA AMBIENTE (CAT. A, 1 LN/MIN, 500 PPMV NH <sub>3</sub> ). LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A LOS EXPERIMENTOS EN LOS QUE SE USA COMO GAS PORTADOR LA BALA DE AIRE (---), EL COMPRESOR (---) O EL NITRÓGENO (---).....	122
FIGURA 74. REACCIÓN CON EL CAT. B A DISTINTAS RELACIONES NH <sub>3</sub> /NO (2 LN/MIN Y 250°C). LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> (---) Y DEL NO (---), MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS AL SISTEMA, NH <sub>3</sub> (---) Y NO (---).....	124

FIGURA 75. REACCIÓN CON LA RELACIÓN $\text{NH}_3/\text{NO}$ IGUAL A UNO (CAT. A, 2 LN/MIN Y 250°C). LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL $\text{NH}_3$ (---) Y DEL $\text{NO}$ (---), MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS AL SISTEMA, $\text{NH}_3$ (---) Y $\text{NO}$ (---). .....	125
FIGURA 76. RELACIÓN $\text{NH}_3/\text{NO}$ vs. CONVERSIÓN DE $\text{NO}$ PARA AMBOS CATALIZADORES (CAT. A A LA IZDA. Y CAT. B A LA DCHA.). LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A 1 LN/MIN Y 250°C (---), 2 LN/MIN Y 250°C (---), 1 LN/MIN Y 300°C (---) Y 2 LN/MIN Y 300°C (---). .....	126
FIGURA 77. FOTOGRAFÍA DE LOS MONOLITOS ANTES Y DESPUÉS DE LA MECANIZACIÓN DE LOS MISMOS. ....	129
FIGURA 78. EJEMPLO DE EXPERIMENTO DE ADSORCIÓN EN EL LECHO FIJO ISOTERMO A ESCALA PILOTO. LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL $\text{NH}_3$ (---) Y DEL $\text{NO}$ (---), MIENTRAS QUE LA LÍNEA PUNTEADA SE CORRESPONDE CON LA ENTRADA DE $\text{NH}_3$ AL SISTEMA (---). ....	130
FIGURA 79. EVOLUCIÓN DE LA SEÑAL DE $\text{NO}$ EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN $\text{NH}_3/\text{NO}$ (12 LN/MIN Y 250°C). LA LÍNEA SÓLIDA CORRESPONDE A LA SEÑAL DE SALIDA DEL $\text{NO}$ (---), MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS AL SISTEMA, $\text{NO}$ (---) Y $\text{NH}_3$ (---). .....	131
FIGURA 80. RESPUESTA DEL REACTOR DE LECHO FIJO MONOLÍTICO ISOTERMO A 300°C (AMBOS REACTIVOS SE ALIMENTAN A LA VEZ). LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL $\text{NO}$ PARA LOS FLUJOS DE 8 (---), 10 (---) Y 12 (---) LN/MIN, MIENTRAS QUE LA LÍNEA PUNTEADA SE CORRESPONDE CON LA SEÑAL DE ENTRADA DEL $\text{NO}$ (---). .....	132
FIGURA 81. RESPUESTA DEL REACTOR DE LECHO FIJO MONOLÍTICO ISOTERMO A 10 LN/MIN (PRIMERO SE ALIMENTA $\text{NO}$ Y, UNA VEZ IGUALADAS LAS CONCENTRACIONES DE ENTRADA Y SALIDA, SE AÑADE EL $\text{NH}_3$ ). LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL $\text{NO}$ A 180 (---), 250 (---) Y 300 (---) °C, MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS PUNTEADAS SE CORRESPONDEN CON LA ENTRADA DE LOS REACTIVOS AL SISTEMA, $\text{NH}_3$ (---) Y $\text{NO}$ (---). .....	133
FIGURA 82. EFECTO DE LA POROSIDAD DEL LECHO EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE AMONIACO. LAS LÍNEAS AZULES (---) CORRESPONDEN A SIMULACIONES, MIENTRAS QUE LA LÍNEA GRANATE (---) ES EL EXPERIMENTO (12 LN/MIN, 240°C, ENTRADA DE $\text{NH}_3$ DE 500 PPMV). LA POROSIDAD VARÍA ENTRE 0.75 Y 0.95. ....	135
FIGURA 83. EFECTO DE LA TORTUOSIDAD DEL LECHO EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE AMONIACO. LAS LÍNEAS AZULES (---) CORRESPONDEN A SIMULACIONES, MIENTRAS QUE LA LÍNEA GRANATE (---) ES EL EXPERIMENTO (8 LN/MIN, 240°C, ENTRADA DE $\text{NH}_3$ DE 500 PPMV). LA TORTUOSIDAD VARÍA ENTRE 2 Y 5. ....	135
FIGURA 84. EFECTO DE LA POROSIDAD INTERNA DEL CATALIZADOR EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE AMONIACO. LAS LÍNEAS AZULES (---) CORRESPONDEN A SIMULACIONES, MIENTRAS QUE LA LÍNEA GRANATE (---) ES EL EXPERIMENTO (10 LN/MIN, 180°C, ENTRADA DE $\text{NH}_3$ DE 500 PPMV). LA POROSIDAD VARÍA ENTRE 0.4 Y 1. ....	136
FIGURA 85. EFECTO DEL ESPESOR DE LA CAPA DE <i>WASHCOATING</i> EN LA ADSORCIÓN DE AMONIACO. LAS LÍNEAS AZULES (---) CORRESPONDEN A SIMULACIONES, MIENTRAS QUE LA LÍNEA GRANATE (---) ES EL EXPERIMENTO (14 LN/MIN, 180°C, ENTRADA DE $\text{NH}_3$ DE 500 PPMV). EL ESPESOR VARÍA ENTRE 0.8 Y $1.4 \times 10^{-4}$ M. ....	137
FIGURA 86. EFECTO DE LA POROSIDAD INTERNA EN LA REACCIÓN CON $\text{NH}_3$ TRAS UNA INYECCIÓN DE $\text{NO}$ . LAS LÍNEAS AZULES (---) CORRESPONDEN A SIMULACIONES, MIENTRAS QUE LA LÍNEA GRANATE (---) ES EL EXPERIMENTO (10 LN/MIN, 300°C, ENTRADA DE $\text{NH}_3$ DE 500 PPMV Y RELACIÓN $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ ). ....	138
FIGURA 87. EFECTO DEL ESPESOR DEL <i>WASHCOATING</i> EN LA REACCIÓN CON $\text{NH}_3$ TRAS UNA INYECCIÓN DE $\text{NO}$ . LAS LÍNEAS AZULES (---) CORRESPONDEN A SIMULACIONES, MIENTRAS QUE LA LÍNEA GRANATE (---) ES EL EXPERIMENTO (10 LN/MIN, 300°C, ENTRADA DE $\text{NH}_3$ DE 500 PPMV Y RELACIÓN $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ ). ....	138
FIGURA 88. COMPARACIÓN DE LA ADSORCIÓN PARA LAS DOS CONFIGURACIÓN DE INYECCIÓN DE $\text{NH}_3$ (10 LN/MIN, 200°C, $T_{\text{sw}} = 100$ s). LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL $\text{NH}_3$ PARA LOS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y <i>COCORRIENTE</i> (---). ....	141

FIGURA 89. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE LA ETAPA DE ADSORCIÓN PARA LAS DOS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> (10 LN/MIN, 200°C Y T <sub>sw</sub> = 100 s). LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> PARA LOS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---) .....	142
FIGURA 90. CURVAS DE LA EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN DE LECHO OCUPADO PARA LAS DOS CONFIGURACIÓN DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> (COCORRIENTE (IZDA.) Y ALIMENTACIÓN CENTRAL (DCHA.)). LAS CONDICIONES DE LAS SIMULACIONES SON 10 LN/MIN, 200°C Y T <sub>sw</sub> = 100 s.....	143
FIGURA 91. COMPARATIVA DE LA SEÑAL DE NO EN LA ETAPA DE ADSORCIÓN DE NH <sub>3</sub> (300°C, T <sub>sw</sub> =100 s). LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LA SALIDA DEL NO PARA LA CONFIGURACIÓN COCORRIENTE (5 (---), 10 (---) Y 15 (---) LN/MIN) Y PARA LA CONFIGURACIÓN ALIMENTACIÓN CENTRAL (5 (---), 10 (---) Y 15 (---) LN/MIN).....	144
FIGURA 92. RESPUESTA DE LA SEÑAL DE NH <sub>3</sub> CON EL LECHO PRESATURADO (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =100 s, 200°C) PARA AMBAS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> . LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> PARA LAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---).....	145
FIGURA 93. RESPUESTA DE LA SEÑAL DE NO CON EL LECHO PRESATURADO (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =100 s, 200°C) PARA AMBAS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> . LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO PARA LAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---).....	145
FIGURA 94. RESPUESTA DE LA SEÑAL DE NH <sub>3</sub> CON EL LECHO SATURADO EN NO (5 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =100 s, 200°C) PARA AMBAS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> . LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NH <sub>3</sub> PARA LAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---).....	146
FIGURA 95. RESPUESTA DE LA SEÑAL DE NO CON EL LECHO SATURADO EN NO (5 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =100 s, 200°C) PARA AMBAS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> . LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO PARA LAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---).....	146
FIGURA 96. SEÑALES DE RESPUESTA DEL NO <sub>2</sub> PARA LAS ETAPAS DE SATURACIÓN DE NO REALIZADOS A 200°C Y CON UN T <sub>sw</sub> = 100 s. LAS SERIES DE DATOS SE CORRESPONDEN CON LA SEÑAL DE SALIDA DE NO <sub>2</sub> A 5 (---), 10 (---) Y 15 (---) LN/MIN. ....	147
FIGURA 97. SEÑALES DE RESPUESTA DEL NO <sub>2</sub> PARA LAS ETAPAS DE SATURACIÓN DE NO REALIZADOS A 5 LN/MIN Y CON UN T <sub>sw</sub> = 50 s. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO <sub>2</sub> PARA LOS CONFIGURACIONES COCORRIENTE A 200°C (---) Y ALIMENTACIÓN CENTRAL A 300°C (---).....	148
FIGURA 98. RESPUESTA DE LA SEÑAL DE NH <sub>3</sub> PARA LA REACCIÓN CON AMBOS REACTIVOS A LA VEZ (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =100 s, 200°C) PARA AMBAS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> . LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LA SALIDA DEL NH <sub>3</sub> PARA LAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---).....	149
FIGURA 99. RESPUESTA DE LA SEÑAL DE NO PARA LA REACCIÓN CON AMBOS REACTIVOS A LA VEZ (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =100 s, 200°C) PARA AMBAS CONFIGURACIONES DE INYECCIÓN DE NH <sub>3</sub> . LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LA SALIDA DEL NO PARA LAS CONFIGURACIONES DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y COCORRIENTE (---).....	149
FIGURA 100. RESPUESTA DEL SISTEMA ANTE UNA PERTURBACIÓN EN LA SEÑAL DE ENTRADA DE NO PARTIENDO DE UN LECHO PARCIALMENTE SATURADO (T <sub>sw</sub> = 50 s, 200°C, COCORRIENTE). LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO CORRESPONDEN A LOS EXPERIMENTOS A 5 (---), 10 (---) Y 15 (---) LN/MIN, RESPECTIVAMENTE.....	151
FIGURA 101. RESPUESTA DEL SISTEMA ANTE UNA PERTURBACIÓN EN LA SEÑAL DE ENTRADA DE NO PARTIENDO DE UN LECHO PARCIALMENTE SATURADO (T <sub>sw</sub> = 100 s, 10 LN/MIN, ALIMENTACIÓN CENTRAL). LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO CORRESPONDEN A LAS EXPERIMENTOS A 200 (---) Y 300 (---) °C, RESPECTIVAMENTE.....	152
FIGURA 102. RESPUESTA DEL SISTEMA ANTE UNA PERTURBACIÓN EN LA SEÑAL DE ENTRADA DE NO (10 LN/MIN, ALIMENTACIÓN CENTRAL). LAS CONDICIONES INICIALES SE CORRESPONDEN CON UN LECHO PARCIALMENTE SATURADO (T <sub>sw</sub> =50 s) (---) Y CON UN LECHO SIN NH <sub>3</sub> ADSORBIDO (T <sub>sw</sub> =100 s) (---).....	153

FIGURA 103. RESPUESTA DEL SISTEMA ANTE UNA PERTURBACIÓN EN LA SEÑAL DE ENTRADA DE NO (300°C, 10 LN/MIN, $T_{sw} = 50$ S, LECHO SIN NH <sub>3</sub> ADSORBIDO). LAS CONDICIONES CORRESPONDEN CON LA CONFIGURACIÓN DE ALIMENTACIÓN CENTRAL (---) Y CON LA CONFIGURACIÓN COCORRIENTE (---).....	153
FIGURA 104. SEÑAL DE NO <sub>2</sub> ANTE UNA PERTURBACIÓN EN LA SEÑAL DE ENTRADA DE NO (10 LN/MIN, $T_{sw} = 50$ S, ALIMENTACIÓN CENTRAL). LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO <sub>2</sub> CORRESPONDEN A UN LECHO PARCIALMENTE SATURADO A 200°C (---) Y A UN LECHO SIN NH <sub>3</sub> ADSORBIDO A 300°C (---).....	156
FIGURA 105. CONCENTRACIONES A LA SALIDA DEL REACTOR DE NO (IZDA.) Y NH <sub>3</sub> (DCHA.) PARA 10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 50$ S Y COCORRIENTE. LAS LÍNEAS SE CORRESPONDEN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES (---) Y LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES (---).....	157
FIGURA 106. CONCENTRACIONES A LA SALIDA DEL REACTOR DE NO (IZDA.) Y NH <sub>3</sub> (DCHA.) PARA 15 LN/MIN, 300°C, $T_{sw} = 100$ S Y COCORRIENTE. LAS LÍNEAS SE CORRESPONDEN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES (---) Y LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES (---).....	157
FIGURA 107. CONCENTRACIONES A LA SALIDA DEL REACTOR DE NO (IZDA.) Y NH <sub>3</sub> (DCHA.) PARA 15 LN/MIN, 300°C, $T_{sw} = 100$ S Y ALIMENTACIÓN CENTRAL.. LAS LÍNEAS SE CORRESPONDEN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES (---) Y LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES (---).....	158
FIGURA 108. CONCENTRACIONES A LA SALIDA DEL REACTOR DE NO (IZDA.) Y NH <sub>3</sub> (DCHA.) PARA 10 LN/MIN, 300°C, $T_{sw} = 50$ S Y ALIMENTACIÓN CENTRAL. LAS LÍNEAS SE CORRESPONDEN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES (---) Y LOS RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES (---).....	158
FIGURA 109. SEÑALES DE SALIDA PARA EL NH <sub>3</sub> (IZDA.) Y PARA EL NO (DCHA.) (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S, COCORRIENTE). LAS SERIES CORRESPONDEN A LONGITUDES DEL REACTOR DE 0.04 (---), 0.06 (---), 0.08 (---), 0.14 (---) Y 0.26 (---) M., RESPECTIVAMENTE.....	159
FIGURA 110. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S, COCORRIENTE). LAS SERIES CORRESPONDEN A LONGITUDES DEL REACTOR DE 0.04 (---), 0.06 (---), 0.08 (---), 0.14 (---) Y 0.26 (---) M., RESPECTIVAMENTE.....	160
FIGURA 111. SEÑALES DE SALIDA PARA EL NH <sub>3</sub> (IZDA.) Y PARA EL NO (DCHA.) (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S, COCORRIENTE). LAS SERIES CORRESPONDEN A DIÁMETROS DEL REACTOR DE 0.02 (---), 0.03 (---), 0.04 (---), 0.05 (---) Y 0.06 (---) M., RESPECTIVAMENTE.....	161
FIGURA 112. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S, COCORRIENTE). LAS SERIES CORRESPONDEN A DIÁMETROS DEL REACTOR DE 0.02 (---), 0.03 (---), 0.04 (---), 0.05 (---) Y 0.06 (---) M., RESPECTIVAMENTE.....	161
FIGURA 113. INFLUENCIA DEL DIÁMETRO DEL REACTOR SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE NH <sub>3</sub> (IZDA.) Y DE NO (DCHA.) A LA SALIDA (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S). LAS SERIES CORRESPONDEN LA CONFIGURACIÓN COCORRIENTE (---) Y ALIMENTACIÓN CENTRAL (---), RESPECTIVAMENTE.....	163
FIGURA 114. INFLUENCIA DE LA LONGITUD DEL REACTOR SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE NH <sub>3</sub> (IZDA.) Y DE NO (DCHA.) A LA SALIDA (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S). LAS SERIES CORRESPONDEN LA CONFIGURACIÓN COCORRIENTE (---) Y ALIMENTACIÓN CENTRAL (---), RESPECTIVAMENTE.....	163
FIGURA 115. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> PARA LA CONFIGURACIÓN COCORRIENTE (IZDA.) Y ALIMENTACIÓN CENTRAL (DCHA.) (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S). LAS SERIES CORRESPONDEN A LONGITUDES DEL REACTOR DE 0.04 (---), 0.06 (---), 0.08 (---), 0.14 (---) Y 0.26 (---) M., RESPECTIVAMENTE.....	163
FIGURA 116. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> PARA LA CONFIGURACIÓN COCORRIENTE (IZDA.) Y ALIMENTACIÓN CENTRAL (DCHA.) (10 LN/MIN, 200°C, $T_{sw} = 100$ S). LAS SERIES CORRESPONDEN A DIÁMETROS DEL REACTOR DE 0.02 (---), 0.03 (---), 0.04 (---), 0.05 (---) Y 0.06 (---) M., RESPECTIVAMENTE.....	164



FIGURA 117. . FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =300 S, <i>COCORRIENTE</i> ). LAS SERIES CORRESPONDEN A LAS TEMPERATURAS DE 190 (---), 230 (---), 270 (---), 310 (---) Y 350 (---) °C., RESPECTIVAMENTE. ....	165
FIGURA 118. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =300 S, <i>ALIMENTACIÓN CENTRAL</i> ). LAS SERIES CORRESPONDEN A LAS TEMPERATURAS DE 190 (---), 230 (---), 270 (---), 310 (---) Y 350 (---) °C., RESPECTIVAMENTE. ....	165
FIGURA 119. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> (10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =300 S, <i>ALIMENTACIÓN CENTRAL</i> (DCHA.) Y <i>COCORRIENTE</i> (IZDA.)). LAS SERIES CORRESPONDEN AL COMIENZO (---), TIEMPO MEDIO (---) Y FINAL (---) DE UN CICLO EN EL ESTADO PSEUDOESTACIONARIO. ....	166
FIGURA 120. PERFILES DE CALENTAMIENTO PARA EL RFR ADIABÁTICO A 10 LN/MIN. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN CON LAS TEMPERATURAS EN EL INTERIOR DEL REACTOR Y ESTÁN NUMERADAS COMENZANDO POR LA PARTE MÁS BAJA; T1 (---), T2 (---), T3 (---), T4 (---), T5 (---) Y T6 (---). ....	168
FIGURA 121. PERFILES DE ENFRIAMIENTO PARA EL RFR ADIABÁTICO A 10 LN/MIN Y T <sub>sw</sub> = 50 S. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN CON LAS TEMPERATURAS EN EL INTERIOR DEL REACTOR Y ESTÁN NUMERADAS COMENZANDO POR LA PARTE MÁS BAJA; T1 (---), T2 (---), T3 (---), T4 (---), T5 (---) Y T6 (---). ....	169
FIGURA 122. PERFILES DE TEMPERATURAS PARA LA REACCIÓN CON ENTRADA A 150°C, 20 LN/MIN Y T <sub>sw</sub> = 50 S. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN CON LAS TEMPERATURAS EN EL INTERIOR DEL REACTOR Y ESTÁN NUMERADAS COMENZANDO POR LA PARTE MÁS BAJA; T1 (---), T2 (---), T3 (---), T4 (---), T5 (---) Y T6 (---). ....	171
FIGURA 123. SEÑAL DE SALIDA DE NO (ALIMENTACIÓN A 150°C, 20 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =50s.). LA SERIE DE DATOS SE CORRESPONDE CON LA CONCENTRACIÓN DE SALIDA DEL NO (---). ....	171
FIGURA 124. PERFILES DE TEMPERATURAS PARA LA REACCIÓN CON ENTRADA A 200°C, 10 LN/MIN Y T <sub>sw</sub> = 50 S. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN CON LAS TEMPERATURAS EN EL INTERIOR DEL REACTOR Y ESTÁN NUMERADAS COMENZANDO POR LA PARTE MÁS BAJA; T1 (---), T2 (---), T3 (---), T4 (---), T5 (---) Y T6 (---). ....	172
FIGURA 125. SEÑAL DE SALIDA DE NO (ALIMENTACIÓN A 150°C, 10 LN/MIN, T <sub>sw</sub> =50 S). LA SERIE DE DATOS SE CORRESPONDE CON LA CONCENTRACIÓN DE SALIDA DEL NO (---). ....	172
FIGURA 126. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UN EXPERIMENTO DE REACCIÓN A 10 LN/MIN, CON UN TIEMPO DE CONMUTACIÓN DE 100 S, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 200°C Y PRECALENTAMIENTO DEL LECHO A 190°C. ....	173
FIGURA 127. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 10 LN/MIN, CON UN TIEMPO DE CONMUTACIÓN DE 100 S, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 200°C Y PRECALENTAMIENTO DEL LECHO A 190°C. ....	173
FIGURA 128. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 15 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 250°C, PRECALENTAMIENTO A 250°C Y T <sub>sw</sub> = 50 S. ....	174
FIGURA 129. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 15 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 250°C, PRECALENTAMIENTO A 250°C Y T <sub>sw</sub> = 100 S. ....	175
FIGURA 130. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 15 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 250°C, PRECALENTAMIENTO A 250°C Y T <sub>sw</sub> = 300 S. ....	175
FIGURA 131. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 15 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 250°C, PRECALENTAMIENTO A 250°C Y T <sub>sw</sub> = 600 S. ....	175
FIGURA 132. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 15 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 250°C, PRECALENTAMIENTO A 250°C Y T <sub>sw</sub> = 1200 S. ....	176
FIGURA 133. TEMPERATURA DEL LECHO A LA MITAD (IZDA.) Y AL FINAL (DCHA.) DEL ÚLTIMO CICLO DE REACCIÓN PARA 15 LN/MIN, ALIMENTACIÓN A 250°C Y 5 H DE REACCIÓN. LAS SERIES CORRESPONDEN A LOS TIEMPOS DE CONMUTACIÓN DE DE 50 (---), 100 (---), 300 (---), 600 (---) Y 1200 (---) S. ....	176

FIGURA 134. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C, PRECALENTAMIENTO A 350°C Y $T_{sw} = 50$ s.....	177
FIGURA 135. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C, PRECALENTAMIENTO A 350°C Y $T_{sw} = 100$ s.....	178
FIGURA 136. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C, PRECALENTAMIENTO A 350°C Y $T_{sw} = 300$ s.....	178
FIGURA 137. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C, PRECALENTAMIENTO A 350°C Y $T_{sw} = 600$ s.....	178
FIGURA 138. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO PARA UNA SIMULACIÓN DE REACCIÓN A 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C, PRECALENTAMIENTO A 350°C, $T_{sw} = 100$ S Y 20 H DE REACCIÓN.....	179
FIGURA 139. FRACCIÓN DEL LECHO OCUPADO POR EL NH <sub>3</sub> PARA LA SIMULACIÓN DE 20 LN/MIN, $T_{sw}=100$ S, ALIMENTACIÓN A 100°C, PRECALENTAMIENTO DEL LECHO A 350°C Y 20 H DE REACCIÓN. LAS SERIES CORRESPONDEN A LOS TIEMPOS DE 2.5 (---), 5 (---), 7.5 (---), 10 (---), 12.5 (---) Y 15 (---) H.....	180
FIGURA 140. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA MÁXIMA DEL LECHO DURANTE EL TIEMPO EN EL QUE SE PERTURBA EL SISTEMA (SE ELIMINA EL NO DE LA ALIMENTACIÓN). LA ALIMENTACIÓN ES 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C Y $T_{sw} = 100$ s.....	181
FIGURA 141. PERFIL DE TEMPERATURA DEL LECHO EN LA REACCIÓN TRAS LA PERTURBACIÓN A 20 LN/MIN, TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN A 100°C Y $T_{sw} = 100$ s.....	181
FIGURA 142. PRUEBAS DE TIEMPO MUERTO PARA EL LECHO FIJO PEQUEÑO. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS INTENSIDADES DE SALIDA DEL NO PARA LOS FLUJOS DE 1 (---), 2 (---) Y 3 (---) LN/MIN. ....	209
FIGURA 143. OPTIMIZACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE CONTROL DEL HORNO PARA UN FLUJO DE 15 LN/MIN. LAS SERIES DE DATOS CORRESPONDEN A LA TEMPERATURA MEDIDA EN LA SUPERFICIE DEL LECHO POR LA PARTE INFERIOR DEL MISMO (T1 ---) Y POR LA PARTE SUPERIOR (T2 ---). ....	210
FIGURA 144. CAMBIOS EN EL FLUJO DE ALIMENTACIÓN PARA UNAS TEMPERATURAS DE CONTROL FIJAS. LAS LÍNEAS CONTINUAS CORRESPONDEN A LA TEMPERATURA MEDIDA EN LA SUPERFICIE DEL LECHO POR LA PARTE INFERIOR DEL MISMO (T1 ---) Y POR LA PARTE SUPERIOR (T2 ---), MIENTRAS QUE LA LÍNEA PUNTEADA SE CORRESPONDE CON EL FLUJO TOTAL DE ALIMENTACIÓN (AIRE ---). ....	211
FIGURA 145. PRUEBAS DE TIEMPO MUERTO PARA EL LECHO FIJO GRANDE. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS INTENSIDADES DE SALIDA DEL NO PARA LOS FLUJOS DE 8 (---) Y 10 (---) LN/MIN. ....	212
FIGURA 146. MODIFICACIONES DE LAS TEMPERATURAS DE CONTROL EN EL RFR ISOTERMO (10 LN/MIN, $T_{sw}=100$ s.). LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS TEMPERATURAS MEDIDAS, TANTO DE LA PARTE INFERIOR DEL LECHO EN LA PRIMERA (T1 ---) Y LA SEGUNDA (T4 ---) UNIDAD, COMO EN LA PARTE SUPERIOR DE LA PRIMERA (T2 ---) Y LA SEGUNDA (T3 ---) UNIDAD DEL REACTOR DE FLUJO INVERSO.....	214
FIGURA 147. TEMPERATURAS DE LA UNIDAD DE FLUJO INVERSO ISOTERMO PARA UN GRADIENTE DE TEMPERATURAS EN CONSIGNA DE 80°C ( $T_{superior} - T_{inferior}$ ), $T_{sw}=100$ s. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS TEMPERATURAS MEDIDAS, TANTO DE LA PARTE INFERIOR DEL LECHO EN LA PRIMERA (T1 ---) Y LA SEGUNDA (T4 ---) UNIDAD, COMO EN LA PARTE SUPERIOR DE LA PRIMERA (T2 ---) Y LA SEGUNDA (T3 ---) UNIDAD DEL REACTOR DE FLUJO INVERSO, MIENTRAS QUE LA LÍNEA PUNTEADA SE CORRESPONDE CON EL FLUJO TOTAL DE ALIMENTACIÓN (AIRE ---) .....	215
FIGURA 148. VARIACIÓN DE TEMPERATURAS EN LOS PUNTOS DE MEDIDA DE LA UNIDAD DE FLUJO INVERSO ISOTERMO PARA UN CASO EXTREMO (15 LN/MIN Y $T_{sw}=300$ s.). LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS TEMPERATURAS MEDIDAS, TANTO DE LA PARTE INFERIOR DEL LECHO EN LA PRIMERA (T1 ---) Y LA SEGUNDA (T4 ---) UNIDAD, COMO EN LA PARTE SUPERIOR DE LA PRIMERA (T2 ---) Y LA SEGUNDA (T3 ---) UNIDAD DEL REACTOR DE FLUJO INVERSO .....	216

FIGURA 149. PRUEBAS DE TIEMPO MUERTO PARA EL RFR ISOTERMO. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LAS SEÑALES DE SALIDA DEL NO PARA LOS FLUJOS Y TIEMPOS DE CONMUTACIÓN DE 5 LN/MIN Y 300s. (---), 10 LN/MIN Y 100s. (---) Y 15 LN/MIN Y 50s. (---) RESPECTIVAMENTE.....	217
FIGURA 150. PRUEBAS DE TIEMPO MUERTO PARA EL LECHO FIJO GRANDE. LAS LÍNEAS CORRESPONDEN A LA CONCENTRACIÓN DE SALIDA DEL NO PARA LOS FLUJOS DE 10 (---)LN/MIN. ....	217



## LISTA DE TABLAS

TABLA I: COMPUESTOS DE LA FAMILIA DE LOS NO <sub>x</sub> .....	9
TABLA II: CONTENIDOS EN N <sub>2</sub> EN DISTINTOS COMBUSTIBLES.....	12
TABLA III: FORMACIÓN DE NO <sub>x</sub> EN PROCESOS DE COMBUSTIÓN .....	14
TABLA IV: MEDIDAS PRIMARIAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES DE NO <sub>x</sub> (RODRÍGUEZ BAREA, 2008; [N.110]) .....	25
TABLA V: COMPARACIÓN ENTRE LOS MÉTODOS SCR Y SNCR.....	28
TABLA VI: REACCIONES SECUNDARIAS SOBRE CATALIZADORES SCR .....	34
TABLA VII: CARACTERÍSTICAS DE OPERACIÓN DE UN CATALIZADOR DE CADA TIPO PARA LA OPERACIÓN SCR.....	37
TABLA VIII: COMPOSICIÓN DE LOS GASES UTILIZADOS.....	55
TABLA IX: DIMENSIONES DE LOS CANALES DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS .....	57
TABLA X: CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE LECHO FIJO ISOTERMO A ESCALA PILOTO.....	66
TABLA XI: CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR DE FLUJO INVERSO ADIABÁTICO .....	71
TABLA XII: EXPRESIONES EMPLEADAS PARA OBTENER LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSPORTE DEL LECHO ESTRUCTURADO .....	86
TABLA XIII: DATOS DE LOS CATALIZADORES .....	94
TABLA XIV: PORCENTAJES PARA LOS IONES CATALÍTICOS.....	96
TABLA XV: RESUMEN DE LOS ANÁLISIS SEMICUANTITATIVOS DE LOS CATALIZADORES A Y B.....	98
TABLA XVI: CONDICIONES PROBADAS PARA LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE AMONIACO.....	104
TABLA XVII: CAPACIDADES OBTENIDOS PARA AMBOS CATALIZADORES .....	105
TABLA XVIII: CONSTANTES CINÉTICAS DE ADSORCIÓN (K <sub>ADS</sub> ), FACTOR PREEXPONENCIAL DE DESORCIÓN (K <sub>0,DES</sub> ), ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA ETAPA DE DESORCIÓN (E <sub>0,DES</sub> ) Y PARÁMETRO DE LA ISOTERMA DE TEMKIN (B).....	106
TABLA XIX: CONDICIONES DE OPERACIÓN PROBADAS PARA LOS ENSAYOS DE REACCIÓN .....	110
TABLA XX: PARÁMETROS CINÉTICOS DE REACCIÓN PARA AMBOS CATALIZADORES .....	110
TABLA XXI: RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ESTUDIO DEL O <sub>2</sub> .....	115
TABLA XXII: CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL ESTUDIO DE LA RELACIÓN NH <sub>3</sub> /NO.....	123
TABLA XXIII: CONVERSIÓN DEL NO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN NH <sub>3</sub> /NO PARA TODOS LOS EXPERIMENTOS.....	124
TABLA XXIV: CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA ADSORCIÓN DE AMONIACO EN EL REACTOR ISOTERMO.....	129
TABLA XXV: CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA REACCIÓN EN EL LECHO FIJO ISOTERMO (NH <sub>3</sub> /NO = 1).....	131
TABLA XXVI: VALORES OPTIMIZADOS DE LOS PARÁMETROS .....	139
TABLA XXVII: CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA REACCIÓN EN EL RFR ISOTERMO (NH <sub>3</sub> /NO = 1) .....	140
TABLA XXVIII: CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LOS ENSAYOS DE RESPUESTA ANTE PERTURBACIONES EN EL RFR ISOTERMO (NH <sub>3</sub> /NO = 1).....	150
TABLA XXIX: TIEMPO DE REPUESTA DEL SISTEMA ANTE PERTURBACIONES EN LA ALIMENTACIÓN PARTIENDO DE UN LECHO PARCIALMENTE SATURADO .....	154
TABLA XXX: TIEMPO DE REPUESTA DEL SISTEMA ANTE PERTURBACIONES EN LA ALIMENTACIÓN PARTIENDO DE UN LECHO SIN AMONIACO ADSORBIDO .....	155
TABLA XXXI: CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LOS ENSAYOS DE REACCIÓN DEL RFR ADIABÁTICO .....	170
TABLA XXXII: MASAS SELECCIONADAS EN EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS .....	206

TABLA XXXIII: CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LOS ENSAYOS DE CALIBRADO DE LA SEÑAL DE INTENSIDAD .....	207
TABLA XXXIV: FLUJOS TOTALES DE ALIMENTACIÓN PROBADOS.....	210
TABLA XXXV: GRADIENTE DE TEMPERATURAS NECESARIO PARA CADA FLUJO DE ALIMENTACIÓN.....	212

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{m}$	[kg s <sup>-1</sup> ]	FLUJO MÁSIICO
a	[m <sup>-1</sup> ]	SUPERFICIE ESPECÍFICA
BE	[J]	ENERGÍA DE ENLACE DEL ELECTRÓN
C	[mol m <sup>-3</sup> ]	CONCENTRACIÓN
C <sub>p</sub>	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	CAPACIDAD CALORÍFICA
d	[m]	ESPEJOR DE PARED
D	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	DIFUSIVIDAD
D	[m]	DIÁMETRO
E <sub>a</sub>	[L mol <sup>-1</sup> ]	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN
E <sub>c</sub>	[N m]	ENERGÍA CINÉTICA
F <sub>si</sub>	[]	FACTOR DE SENSIBILIDAD DEL PICO PARA EL ELEMENTO I
h	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA
H	[J]	ENTALPÍA
h <sub>v</sub>	[J]	ENERGÍA DE UN FOTÓN
I <sub>i</sub>	[]	ÁREA DEL PICO FOTOELÉCTRICO DEL ELEMENTO I
k	[mol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	CONSTANTE CINÉTICA
K	[m s <sup>-1</sup> ]	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS-SÓLIDO
L	[m]	LONGITUD
m	[kg]	MASA
M <sub>i</sub>	[]	ABUNDANCIA DEL ELEMENTO I
N	[]	NÚMERO DE DISCRETIZACIONES
P	[bar]	PRESIÓN PARCIAL
Pr	[]	NÚMERO DE PRANDT
r	[mol kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	VELOCIDAD DE REACCIÓN
R	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	CONSTANTE DE LOS GASES IDEALES, 8.414 J MOL <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Re	[]	NÚMERO DE REYNOLDS
Sc	[]	NÚMERO DE SCHMIDT
Sh	[]	NÚMERO DE SHERWOOD
t	[s]	TIEMPO
T	[K]	TEMPERATURA
z	[m]	COORDENADA AXIAL DEL REACTOR

### SÍMBOLOS GRIEGOS

$\beta$	[]	FACTORES DE LA ISOTERMA TEMKIN
$\Delta$	[]	INCREMENTO
$\epsilon$	[]	POROSIDAD DEL LECHO

$\eta$	[]	EFICACIA DE LA REACCIÓN
$\theta$	[]	FRACCIÓN OCUPADA POR AMONIACO
$\kappa$	[W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
$v$	[m s <sup>-1</sup> ]	VELOCIDAD LINEAL DEL GAS
$\rho$	[kg m <sup>-3</sup> ]	DENSIDAD DEL METAL
$\sigma$	[]	FACTORES DE LA ISOTERMA TEMKIN
$\Phi$	[]	MÓDULO DE THIELE
$\Phi S$	[N m]	FUNCIÓN DE TRABAJO DEL ESPECTRÓMETRO
$\chi$	[]	CONVERSIÓN
$\Omega$	[mol kg <sup>-1</sup> ]	CAPACIDAD DEL CATALIZADOR

### SUBÍNDICES Y SUPERÍNDICES

<i>0</i>	CONDICIONES DE REFERENCIA, A LA ENTRADA DEL REACTOR
0	RELATIVO AL FACTOR PREEXPONENCIAL DE LAS CONTANTES
ad	ADIABÁTICO
ads	ADSORCIÓN
ax/x	AXIAL
cat	CATALIZADOR
des	DESORCIÓN
e	EFFECTIVA
g/G	FASE GAS
h	HIDRÁULICO
i	CONDICIONES INICIALES
in	CONDICIONES DE ENTRADA
lin	LINEALIZADA
NH <sub>3</sub>	RELATIVO AL AMONIACO
NO	RELATIVO AL MONÓXIDO DE NITRÓGENO
ox	OXIDACIÓN
p/pore	PORO
r	REACTOR
red	REDUCCIÓN
s	FASE SÓLIDA
w	PARED DEL REACTOR

### ACRÓNIMOS

ATSDR	AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES
BET	BRUNAUER EMMETT Y TELLER (FISISORCION DE NITROGENO)
BREF	BEST AVAILABLE TECHNIQUES REFERENCE DOCUMENT
CFC	COMPUESTOS CLOROFLUOROCARBONADOS
CO <sub>x</sub>	ÓXIDOS DE CARBONO
EDX	ESPECTRÓMETRO DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X



EEA	AGENCIA EUROPEA DEL MEDIO AMBIENTE
ESPERE	ENVIRONMENTAL SCIENCE PUBLISHED FOR EVERYBODY ROUND THE EARTH
HC	HIDROCARBUROS
IPPC	LEY DE PREVENCIÓN Y CONTROL INTEGRADOS DE LA CONTAMINACIÓN
LRTAP	ANNUAL EUROPEAN UNION LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION
MCD	ANÁLISIS EN CONTINUO DE CONCENTRACIONES MÚLTIPLES
MTD	MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES
NH <sub>3</sub> -SCR	REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA CON AMONIACO
NO <sub>x</sub>	ÓXIDOS DE NITRÓGENO
PAN	NITRATOS DE PEROXIACETILO
PCI	INTERCONEXIÓN DE COMPONENTES PERIFÉRICOS
PID	CONTROL PROPORCIONAL INTEGRAL Y DERIVATIVO
PM10	PARTÍCULAS PEQUEÑAS (MENOS DE DIEZ MICRAS DE DIÁMETRO)
PRTR	REGISTRO ESTATAL DE EMISIONES Y FUENTES CONTAMINANTES
RFR	REACTOR DE FLUJO INVERSO
SCR	REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA
SEM	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO
SNCR	REDUCCIÓN SELECTIVA NO CATALÍTICA
SO <sub>x</sub>	ÓXIDOS DE AZUFRE
TPD	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
TPO	OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
TPR	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
UE	UNIÓN EUROPEA
VOCs	COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
XPS	ESPECTROSCOPÍA FOTOELÉCTRICA DE RAYOS X





# ***I***NTRODUCCION Y OBJETIVOS



# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. Introducción

Las mejoras del nivel de vida de la sociedad actual han sido acompañadas por un aumento en las emisiones contaminantes, tanto en los efluentes líquidos como en las emisiones gaseosas y en los residuos sólidos generados.

Las emisiones gaseosas de contaminantes deterioran la calidad del aire de manera global ya que, aún formándose de manera local, pueden extenderse por zonas muy amplias debido a los vientos y los cambios en las temperaturas. Dentro de los principales contaminantes gaseosos se encuentran los óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ), azufre ( $\text{SO}_x$ ) y nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el amoníaco, los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y el material particulado de pequeño tamaño (PM10). Estos contaminantes son generados por el ser humano principalmente durante los procesos industriales de producción de energía y en el tráfico, ya sea terrestre, aéreo o marino.

Dentro de estos contaminantes primarios, el término  $\text{NO}_x$  se emplea para denominar a la familia de compuestos que resultan de la combinación del oxígeno con nitrógeno en sus diferentes estados de oxidación. Los  $\text{NO}_x$  generados por la actividad humana se originan principalmente en los procesos de combustión. Según el *Annual European Union Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) Convention emission inventory report* en la Unión Europea se produjeron en torno a unas 9 millones de toneladas de  $\text{NO}_x$  durante el año 2009. La Figura 1 muestra los principales sectores implicados en la emisión de estos contaminantes y la contribución de cada uno de ellos a la emisión global según los datos aportados por los 32 países que conforman la EEA32 para 2008 (Agency, 2010; [n.2]). Estos datos han sido publicados en los informes de 2010.



Los  $\text{NO}_x$  se consideran como uno de los contaminantes principales de la atmósfera, ya que son responsables directos o participan en varios de los problemas medioambientales más acuciantes, como es el caso de la niebla fotoquímica (*smog*), la acidificación de las aguas y los bosques al generar lluvia ácida, la destrucción de la capa de ozono e incluso el calentamiento global. Asimismo, estos contaminantes pueden provocar efectos directos sobre la salud humana, como enfermedades respiratorias e intoxicaciones.

Debido a la seriedad de todos estos fenómenos, la minimización de la contaminación antropogénica y en particular la reducción en las emisiones de  $\text{NO}_x$  es un tema en el que se han empleado muchos recursos y esfuerzos a lo largo de las últimas décadas. A raíz de estos estudios han surgido distintos protocolos, directivas y leyes con el objetivo de conseguir una reducción de sus emisiones.

Según los datos reflejados en el informe de situación anual publicado por la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA), la normativa actual ha tenido los resultados esperados en alguno de los contaminantes regulados, ya que para el dióxido de azufre, los compuestos orgánicos volátiles y el amoníaco las emisiones son menores que las fijadas en el protocolo de Gothenburg. Sin embargo, la contaminación generada por los  $\text{NO}_x$  sigue siendo un grave problema, ya que las emisiones de los 27 países de la Unión Europea en su conjunto superan en un 17% el límite máximo establecido por este protocolo, según indica el informe de la EEA (Figura 3), que relaciona este exceso principalmente con el transporte por carretera

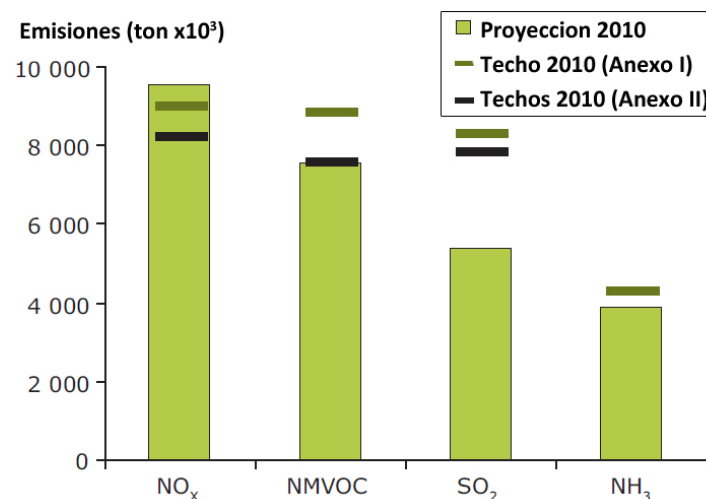


Figura 3. Comparación de las emisiones previstas con los techos prefijados para 2010 de los principales contaminantes atmosféricos (Congress, 2011; [n.31]).

## 1.2. Objetivos

De acuerdo con los problemas ambientales comentados, los principales objetivos que se plantean para este trabajo se indican a continuación.

Estudiar el rendimiento de catalizadores comerciales para la operación de reducción selectiva catalítica de  $\text{NO}_x$  con amoníaco. Obtener los valores de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción selectiva ajustando los modelos a los resultados experimentales obtenidos. Caracterización de los catalizadores utilizados y estudio del efecto de las variables de operación más relevantes sobre el rendimiento del proceso.

Desarrollo de un modelo dinámico para simular la operación de reactores de lecho fijo y con inversión periódica de flujo (RFR) para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco. Estudio experimental del proceso utilizando un reactor a escala de planta piloto y ajuste de los parámetros difusionales del modelo. Validación del modelo dinámico mediante comparación con resultados experimentales.

Estudio experimental y mediante simulación de la reducción selectiva catalítica de  $\text{NO}_x$ , incluyendo la posición de la inyección de amoníaco en el reactor (central y cocorriente), y del tiempo de conmutación de la alimentación.

Estudio experimental (en un reactor adiabático) y mediante simulación de los efectos térmicos asociados a la operación del reactor (aumento de temperatura en el lecho catalítico).





***A**SPECTOS TEORICOS*



## 2. ASPECTOS TEORICOS

### 2.1. Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ )

El término  $\text{NO}_x$  engloba a los numerosos óxidos de nitrógeno que resultan de la combinación de oxígeno con nitrógeno en todos sus estados de oxidación (Tabla I). Se trata de un grupo de compuestos gaseosos, salvo el  $\text{N}_2\text{O}_5$  que es sólido y el  $\text{N}_2\text{O}_4$  que es líquido. Los compuestos que pertenecen a esta familia se forman, principalmente, en reacciones no espontáneas que requieren altas temperaturas para tener lugar (Kiely y Veza, 1999; [n.67]).

Tabla I: Compuestos de la familia de los  $\text{NO}_x$

Fórmula	Nomenclatura sistemática
$\text{N}_2\text{O}$	Monóxido de dinitrógeno
$\text{NO}$	Monóxido de nitrógeno
$\text{N}_2\text{O}_3$	Trióxido de dinitrógeno
$\text{NO}_2$	Dióxido de nitrógeno
$\text{N}_2\text{O}_4$	Tetróxido de dinitrógeno
$\text{N}_2\text{O}_5$	Pentóxido de dinitrógeno

Según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR) del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, las fuentes más comunes de emisión de  $\text{NO}_x$  en la naturaleza son la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, los incendios forestales, la actividad volcánica y las descargas eléctricas de las tormentas. La principal fuente de emisión antropogénica es la combustión de combustibles fósiles (el carbón, por ejemplo, contiene hasta un 2% de nitrógeno en forma de compuestos orgánicos, a partir de los que se forma  $\text{NO}$ ), principalmente en los procesos de generación de energía y en los vehículos motorizados. Asimismo, se consideran fuentes antropogénicas de emisión de  $\text{NO}_x$ , aunque de menor relevancia, las calderas industriales, las incineradoras, las plantas de fabricación de ácido nítrico y otras sustancias químicas nitrogenadas, los arcos eléctricos, los procesos de soldadura, el uso de explosivos en la minería y los silos agrícolas (Group, 1998; [n.49]).

Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades de los Estados Unidos (ATSDR), la población está expuesta a los  $\text{NO}_x$  principalmente al respirarlos en el aire, sobre todo en áreas con intenso tráfico de vehículos motorizados y en la cercanía de plantas de generación de energía.

Con respecto a los efectos de estos compuestos sobre la salud humana destacan sus efectos irritantes y tóxicos. Concentraciones bajas de  $\text{NO}_x$  en el aire pueden irritar los ojos, la nariz, la garganta y los pulmones, causando tos, sensación de falta de aliento, cansancio y náuseas. Si se respiran altos niveles de  $\text{NO}_x$  se pueden llegar a producir quemaduras, espasmos y dilatación de los tejidos en la garganta y las vías respiratorias superiores, reduciendo la oxigenación de los tejidos del cuerpo, produciendo acumulación de líquido en los pulmones y la muerte.

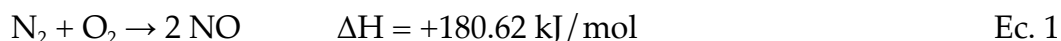
Con relación a los impactos producidos en el medio ambiente, se trata de sustancias que tiene una gran trascendencia en la formación de niebla fotoquímica, la generación de lluvia ácida y la destrucción de la capa de ozono, participando asimismo en el efecto invernadero artificial.

El monóxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) están considerados como los compuestos más importantes de este grupo desde el punto de vista de la contaminación atmosférica. Pese a ser radicalarios (poseen un electrón desapareado), son especies estables a temperatura ambiente y están en equilibrio con dímeros paramagnéticos, los cuales predominan a temperaturas muy bajas.

### 2.1.1. Formación

Como se ha comentado previamente, las emisiones de  $\text{NO}_x$  pueden provenir tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Dentro de estas últimas, los factores determinantes a la hora de estudiar la formación de  $\text{NO}_x$  durante los procesos de combustión son la temperatura de reacción, el tiempo de residencia de los gases en la llama, la concentración de  $\text{O}_2$  y el exceso de aire en la mezcla. A continuación se describen de manera más detallada los procesos de formación de los componentes de la familia de los  $\text{NO}_x$  que se consideran importantes desde el punto de vista de la contaminación atmosférica ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ).

El  $\text{NO}$  es un gas incoloro, inodoro, insípido, difícilmente soluble en agua y metaestable a temperaturas bajas. La formación del  $\text{NO}$  tiene lugar en la atmósfera por la reacción de  $\text{N}_2$  (g) y  $\text{O}_2$  (g).



La formación de este compuesto partiendo de nitrógeno y oxígeno moleculares es un proceso que no se ve favorecido a temperatura ambiente, puesto que se trata de una reacción endotérmica, y tiene lugar con un grado de conversión apreciable a temperatura elevada. No obstante, es importante destacar que, según lo descrito por (Wiberg y col., 2007; [n.129]), a partir de los 1900°C el NO formado comienza a descomponerse, como se muestra en la Figura 4.

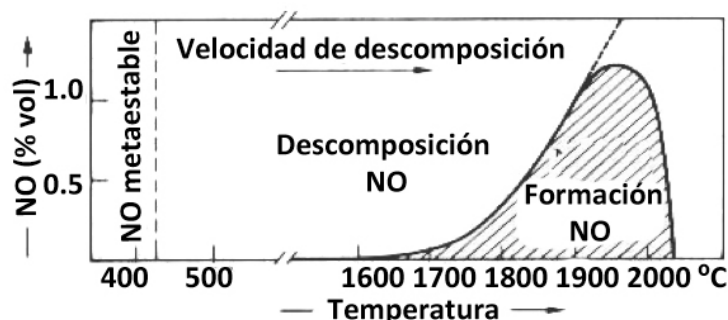
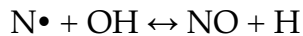


Figura 4. Equilibrio entre NO y aire en función de la temperatura (Wiberg y col., 2007; [n.129]).

Debido a las altas temperaturas necesarias para la formación del NO, la producción industrial de este compuesto se realiza por oxidación de  $\text{NH}_3$ . En los procesos de combustión se alcanzan temperaturas lo suficientemente elevadas como para que se genere NO (1300 a 2500°C). Incluso a tales temperaturas únicamente se producen cantidades muy pequeñas de NO, pero que tienen una gran importancia en términos de contaminación atmosférica. En general, los parámetros principales que afectan a la generación de NO durante los procesos de combustión son la temperatura de la llama, la concentración de oxígeno y el tiempo de residencia de los gases en la zona de combustión. En los procesos de combustión de combustibles fósiles existen tres mecanismos para la formación de este compuesto. Se diferencia entre el NO térmico, el NO del combustible y el NO súbito (Prieto, 2008; [n.104]).

El NO térmico se produce por oxidación del nitrógeno contenido en el aire de combustión. El mecanismo de las reacciones que ocurren se conoce por el nombre de mecanismo de Zeldovich (Roy y col., 2009; [n.111], Matros y Bunimovich, 1996; [n.87]) y es el que se muestra a continuación:





Ec. 4

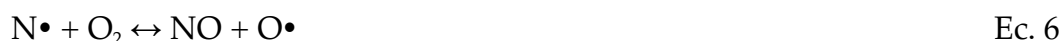
En las cámaras de combustión de los motores de explosión de los coches y en las calderas de las centrales térmicas se alcanzan temperaturas suficientemente altas como para obtener una producción significativa de este tipo de NO, ya que como ya se ha comentado, la formación de NO térmico crece exponencialmente con la temperatura (Prieto, 2008; [n.104]).

Por otra parte, muchos de los combustibles empleados en la actualidad presentan una cantidad apreciable de nitrógeno en su composición, como se puede observar en la Tabla II. La utilización de este tipo de combustibles implica que parte de este nitrógeno se oxide durante la combustión dando lugar a NO (el denominado NO del combustible) o se convierta en N<sub>2</sub>, aumentando la concentración a medida que aumenta el nitrógeno contenido en el combustible. Para que esta transformación tenga lugar es necesario que el entorno posea condiciones oxidantes. Cuando las condiciones de reacción se desarrollan con altos excesos de oxígeno, predomina la formación de NO. En cambio, bajo condiciones ricas en combustible, o cuando el contenido de nitrógeno del combustible es muy alto, las reacciones producen nitrógeno molecular debido a que el NO reacciona con algunos radicales presentes en el medio, descomponiéndose en nitrógeno molecular (Prieto, 2008; [n.104]).

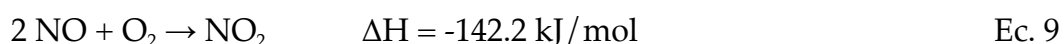
**Tabla II: Contenidos en N<sub>2</sub> en distintos combustibles**

<b>Combustible</b>	<b>N<sub>2</sub> formando parte de las moléculas (% peso sobre base seca y limpia)</b>
<b>Carbón</b>	0.5 - 2
<b>Biomasa (madera)</b>	< 0.5
<b>Turba</b>	1.5 - 2.5
<b>Fuel-oil</b>	< 1.0
<b>Gas natural</b>	< 0.1

La formación de NO súbito se produce por reacción de nitrógeno molecular con fragmentos de hidrocarburos (HC) en el frente de la llama. Los enlaces N=N pueden romperse fácilmente en presencia de radicales CH, CH<sub>2</sub>, etc. Estos radicales promueven la formación de radicales N y O, que a su vez pueden reaccionar entre sí. Este proceso forma parte del mecanismo de Finimore (Hyuk, 2004; [n.56]):



El  $\text{NO}_2$  es un gas rojo-marrón, sumamente oxidante, muy corrosivo y tóxico (Wiberg y col., 2007; [n.129], Arrègle, 2002; [n.4]). Se forma en la atmósfera por la combinación directa del  $\text{NO}$  con oxígeno:



Esta reacción de oxidación del  $\text{NO}$  para dar  $\text{NO}_2$  puede producirse también durante las reacciones de combustión. Como se puede observar en la Figura 5, esta reacción, a diferencia de la de formación de  $\text{NO}$ , se ve favorecida por el descenso de la temperatura, por lo que se encuentra muy poco  $\text{NO}_2$  en la mezcla gaseosa a temperaturas de combustión (Prieto, 2008; [n.104]).

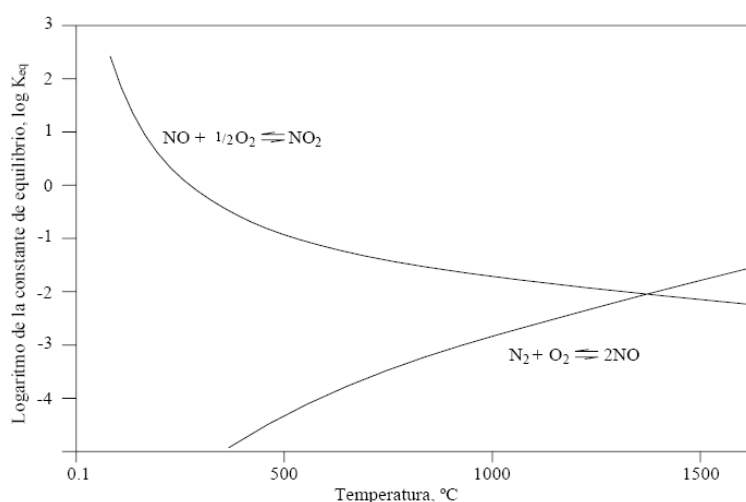


Figura 5. Constante de equilibrio de la formación de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  en función de la temperatura.

Asimismo, el  $\text{NO}_2$  se forma directamente a partir del  $\text{NO}$  según la reacción:



Este proceso suele tener lugar cuando se produce un enfriamiento rápido de las reacciones de combustión como podría ser el caso de las turbinas de gas.

La cantidad de NO<sub>2</sub> emitida en la práctica varía entre el 1-5% del total de los NO<sub>x</sub> producidos, dependiendo del tipo de caldera y de operación. Conocer la cantidad exacta producida es importante debido a los efectos negativos que provoca.

En la Tabla III se muestran, a modo de resumen, los distintos mecanismos y las principales variables que influyen en la formación del NO y del NO<sub>2</sub> descritos en este apartado (Prieto, 2008; [n.104]).

**Tabla III: Formación de NO<sub>x</sub> en procesos de combustión**

Óxidos de nitrógeno	Lugar de formación	Mecanismos de reacción	Principales factores que afectan a la formación
NO térmico	Llama (zona pre-reacción)	a) Exceso de O <sub>2</sub> $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	Concentración O <sub>2</sub> atómico Tiempo de residencia
		b) Exceso de combustible $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	Temperatura ≥ 1300°C
NO combustible	Llama	Sobre compuestos de carbono, entre otros parcialmente desconocidos	Concentración de O <sub>2</sub> Tiempo de residencia
NO súbito	Llama	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$ $\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$ $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$	Concentración de O <sub>2</sub> en la reacción de combustión Exceso de aire
NO <sub>2</sub>	Llama	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	Enfriamiento rápido de la reacción de combustión (turbina de gas)
	Conductos y chimenea	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	Temperatura menor de 650°C Concentración de O <sub>2</sub> Tiempo de residencia
	Atmósfera	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	Concentración de O <sub>2</sub> Intensidad de la insolación Tiempo de residencia Polución del aire

Dentro de los NO<sub>x</sub>, es importante destacar el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Aunque sus emisiones son muy bajas con respecto a las de los anteriores compuestos, es considerado un importante contaminante atmosférico por su implicación en el



efecto invernadero. Según el PRTR, este gas volátil, incoloro, con un olor dulce y ligeramente tóxico, se genera por la termólisis controlada del nitrato amónico o por reacción de amoníaco con ácido nítrico.



El  $\text{N}_2\text{O}$  se forma preferiblemente a temperaturas de 800 a 1100°C, y sus principales fuentes de emisión son los procesos llevados a cabo en agricultura intensiva, la quema de biomasa y combustibles fósiles, el uso de fertilizantes nitrogenados y la deforestación. Otras fuentes de emisión se encuentran en procesos biológicos de suelos y océanos (ciclo del nitrógeno), en la desnitrificación del estiércol en los suelos, en fenómenos tormentosos y emisiones volcánicas.

Con respecto a su incidencia sobre el medio ambiente, como se ha dicho previamente, es un importante gas de efecto invernadero con una permanencia media de 100 años en la atmósfera. Actualmente se le atribuye el 5% del efecto invernadero artificial, además de atacar la capa de ozono, reduciéndolo a oxígeno molecular y liberando dos moléculas de NO.

### 2.1.2. Efectos medioambientales

Con respecto a su papel como contaminantes, los  $\text{NO}_x$  juegan un papel complejo en la atmósfera, ya que participan como catalizadores en varias reacciones. Como se ha comentado anteriormente, las consecuencias más graves que provocan sobre el medio ambiente son la formación de niebla fotoquímica en la troposfera, la descomposición de la capa de ozono en la estratosfera y la formación de la lluvia ácida.

#### Niebla fotoquímica (smog)

El *smog* puede definirse como una contaminación del aire, principalmente en áreas urbanas, debida a una mezcla de contaminantes de origen primario ( $\text{NO}_x$  e hidrocarburos volátiles) junto con otros secundarios (ozono, radicales hidroxilo, etc.) que se forman por reacciones fotoquímicas de los contaminantes primarios. En una situación de inversión de capa térmica (una capa de aire más cálido se sitúa sobre el aire superficial más frío e impide la ascensión del aire frío, al ser éste más denso) la contaminación queda encerrada por debajo de la capa de inversión y su concentración va aumentando. En la Figura 6 se muestran las dos situaciones que pueden producirse.

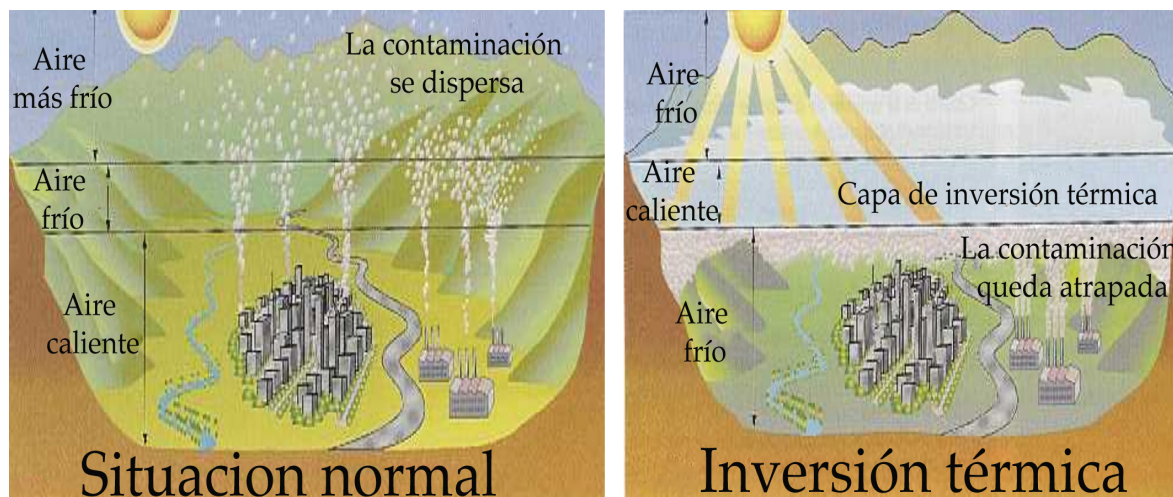


Figura 6. Esquema de la situación normal (izda.) y de la inversión térmica (dcha.) (Navarra, 1998; [n.91]).

Las reacciones fotoquímicas que originan el *smog* suceden cuando la mezcla de  $\text{NO}_x$  y VOCs emitida a la atmósfera aumenta y reacciona con el oxígeno atmosférico, inducidos por la luz solar, en un complejo sistema de reacciones que acaba formando ozono. De la porción del espectro de luz solar que alcanza la superficie terrestre, la banda ultravioleta y las longitudes de onda próximas son las que intervienen en estos procesos fotoquímicos, al ser las radiaciones más energéticas. El ozono es una molécula muy reactiva que sigue reaccionando con otros contaminantes presentes en el aire y acaba formando un conjunto de varias decenas de sustancias distintas como son los nitratos de peroxiacilo (PAN), el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), radicales hidroxilo (OH), formaldehído, etc. Esta mezcla oscurece la atmósfera, dejando un aire teñido de color marrón rojizo cargado de componentes dañinos para los seres vivos y los materiales. En la Figura 7 se muestra un esquema de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de formación de la niebla fotoquímica.

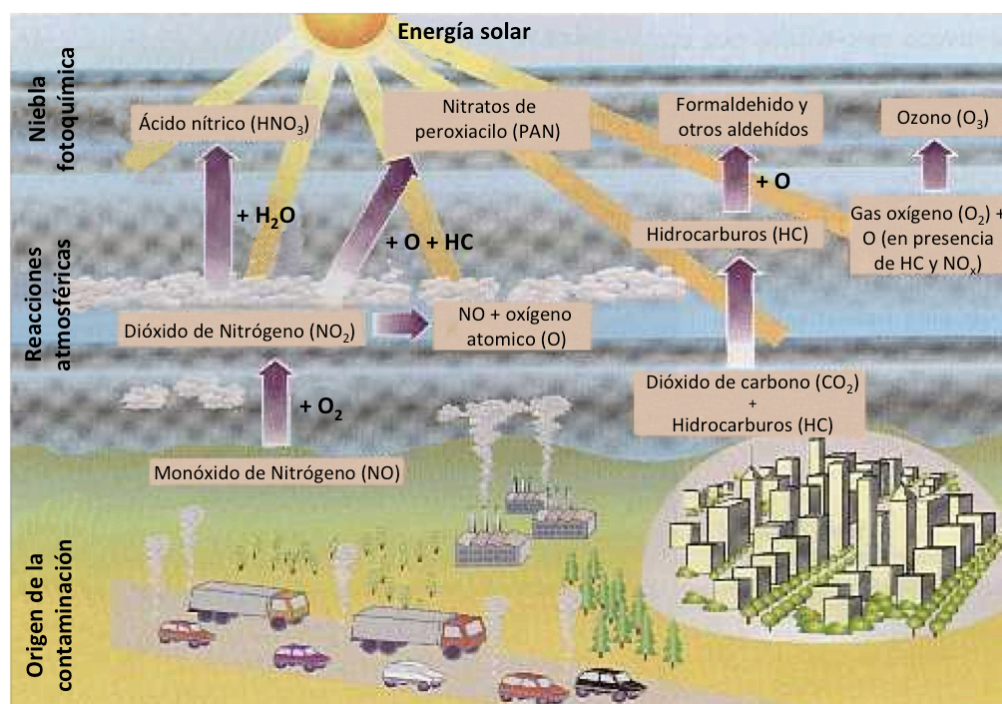


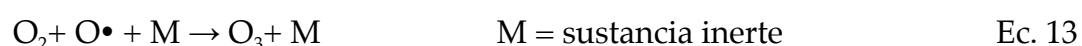
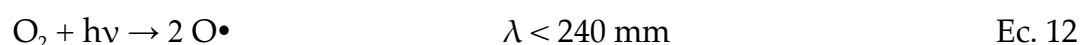
Figura 7. Esquema de formación de la niebla fotoquímica (Navarra, 1998; [n.91])

### Agujero de la capa de ozono

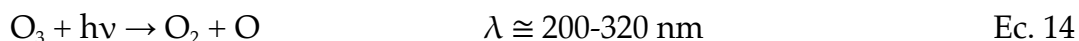
La capa de ozono que se encuentra en la estratosfera constituye uno de los fenómenos atmosféricos que ha contribuido a la viabilidad de la vida en la Tierra, ya que impide el paso de la radiación UV solar con una longitud de onda menor de 200 nm, que es dañina para los seres vivos.

La fotodisociación del oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) es el principal mecanismo de formación del ozono en la atmósfera. Las radiaciones UV del sol descomponen las moléculas de O<sub>2</sub> para producir dos átomos de oxígeno que se combinan a su vez con otras moléculas de O<sub>2</sub> para formar moléculas de ozono (O<sub>3</sub>) (Chapman, 1930; [n.26]).

*Producción natural de ozono:*



Estas últimas vuelven a ser descompuestas por las radiaciones UV del sol, manteniendo así en la atmósfera un balance entre átomos y moléculas de oxígeno (O-O<sub>2</sub>) y el ozono (O<sub>3</sub>) (Kiely y Veza, 1999; [n.67]).



Muchos gases contaminantes, sobre todo los  $\text{NO}_x$ , los VOCs y los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) que llegan hasta la estratosfera son capaces de reaccionar con estos radicales y desequilibrar los procesos de formación y destrucción de ozono. En el caso de los  $\text{NO}_x$ , las reacciones que tiene lugar son las que se muestran a continuación y que se conocen como el ciclo de destrucción catalítica del nitrógeno (Crutzen, 1971; [n.32]).



En resumen el ciclo propuesto por Crutzen (Crutzen, 1971; [n.32]) se puede expresar según la siguiente reacción:



Como consecuencia, el equilibrio  $\text{O}_2/\text{O}_3$  se desplaza hacia el  $\text{O}_2$ . El efecto de la disminución del ozono sobre la superficie terrestre es el aumento de los niveles de radiación ultravioleta-B. Este tipo de radiación UV-B, como ya ha sido comentado, daña a los seres humanos, animales y plantas.

### Lluvia ácida

La lluvia ácida es una consecuencia de la incorporación de sustancias ácidas al agua de lluvia. Se forma debido a la contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno y azufre fundamentalmente, dando lugar a los ácidos nítrico y sulfúrico, respectivamente, que aumentan la acidez de las precipitaciones tanto de la lluvia como de la nieve y la niebla.



La Figura 8 muestra los procesos en los que participan los contaminantes anteriormente citados en la formación de la lluvia ácida.



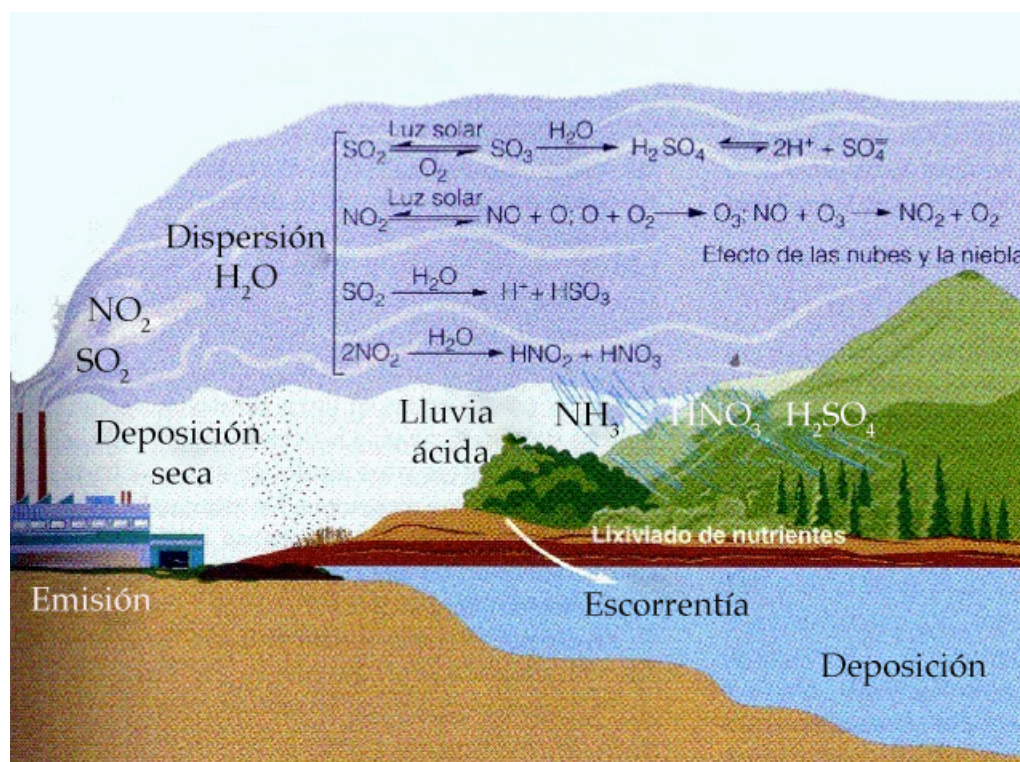


Figura 8. Esquema de la formación de la lluvia ácida (Navarra, 1998; [n.91]).

La lluvia normal es ligeramente ácida, por llevar ácido carbónico, que se forma cuando el dióxido de carbono del aire se disuelve en el agua que cae. Su pH suele estar entre 5 y 6, pero en las zonas con la atmósfera contaminada por estas sustancias acidificantes, el pH de la lluvia desciende hasta valores de 3 ó 4. Este tipo de lluvia tiene graves consecuencias sobre la flora, fauna y los materiales, así como efectos nocivos sobre los sistemas terrestres y acuáticos.

### 2.1.3. Emisiones y legislación

La protección de la atmósfera es un tema medioambiental muy importante para la Unión Europea, afectando a políticas tan diversas como las relacionadas con la energía, el transporte y el desarrollo agrario. Las actividades comunitarias centradas en la protección del aire abarcan una amplia gama de problemas, entre los que destacan la contención del agujero de la capa de ozono, el control de la acidificación de suelos y el cambio climático. Debido a su implicación en varios de estos procesos se han redactado leyes para el control y reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> a la atmósfera.

En este ámbito aparece la Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, del 23 de Octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión atmosférica, en la que se definieron, por primera vez, límites máximos de emisión

para ciertos contaminantes ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , VOCs y  $\text{NH}_3$ ). En esta directiva se estableció que los estados miembros deben elaborar programas de reducción progresiva de las emisiones nacionales anuales así como elaborar y actualizar anualmente sus inventarios y previsiones de emisiones relativos al  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , VOCs y  $\text{NH}_3$  (Agency, 2001; [n.1]).

En los datos de la “Annual European Union Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) Convention” (Figura 9), se puede observar como las emisiones de  $\text{NO}_x$  en el conjunto de países que forman la Unión Europea han ido descendiendo durante los últimos años hasta situarse, en 2009, en un valor cercano a las  $9 \cdot 10^6$  toneladas anuales.

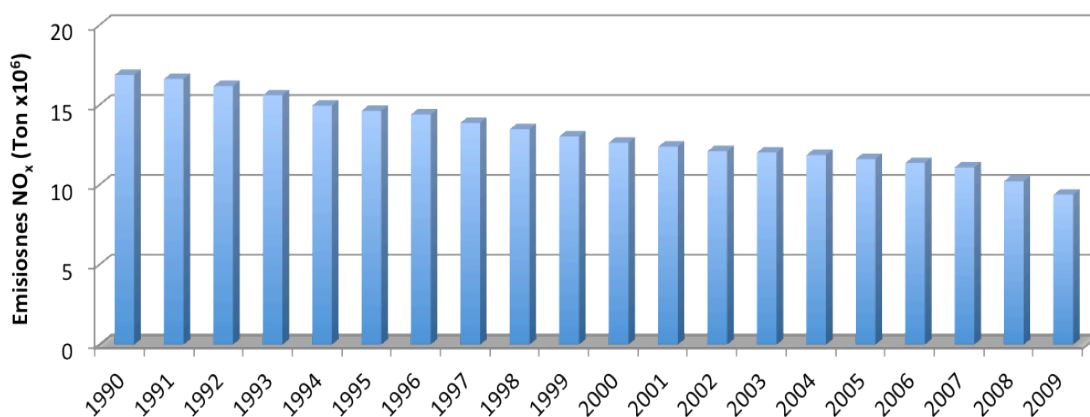


Figura 9. Evolución de las emisiones de  $\text{NO}_x$  en la Unión Europea entre los años 1990 y 2009.

En cuanto a la situación de España, la cantidad emitida de este grupo de contaminantes se mantuvo prácticamente estable durante el período recogido en el informe, observándose una tendencia decreciente acorde a la mostrada en el conjunto de la Unión Europea sólo en los dos últimos años (2008 y 2009).

En la Figura 10 se muestran los valores de emisiones correspondientes a España entre los años 1990 y 2009, junto con las proyecciones para el año 2010 y los límites de emisión propuestos en el protocolo de Gothenburg.

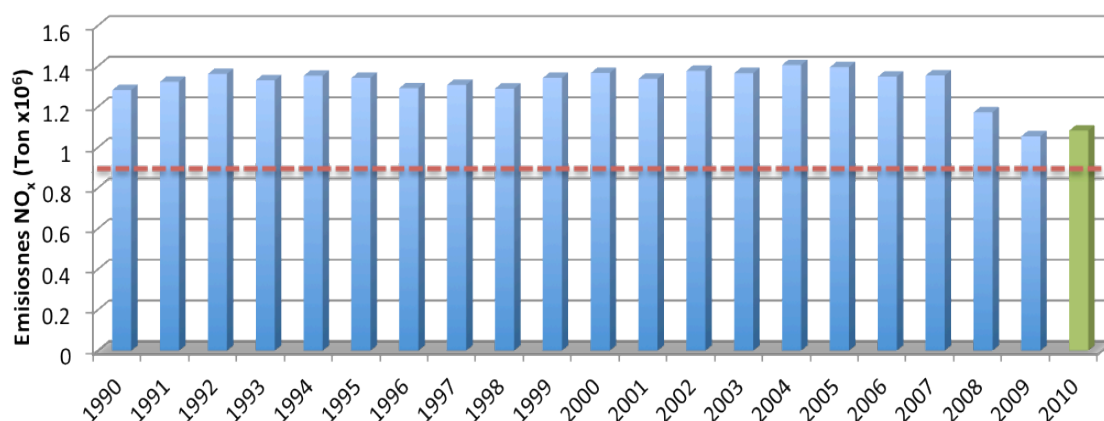


Figura 10. Evolución de las emisiones de NO<sub>x</sub> en España durante los años 1990-2009 (—). La emisiones para el 2010 son proyecciones (—) y la línea discontinua (---) corresponde a los límites de emisión del protocolo de Gothenburg para 2010.

Aunque la UE ha tomado importantes medidas a lo largo de la última década y las emisiones globales se han visto reducidas, sólo 16 de los 27 países miembros de la Unión cumplieron los límites marcados por la directiva 2001/81/CE para el caso de los NO<sub>x</sub> en 2009 (Figura 11). Para obtener mejoras significativas en la calidad atmosférica europea se tiene previsto proponer límites de emisión más estrictos para el año 2020, con el fin de proteger, aún más, la salud de los ciudadanos y el medio ambiente.

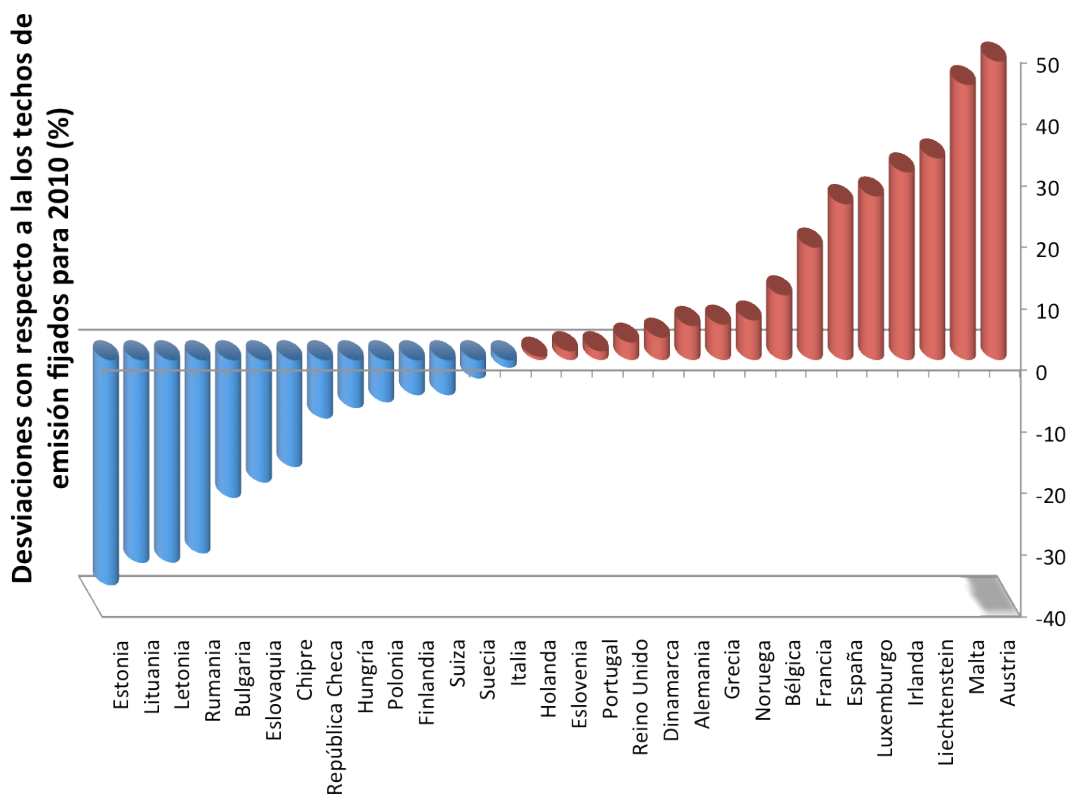


Figura 11. Desviaciones en porcentaje de las emisiones en 2009 de los países EEA32 con respecto a los límites fijados para el 2010.

#### 2.1.4. Eliminación de los NO<sub>x</sub>

Las técnicas desarrolladas para controlar las emisiones de los NO<sub>x</sub> se pueden clasificar en dos grupos en función del tipo de acción tomada. Si las modificaciones se realizan sobre el propio proceso de combustión se denominan medidas primarias, mientras que si se tratan los efluentes para eliminar los NO<sub>x</sub> presentes, se denominan medidas secundarias. A continuación se pasa a describir de manera más detallada ambos tipos de medidas.

##### 2.1.4.1. *Medidas primarias*

Están basadas en el control del proceso de combustión. Se trata de analizar los diferentes mecanismos de formación de NO<sub>x</sub> existentes y modificar las condiciones de operación, de forma que se minimice la formación de estos compuestos. La Figura 12 muestra un esquema de los diferentes mecanismos de formación de NO<sub>x</sub> que han sido previamente explicados en el apartado de formación de NO<sub>x</sub> (2.1.1).



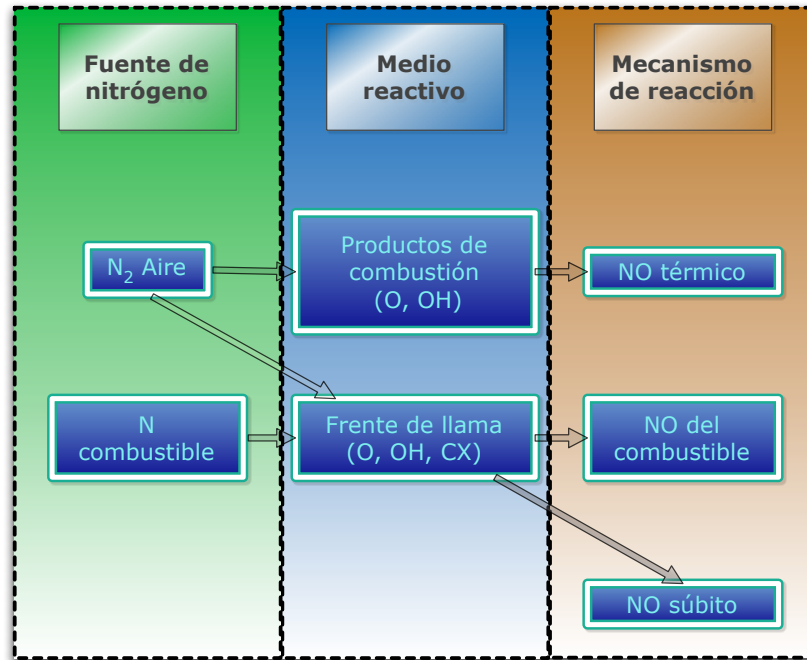


Figura 12. Mecanismos de formación de NO<sub>x</sub> según la fuente de N y el medio reactivo (Rodríguez Barea, 2008; [n.110]).

El efecto que tienen cada una de las variables de operación sobre la formación de NO<sub>x</sub> durante el proceso de combustión puede verse en las siguientes figuras, en las que se muestra la influencia de la temperatura (Figura 13) y del tiempo de residencia (Figura 14) en la formación de NO<sub>x</sub> (Rodríguez Barea, 2008; [n.110]).

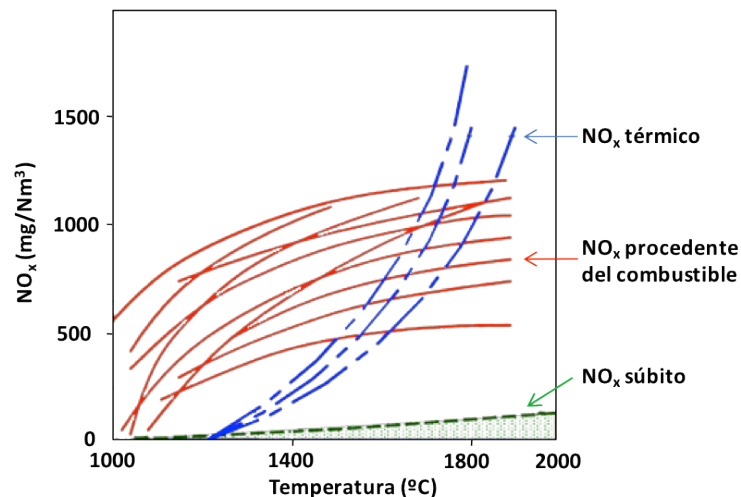


Figura 13. Formación de NO<sub>x</sub> según la temperatura.

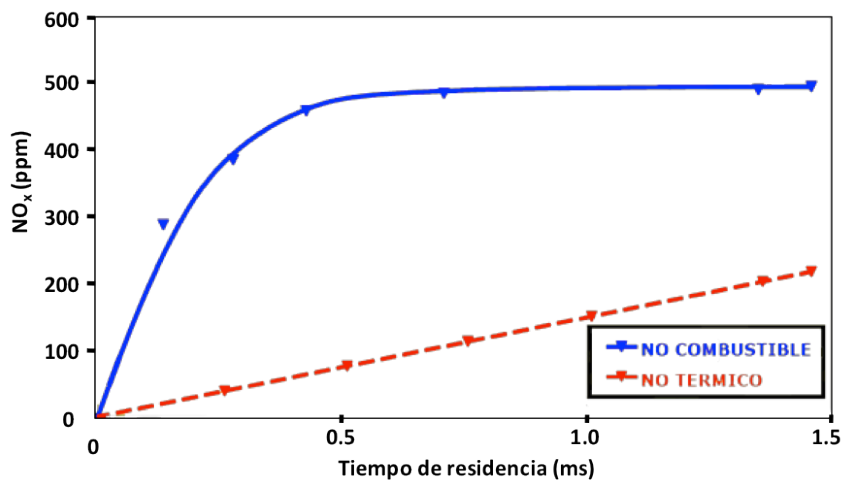


Figura 14. Formación de  $\text{NO}_x$  según el tiempo de residencia.

A nivel industrial, las principales medidas primarias para la prevención de la contaminación por  $\text{NO}_x$  son (Sanders y col., 2000; [n.113], Inc, 2006; [n.57]):

- Disminución del exceso de aire
- Inyección en etapas del aire en la caldera
- Combustión escalonada
- Quemadores de  $\text{NO}_x$  bajo
- Reducción del precalentamiento del aire
- Recirculación de gases de combustión
- Inyección de agua o vapor

La Tabla IV muestra sobre qué parámetro de reacción actúa cada una de las medidas primarias aquí expuestas y la reducción de la cantidad de  $\text{NO}_x$  que se consigue con su aplicación.

Tabla IV: Medidas primarias de reducción de emisiones de NO<sub>x</sub> (Rodríguez Barea, 2008; [n.110])

		Técnica			
		Menor T de llama	Reducción O <sub>2</sub> disponible	Menor tiempo de residencia	Reducción (%)
Tecnología	<u>Bajo exceso aire</u>	-	Sí	-	20-45
	<u>Combustión escalonada:</u>				
	Inyección en etapas de aire	Sí	Sí	-	20-40
	Combustión escalonada	Sí	Sí		40-60
	<u>Quemadores de NO<sub>x</sub> bajo</u>	Sí	Sí	-	30-50
	<u>Reducción T de llama:</u>				
	Menor precalentamiento	Sí	-	-	5-15
	Recirculación gases	Sí	Sí	Sí	10-40
	Inyección de agua o vapor	Sí	-	-	40-60

Otra de las opciones a la hora de buscar una menor formación de NO<sub>x</sub> durante la combustión sería la sustitución del combustible por otro con un menor contenido en nitrógeno, aunque no siempre es posible.

El principal problema que presentan este tipo de medidas es que muchas están en contraposición con aspectos de eficacia, seguridad y medioambientales. Por ejemplo, una disminución de la temperatura de combustión puede causar una combustión incompleta, formándose una cantidad mayor de CO con el consiguiente aumento en la concentración de emisión de este contaminante. Además se deben tener en cuenta las modificaciones de diseño que necesitarían los equipos para trabajar bajo estas condiciones (Prieto, 2008; [n.104]).

Las modificaciones en la combustión basadas en estas medidas primarias se han aplicado de un modo generalizado en numerosas centrales térmicas. Sin embargo, la reducción de NO<sub>x</sub> alcanzada no se eleva en ningún caso por encima del 50-60 %, de manera que aún implementando estas medidas, no se cumple con la legislación existente. Por ello es necesario adoptar medidas secundarias de eliminación (Bahamonde, 2003; [n.5]).

#### 2.1.4.2. *Medidas secundarias*

Este tipo de medidas de reducción de emisiones de  $\text{NO}_x$  se basan en la retención de los contaminantes o en su transformación en compuestos o elementos inocuos para el medio ambiente. Las medidas primarias y las secundarias se suelen utilizar de manera conjunta con el objetivo de obtener una reducción final adecuada. Por tanto, la cantidad de  $\text{NO}_x$  que hay que eliminar en la salida de los gases depende en gran medida de los métodos primarios utilizados.

La principal estrategia para reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  procedentes de fuentes móviles consiste en el empleo de los catalizadores de tres vías. Este tipo de catalizador actúa simultáneamente sobre los hidrocarburos (HC), el monóxido de carbono (CO) y los  $\text{NO}_x$ , transformándolos en gases menos nocivos. El catalizador está formado por un material de sustrato metálico o cerámico recubierto por un metal precioso (platino, rodio o iridio) y convierte alrededor del 98% de los contaminantes en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrógeno molecular y agua (Wiberg y col., 2007; [n.129]).

En el caso de la eliminación de los  $\text{NO}_x$  emitidos por fuentes estacionarias, se emplean una serie de métodos que se basan, principalmente, en la absorción, la adsorción o la reducción de los mismos. Las medidas secundarias más utilizadas son:

- Absorción (física o por reacción química con álcalis o ácidos)
- Adsorción (sobre tamices moleculares, carbón activo, etc.)
- Reducción con distintos agentes reductores
  - Reducción selectiva no catalítica (SNCR)
  - Reducción catalítica selectiva (SCR)

Más recientemente se han desarrollado otros métodos secundarios basados en combinaciones de los anteriores, como son, entre otros, el sistema catalítico y de adsorción  $\text{SCONO}_x$  (Nova y col., 2006; [n.96]), que permite la eliminación simultánea de los  $\text{NO}_x$ , el CO y los VOC, y el sistema Envi $\text{NO}_x$ <sup>®</sup>, en el que se reduce de manera simultánea el  $\text{N}_2\text{O}$  y los  $\text{NO}_2$  a bajas temperaturas (Hevia y Pérez-Ramírez, 2008; [n.53]). El tipo de técnica empleada en la reducción de las emisiones de los  $\text{NO}_x$  depende fundamentalmente de la temperatura de operación, del coste de inversión y operación y del grado de eliminación requerido.

Según el documento BREF de la Comisión Europea de Febrero de 2003, que informa de los tratamientos para las aguas residuales y las emisiones en las industrias del sector químico (Bureau, 2003; [n.23]) con base en la directiva de

emisiones industriales IED (2010/75/EU) y a la ley 16/2002, de 1 de Julio de 2001, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC), la SCR y la SNCR son las mejores técnicas disponibles (MTD) para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  en la industria de grandes volúmenes de producción. Por ello se describirán con más detalle a continuación.

### Reducción selectiva no catalítica (SNCR)

La eliminación de los  $\text{NO}_x$  se lleva a cabo sin la presencia de catalizadores a temperaturas entre 850-1100°C. Este intervalo de temperaturas depende fundamentalmente del agente reductor usado (amoníaco, urea o amoníaco cáustico). La implementación de esta medida conlleva la obtención de una buena mezcla del agente reductor con la corriente contaminada, así como un control estricto de la temperatura. Si la temperatura es demasiado baja, el amoníaco se escapa del sistema sin reaccionar, y si la temperatura es superior a los 1100°C se oxida (Sanders y col., 2000; [n.113], Hagström, 2000; [n.50], Lin y Knenlein, 2000 [n.78]).

Los métodos SNCR tienen como ventajas su menor precio y el menor espacio requerido, así como la facilidad en la instalación. La mayoría de las unidades que utilizan este sistema son pequeñas calderas industriales y plantas de lecho fluido con bajas emisiones o en las que se realiza una eliminación parcial de la carga de  $\text{NO}_x$  a través de medidas primarias y que no sufren cambios en el combustible ni en la carga de la caldera (Prieto, 2008; [n.104])

La reducción obtenida de los  $\text{NO}_x$  depende de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}_2$ , siendo posible alcanzar una reducción del 30-80% (Hoyos y col., 2008; [n.55]).

Las desventajas de la SNCR son sobre todo la menor eficacia y la pérdida de agente reductor que no reacciona. Esta pérdida se debe a la necesidad de introducir una cantidad de agente reductor mayor que la estequiométrica para asegurar un buen contacto a tiempos de residencia muy bajos. Las consecuencias son la corrosión y el ensuciamiento de los conductos, así como la emisión a la atmósfera de la parte del  $\text{NH}_3$  que no ha reaccionado.

### Reducción catalítica selectiva (SCR)

Es un proceso basado en la reducción selectiva de los  $\text{NO}_x$  a nitrógeno molecular con un agente reductor (amoníaco, urea o hidrocarburos) en presencia de un catalizador. El agente reductor se inyecta en la corriente gaseosa a tratar

antes de entrar en el reactor. La conversión de los  $\text{NO}_x$  se realiza sobre la superficie del catalizador a temperaturas comprendidas normalmente entre los 200-500°C (pueden variar dependiendo del tipo de catalizador empleado).

El método SCR tiene como ventajas que no se genera ningún residuo secundario y se puede utilizar para muchos tipos de combustible: carbón, fuel-oil y gas natural. Los valores correspondientes para la conversión de  $\text{NO}_x$  en el caso de la SCR son de 85 a 95%. La concentración de los  $\text{NO}_x$  en la salida es  $\leq 50$  ppm y, en los casos en los que se utiliza amoníaco como agente reductor, las emisiones de este agente no sobrepasan las 5 ppm.

Entre las desventajas que presenta esta medida de control destaca el ensuciamiento del catalizador y la pérdida de actividad cuando se emplea en industrias en las que hay una elevada concentración de polvo en la corriente gaseosa, como es el caso de la industria cementera (Bolwerk y col., 2006; [n.15], Schreiber y Russell, 2006; [n.115]). Como resumen, la Tabla V muestra una visión comparativa de ambas técnicas de control de las emisiones por reducción del contaminante (Hyuk, 2004; [n.56]).

Tabla V: Comparación entre los métodos SCR y SNCR

	SCR	SNCR
Temperatura de operación en °C	200 – 500	800 – 1100
Coste de operación	Moderado	Moderado
Coste de inversión	Alto	Bajo
$\text{NH}_3$ no reaccionado en ppm	<5	5 – 20
Relación $\text{NH}_3/\text{NO}$	0.4 – 1.2	0.8 – 2.5
Conversión de $\text{NO}_x$ en %	70 - 90	30 - 80

## 2.2. La reducción selectiva catalítica (SCR)

Su desarrollo e implantación en el ámbito industrial comenzó en Japón, siendo *Mitsubishi Heavy Industries Ltd.* quien aplicó por primera vez, en 1977, esta tecnología para el tratamiento de efluentes industriales de grandes instalaciones de combustión. La primera planta en la que se implementó fue una central térmica de 500 MW que empleaba gas natural como combustible. En esta instalación, se

utilizaron catalizadores granulados y reactores convencionales (Suyama y col., 1983; [n.122]). A principios de los años 80, en Japón había más de 200 instalaciones que utilizaban este tipo de técnica. A partir de 1985 la tecnología SCR fue introducida en Europa, concretamente en Alemania y Austria.

En la actualidad, los sistemas SCR están operando satisfactoriamente para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> de centrales eléctricas de carbón, plantas de cogeneración, calderas industriales, motores diesel grandes y otros tipos de sistemas de combustión, en Europa (Dinamarca, Francia, Austria, Alemania, Luxemburgo, Holanda, Suecia y Suiza), Japón y Estados Unidos. Esta tecnología ha demostrado su fiabilidad en las condiciones industriales durante casi dos décadas. La SCR puede reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> hasta más del 90% en muchos casos y es una tecnología con la que muchas de las fuentes fijas pueden cumplir con los límites de emisiones que indica la legislación vigente (Rigby y col., 2001; [n.109])

Asimismo, la nueva normativa Euro VI sobre las emisiones de gases de escape, cuya aplicación está prevista en los nuevos vehículos comerciales pesados y autobuses matriculados a partir del 1 de enero de 2014, introduce reducciones significativas de las emisiones. Por ello, compañías como *Iveco*, *Mercedes-Benz*, *DAF*, *Renault Trucks* y *Volvo Trucks*, que representan aproximadamente el 80% del mercado europeo de camiones, han optado por emplear la tecnología SCR para el control de las emisiones ya que permite alcanzar los niveles impuestos por las nuevas normas sobre emisiones de escape.

En esta técnica de eliminación, el reactivo se mezcla con el gas de combustión y ambos son inyectados en el reactor que contiene el catalizador. A medida que el gas de combustión caliente y el reactivo atraviesan el reactor se ponen en contacto con los centros activos del catalizador. Es entonces cuando los NO<sub>x</sub> presentes en el gas de combustión se reducen químicamente.

En cuanto a la posición de la unidad SCR, en los casos en los que se tratan gases provenientes de fuentes estacionarias, se distinguen tres configuraciones distintas que pasan a describirse a continuación.

#### Configuración de alto contenido en cenizas y polvo (*high-dust*)

El reactor catalítico está ubicado entre la caldera y el precipitador electrostático y se emplea fundamentalmente con catalizadores diseñados para soportar una alta carga de material particulado (catalizadores estructurados con

canales anchos y paredes gruesas), siendo la más común en instalaciones que utilizan carbón como combustible (Nova y col., 2006; [n.96]). Los gases contienen cenizas volantes y  $\text{SO}_2$  procedentes de la combustión, lo que puede provocar la reacción con el  $\text{NH}_3$  formando sulfatos que degradan el catalizador, disminuyendo su actividad. Para minimizar la deposición de partículas, así como la erosión del catalizador, el flujo de gas suele ser vertical, desde arriba hacia abajo. La ventaja de este sistema es que los gases están calientes, con lo que no es necesaria una etapa de calentamiento a las temperaturas de operación del catalizador. En la Figura 15 se muestra un esquema de este tipo de configuración.

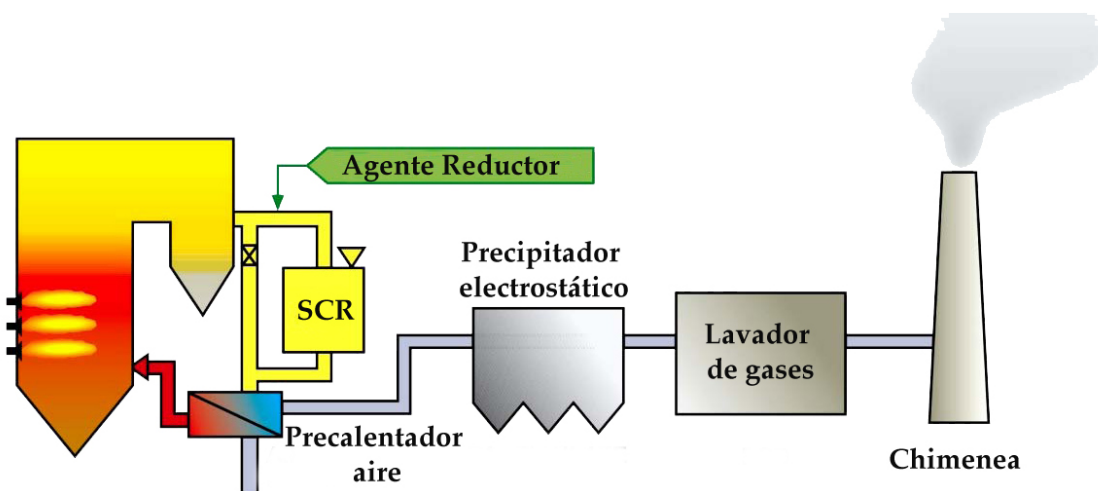


Figura 15. Configuración *High-Dust SCR* (Nova y col., 2006; [n.95] Adaptación).

#### Configuración de bajo contenido en cenizas y polvo (*low-dust*)

El reactor se coloca detrás del precipitador electrostático y antes del lavador de gases. Tiene la ventaja de que las cenizas volantes han sido eliminadas en su mayoría, disminuyendo así la posibilidad de desactivación del catalizador. Sin embargo, los gases contienen  $\text{SO}_2$ , con lo que se puede formar sulfato amónico, que envenena el catalizador. Se suele emplear en el caso de carbón con bajo contenido en azufre (Nova y col., 2006; [n.96], Prieto, 2008; [n.104]). La Figura 16 muestra un esquema de la situación de la unidad SCR en este tipo de configuración.



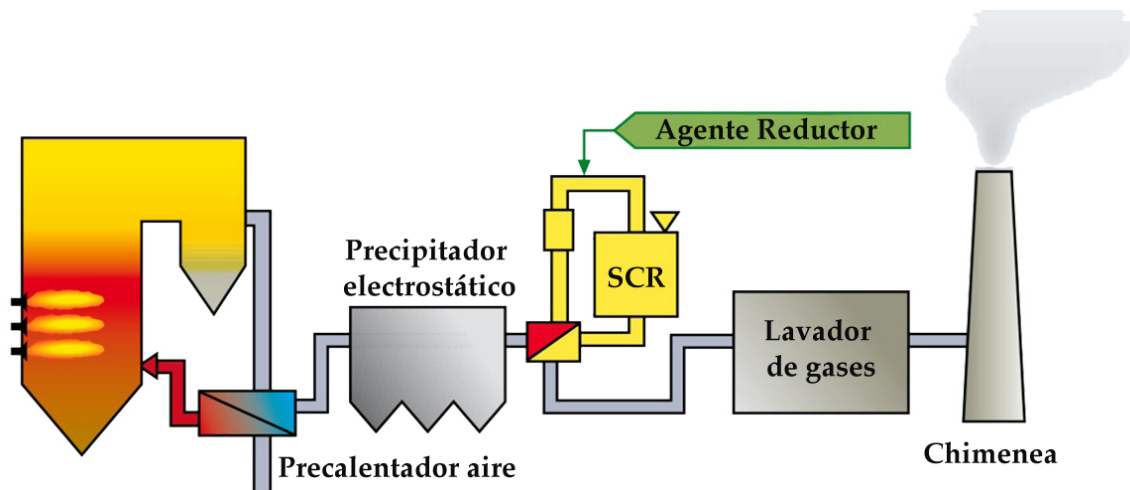


Figura 16. Configuración *Low-Dust SCR* (Nova y col., 2006; [n.95] Adaptación).

### Configuración de gases de cola (tail-end).

El reactor SCR se sitúa después del lavador de gases, por lo que la corriente gaseosa llega prácticamente exenta de  $\text{SO}_2$ , disminuyendo así el riesgo de envenenamiento del catalizador, y tampoco se produce un deterioro mecánico apreciable debido al efecto de cenizas volantes. Posee la ventaja de que se pueden emplear monolitos pequeños con paredes finas y con alto contenido en vanadio, los cuales tienen una actividad mayor (Nova y col., 2006; [n.96]). Esta configuración requiere la instalación de un calentador adicional para precalentar el gas (que llega a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  aproximadamente) hasta la temperatura de trabajo (hasta  $400^\circ\text{C}$  según el tipo de catalizador utilizado), lo que implica un coste adicional. Además hay que tener en cuenta que la composición de la corriente cambia debido al agua evaporada en la unidad de desulfuración. La Figura 17 muestra el esquema de este tipo de configuración.

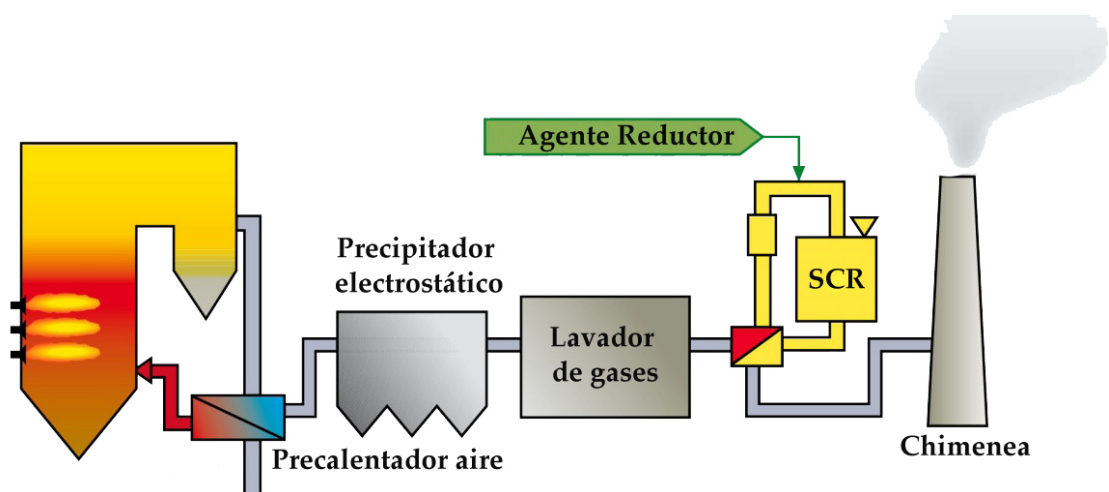


Figura 17. Configuración *Tail-End SCR* (Nova y col., 2006; [n.95] Adaptación).

### 2.2.1. La química de la SCR

El proceso de SCR de los  $\text{NO}_x$  que utiliza amoníaco como agente reductor es, hoy en día, usado de manera global a escala industrial por lo que es la operación en la que se centra este trabajo. La reducción de los  $\text{NO}_x$ , en este caso, ocurre principalmente según las siguientes reacciones (Skalska y col., 2010; [n.119]):



La primera reacción (Ec. 21), conocida como *standard SCR*, es la más importante, ya que las emisiones de  $\text{NO}_x$  en los procesos de combustión suelen estar constituidas por hasta un 95% de NO y en torno a un 5% de  $\text{NO}_2$  (ya se ha comentado que el resto de componentes de la familia de los  $\text{NO}_x$  son minoritarios en condiciones normales). La tercera reacción (Ec. 23) o *fast-SCR* juega un papel importante a temperaturas bajas. También pueden tener lugar varias reacciones secundarias entre el  $\text{NH}_3$ , el NO y el  $\text{NO}_2$ , que dan lugar a productos como el  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ , limitando la conversión de NO (Părvulescu y col., 1998; [n.101]). Estas reacciones tienen lugar en función del catalizador utilizado, la temperatura y la concentración relativa de oxígeno.

Aunque en las condiciones de operación habituales la primera reacción (Ec. 21) resulta predominante, al trabajar en ambientes oxidantes las reacciones secundarias de oxidación de amoníaco han de ser tenidas en cuenta. Esta oxidación del  $\text{NH}_3$  implica un consumo inútil del agente reductor, con la consiguiente disminución de la conversión de  $\text{NO}_x$  si se ha añadido amoníaco estequiométrico. Las ecuaciones secundarias son las siguientes:



La oxidación del  $\text{SO}_2$  (Ec. 27) tiene importancia en el caso de combustibles que contienen un cierto contenido en azufre. El  $\text{SO}_3$  puede reaccionar con el vapor de agua (Ec. 28) que se genera al reducir los  $\text{NO}_x$ , dando lugar a ácido sulfúrico, que es un agente muy corrosivo. También es muy importante que la cantidad de

amoniaco no reaccionado sea mínima para impedir en la medida de lo posible que reaccione, en presencia de agua, con el  $\text{SO}_3$  (Ec. 29 y 30), lo cual puede producir la desactivación del catalizador por deposición del bisulfato de amonio (Nova y col., 2006; [n.96]).



Si la corriente gaseosa contiene una cantidad apreciable de  $\text{CO}_2$ , como ocurre en los procesos de combustión de combustibles fósiles, puede tener lugar otra reacción en la que se forma carbonato amónico, compuesto que es corrosivo (Părvulescu y col., 1998; [n.101]):



Si la temperatura de reacción tiene valores inferiores a los  $200^\circ\text{C}$  hay que tener especial cuidado con la reacción entre el amoniaco y el  $\text{NO}_2$  en presencia de agua, ya que se genera un gas explosivo, por lo que se debe evitar utilizar relaciones  $\text{NH}_3/\text{NO}$  altas en reacciones con temperaturas bajas para minimizar el avance de esta reacción (Hyuk, 2004; [n.56])



En función de las condiciones de operación elegidas y de los catalizadores utilizados para la operación SCR, se puede observar una evolución de la conversión de  $\text{NO}_x$  en función de la temperatura de tipo parabólico, como se muestra en los estudios de Heck (1999; [n.51]) (Figura 18).

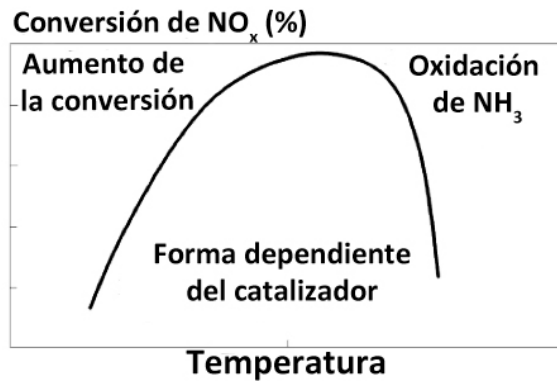


Figura 18. Conversión de NO<sub>x</sub> en función de la temperatura en la SCR.

A modo de resumen, en la Tabla VI se listan las características y condiciones que favorecen las reacciones secundarias que pueden aparecer durante el proceso SCR y que afectan a la conversión de NO<sub>x</sub> (Heck, 1999; [n.51])

Tabla VI: Reacciones secundarias sobre catalizadores SCR

Reacción/Comentarios	Condiciones
<u>Oxidación de NH<sub>3</sub></u> pérdida de NH <sub>3</sub> aumenta NO <sub>x</sub> no reaccionado	Temperaturas altas Concentraciones muy bajas de NO <sub>x</sub>
<u>Formación de N<sub>2</sub>O</u>	Tipo de catalizador Ausencia de humedad
<u>Formación de sales de nitratos</u> explosivos	Temperaturas bajas
<u>Condensación de (bi)sulfato de amonio</u> oclusión partículas	Composición del catalizador Oxidación de SO <sub>2</sub> a SO <sub>3</sub> Temperaturas bajas

### 2.2.2. Catalizadores SCR

El diseño de los catalizadores depende de su actividad, flujo de gas que tienen que tratar, contenido en polvo, temperatura y otras condiciones de operación. Los primeros sistemas SCR utilizaban catalizadores granulados (en forma de pastillas o esferas) que formaban un lecho fijo y se empleaban en aplicaciones limpias o de bajo contenido en partículas (*low dust*). Esta

configuración era efectiva en cuanto a la reducción de  $\text{NO}_x$ , pero su manipulación no era fácil y frecuentemente introducía en el sistema una caída de presión significativa. La tecnología de fabricación de catalizadores evolucionó hacia la creación de bloques uniformes que trabajasen como catalizadores estructurados. Actualmente, los catalizadores comerciales se utilizan en forma de monolitos cerámicos con estructura de canales paralelos (también conocido como estructura de panal de abeja) o metálicos con estructura laminar. Un esquema de estos dos tipos de estructuras se observa en la Figura 19.

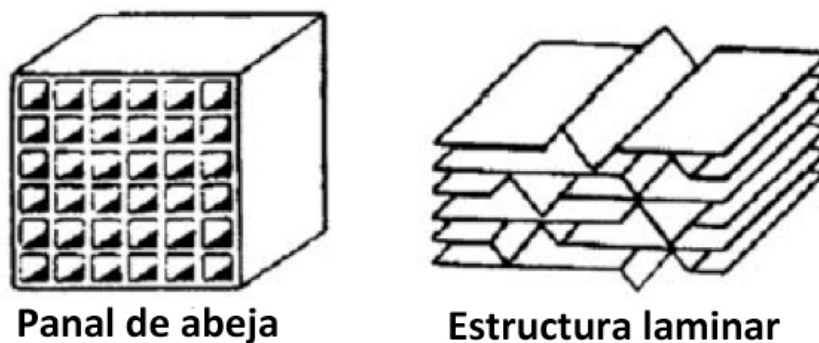


Figura 19. Ejemplo de los estructuras de los catalizadores utilizadas en la operación SCR (Nova y col., 2006; [n.95]).

Los monolitos consisten en un bloque en el que se ha creado un patrón de canales paralelos con una geometría determinada (cuadrados, romboidales, etc.). Las paredes pueden estar extruidas a partir del propio catalizador o se puede utilizar una estructura de soporte de cerámica cubierta con una capa de catalizador, denominada *washcoat*. En el primer caso, la reacción tiene lugar en todo el monolito, mientras que en el segundo solamente en la capa de *washcoat* (Chen y col., 2008; [n.27]).

Estos sistemas en los que el flujo de gas fluye en paralelo por todos los canales presentan ventajas con respecto a los catalizadores particulados, ya que ofrecen una mayor superficie externa catalítica (lo que mejora la selectividad al ser la difusión en los poros una de las etapas controlantes de la SCR), aportan uniformidad en el flujo de gases a su través, disminuyen la dispersión axial y minimizan la pérdida de carga, permitiendo el tratamiento de volúmenes de gas elevados. Los catalizadores estructurados se suelen emplear en reactores grandes por la mayor resistencia mecánica y la menor tendencia de los canales a ser ocluidos por cenizas volantes (Nova y col., 2006; [n.96]).

Cada configuración posee sus propias ventajas e inconvenientes. En los casos en los que en el reactor se tratan corrientes con una alta carga de partículas en

suspensión, el catalizador de estructura laminar presenta menor caída de presión y es menos susceptible de sufrir oclusiones y rotura de los canales. En cuanto a los monolitos con estructura de panal de abeja, requieren menor volumen de reactor para un área dada de superficie global.

En un principio, los catalizadores empleados en la eliminación de  $\text{NO}_x$  mediante la técnica SCR contenían metales preciosos tales como el platino. Al final de los años setenta, empezaron a emplearse catalizadores de metales como vanadio, titanio, o wolframio, lo que redujo significativamente el coste de operación. En los años ochenta, los óxidos metálicos tales como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), el pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), se emplearon para ampliar el intervalo de temperatura de reacción. Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos, también fueron probados e introducidos en el mercado para aplicaciones a altas temperaturas por su elevada estabilidad térmica; sin embargo, su empleo no está muy extendido debido a su alto coste.

A continuación se describirán las características generales de los tres tipos de catalizadores que han sido y son los más empleados industrialmente.

#### Catalizadores de metales preciosos

Se fabrican a partir de platino y rodio. Al mismo tiempo que participan en el proceso de reducción de los  $\text{NO}_x$ , también pueden actuar como catalizadores de oxidación, convirtiendo el  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$ , bajo unas determinadas condiciones de temperatura. Son más efectivos y activos que los metales de transición, pero menos selectivos, debido a que presentan mayor tendencia a oxidar el amoníaco y el  $\text{SO}_2$ , lo que junto con su elevado coste los hacen poco atractivos para la reducción de los  $\text{NO}_x$  a escala industrial. Además, su uso se ve limitado a operaciones a bajas temperaturas, entre los 150 y los 300°C para el caso del platino.

#### Catalizadores de óxidos metálicos

Este tipo de catalizadores están constituidos por combinaciones de óxidos de metales de transición. Son selectivos y operan en un intervalo de temperaturas intermedio, entre los 200 y los 450°C principalmente (Nova y col., 2006; [n.96]). Su mayor inconveniente estriba en su potencial para oxidar el  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Como se comentó previamente, si el  $\text{SO}_3$  formado reacciona con el  $\text{NH}_3$ , se forma sulfato amónico, compuesto que puede desactivar el catalizador, además de la consiguiente pérdida de parte del amoníaco que se alimenta al sistema. La

importancia de este tipo de oxidación puede ser minimizada con un diseño del sistema ajustado y con una formulación del catalizador precisa.

### Zeolitas

Son materiales relativamente nuevos para las operaciones de control de las emisiones de  $\text{NO}_x$ . Su comportamiento es muy parecido a la de los catalizadores de óxidos metálicos. Una ventaja de las zeolitas radica en que permiten una temperatura de operación más elevada (350 - 600°C) (Heck, 1999; [n.51], Roy y col., 2009; [n.111], Balle y col., 2009; [n.8]). Debido a su estructura microporosa poseen una superficie interna muy elevada, en la que los iones metálicos están situados en los poros y pueden ser intercambiados fácilmente, dando como resultado materiales zeolíticos intercambiados con cationes. Los tipos de zeolita más utilizados son las tipo X, Y y ZSM-5. Los catalizadores de zeolitas puede oxidar el  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , de ahí la necesidad de cuidar la composición y la temperatura del efluente que ha de ser tratado, puesto que puede aparecer ácido sulfúrico en presencia de vapor de agua.

En la Tabla VII se resumen las principales características de los tres tipos de catalizadores que pueden usarse en la operación SCR (Heck, 1999; [n.51]).

Tabla VII: Características de operación de un catalizador de cada tipo para la operación SCR

Características de operación de catalizadores SCR comerciales	
<b>Metales preciosos (Pt)</b>	<u>Baja temperatura</u> (150-300 °C) (Lt-Pt based) Estrecho intervalo de operación Intervalo de temperaturas variable
<b>Óxidos metálicos (<math>\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2</math>)</b>	<u>Temperatura media</u> (260-425 °C) (VNXT™) Usados de manera más amplia Tolerantes al azufre
<b>Zeolitas (Cu-ZSM-5)</b>	<u>Alta temperatura</u> (345-590 °C) (ZNXT™) Conversiones de $\text{NO}_x$ muy elevadas Destrucción del $\text{NH}_3$ para T altas

Uno de los catalizadores más habitualmente empleado en la SCR de  $\text{NO}_x$  con amoníaco es el formado por un soporte de óxido de titanio, sobre el cual se depositan pequeñas cantidades de óxido de vanadio (V) que actúa como el catalizador y otros óxidos como puede ser de molibdeno o wolframio, que actúan

como promotores, obteniéndose de esta manera un catalizador que puede formularse para unas condiciones de operación más específicas.

Dentro de los catalizadores de óxidos metálicos, los de  $V_2O_5$  son más resistentes al efecto negativo del  $SO_2$  que los formulados con metales como magnesio o cobre (Bosch y Janssen, 1988; [n.19]). Esta resistencia al envenenamiento por  $SO_2$  depende también del soporte sobre el que se deposita el óxido metálico, siendo  $VO_x/TiO_2$  uno de los catalizadores más efectivos en cuanto a la resistencia al envenenamiento (Bond y Tahir, 1991; [n.16], Zhu y col., 1999b; [n.135]). Sin embargo, un efecto negativo de estos catalizadores viene dado por su actividad a la hora de catalizar el proceso de oxidación del  $SO_2$  a  $SO_3$ .

En las condiciones de la SCR, el  $TiO_2$  se encuentra en forma de anatasa ligeramente sulfatada, aunque de forma reversible. Este hecho, junto a su capacidad para mejorar la actividad catalítica del vanadio, sitúa al  $TiO_2$  como el soporte preferido para este tipo de catalizadores en comparación con otros materiales como  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$  (Baxter, 2005; [n.9]). Se ha demostrado que la actividad catalítica está íntimamente relacionada con la distribución del óxido de vanadio en la superficie del  $TiO_2$  (Odenbrand y col., 1985; [n.99], Baiker y col., 1987; [n.6], Bosch y col., 1989; [n.21]).

El empleo de promotores como el óxido de wolframio se debe, en parte, a las características adicionales que confiere al catalizador. De hecho los óxidos de wolframio poseen una acción endurecedora del sólido conformado, limitando al mismo tiempo la capacidad oxidante del  $V_2O_5$  para transformar el  $SO_2$  a  $SO_3$  (Morikawa y col., 1981; [n.89]). Además, se ha encontrado que el  $WO_3$  inhibe la transformación del  $TiO_2$  desde estructura de anatasa a la forma rutilo (Busca y col., 1998; [n.25]), que es una forma de desactivación. Estos compuestos se añaden en cantidades significativamente mayores que el vanadio para aumentar la acidez del catalizador, ya que aumenta el número de centros ácidos Brønsted y Lewis. También se pueden emplear otros promotores, como es el caso del molibdeno que disminuye el envenenamiento del catalizador por arsénico (Forzatti, 2001; [n.41]).

Para la preparación del soporte existen distintas técnicas. Los métodos más investigados son la hidrólisis de  $TiCl_4$  o la precipitación de  $(Ti)_2SO_4$ . La fase activa se añade mediante impregnación con soluciones acuosas o no acuosas. La Figura 20 presenta modelos de especies  $VO_x$  sobre la superficie del catalizador (Părvulescu y col., 1998; [n.101]).



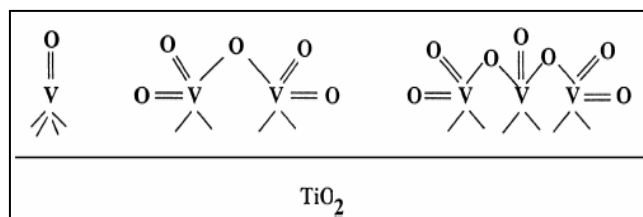


Figura 20. Tipos de estructuras superficiales en catalizadores  $V_2O_5/TiO_2$

A concentraciones bajas, el  $V_2O_5$  está principalmente en forma de monómeros. Al aumentar la concentración, se forman especies poliméricas, que resultan ser más activas (Heck, 1999; [n.51]) y permiten incrementar el intervalo de temperaturas de operación en el que las conversiones de NO son elevadas. En la Figura 21 se muestran los resultados de un estudio realizado por (Busca y col., 1998; [n.25]) en el que se preparan y se prueba la eficacia en la conversión de NO de catalizadores SCR del tipo  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  con distintas composiciones.

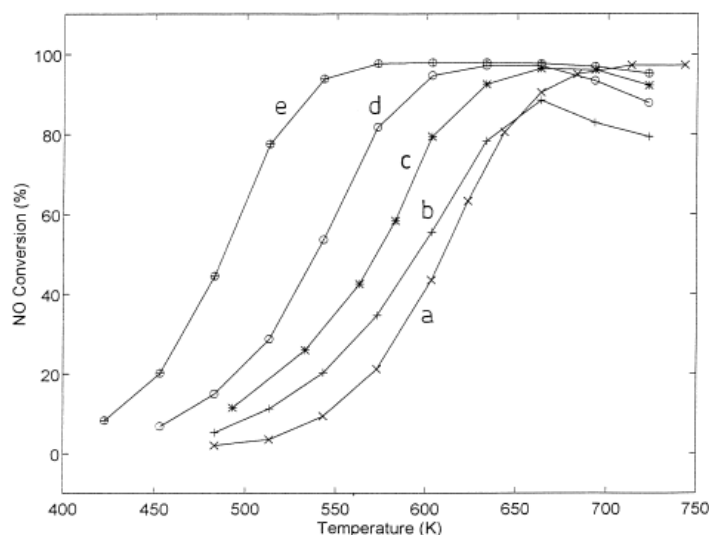


Figura 21. Conversión de NO frente a temperatura: (a)  $WO_3(9\%)/TiO_2$ ; (b)  $V_2O_5(0.78\%)/TiO_2$ ; (c)  $V_2O_5(1.4\%)/TiO_2$ ; (d)  $V_2O_5(0.78\%)\pm WO_3(9\%)/TiO_2$ ; (e)  $V_2O_5(1.4\%)\pm WO_3(9\%)/TiO_2$ .

La vida útil de este tipo de catalizadores suele estar entre los 6-8 años en caso de que el combustible sea carbón, y 8-12 años en caso de fuel-oil o gas natural (Prieto, 2008; [n.104]). Las principales razones de desactivación de los catalizadores en la SCR se citan a continuación (Nicosia y col., 2008; [n.92], Zheng y col., 2008; [n.134]):

- Sinterización del soporte de titanio. Tras altos tiempos de operación a altas temperaturas la anatasa se transforma irreversiblemente a rutilo
- Envenenamiento de los centros activos por metales alcalinos y arsénico

- Ensuciamiento por sulfatos de amonio o de calcio en caso de combustión de carbón, o por cenizas volantes. En motores estacionarios y turbinas de gas, ensuciamiento por lubricantes
- Abrasión por partículas

Los catalizadores comerciales normalmente contienen entre el 1 y el 3% en peso de vanadio y en torno al 10% de wolframio en una base de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) (Baxter, 2005; [n.9]) y garantizan una eficacia en la reducción de los  $\text{NO}_x$  próxima al 80-90% (Long y Yang, 1999; [n.79], Devadas y col., 2005; [n.34], Kroecher y col., 2006; [n.72], Qi y Yang, 2005; [n.105]).

La tecnología SCR con este tipo de catalizadores ( $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  con  $\text{WO}_3$  como promotor) se ha utilizado desde 2005 en los vehículos diesel en Europa (Wood, 1994; [n.131], Forzatti y col., 2006; [n.42], Forzatti y Lietti, 1996; [n.43]). Sin embargo, el empleo de esta técnica y estos catalizadores para el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  en el tráfico presenta una serie de problemas, debido a la alta actividad de oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , la rápida disminución de la actividad y selectividad a  $550^\circ\text{C}$ , y la toxicidad de las especies vanadio que comienzan a volatilizarse por encima de  $650^\circ\text{C}$  (Long y Yang, 1999; [n.79], Rahkamaa-Tolonen y col., 2005; [n.107]). Por ello, en la actualidad los catalizadores con base  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  (con óxidos de wolframio o molibdeno actuando como promotor) se emplean para la SCR de  $\text{NO}_x$  en fuentes estacionarias, mientras que los sistemas móviles (como automóviles) utilizan catalizadores basados en zeolitas (Cho, 1994; [n.28], Bosch y Janssen, 1988; [n.19], Skalska y col., 2010; [n.119]).

### 2.2.3. Mecanismo de la reacción SCR

En la bibliografía se encuentran datos de diversos análisis cinéticos de la reacción SCR referidos a los catalizadores de óxidos metálicos. Para catalizadores de vanadio, tanto soportado (en  $\text{TiO}_2$ ) como no soportados, se han descrito mecanismos para un amplio intervalo de temperaturas y empleando una alimentación con la composición y las concentraciones típicas de los gases de combustión industriales (Tufano y Turco, 1993; [n.126], Inomata y col., 1980; [n.60], Kamata y col., 1999; [n.64])

La correlación de los datos cinéticos se efectúa normalmente mediante expresiones empíricas (ecuaciones de tipo potencial) o expresiones obtenidas a partir de un enfoque mecanístico (análisis microcinético). Los datos cinéticos expresados en forma de velocidad de reacción pueden ajustarse empíricamente a una ecuación potencial como la siguiente (Kapteijn y col., 1993; [n.65]):

$$r_{NO} = kP_{NO}^a P_{NH_3}^b P_{O_2}^c \quad \text{Ec. 33}$$

Existen varias revisiones bibliográficas sobre el uso de catalizadores SCR a alta temperatura ( $T > 250^\circ\text{C}$ ), principalmente basados en óxidos de vanadio soportados sobre  $\text{TiO}_2$  (Busca y col., 1998; [n.25], Bosch y Janssen, 1988; [n.19], Marangozis, 1992; [n.80]), en los que se indican órdenes aparentes de reacción próximos a cero para el  $\text{NH}_3$  ( $b=0$ ) y cercanos a 1 para el  $\text{NO}$  ( $a=1$ ).

Para presiones de  $\text{O}_2$  superiores a 1 kPa la dependencia respecto a la presión parcial de  $\text{O}_2$  puede incluirse dentro de la constante ( $c=0$ ) (Bosch y Janssen, 1988; [n.19]), por lo que la ecuación de velocidad de la reacción SCR se simplifica dando lugar a la siguiente expresión:

$$r_{NO} = kP_{NO} \quad \text{Ec. 34}$$

Por otro lado, en condiciones de baja temperatura ( $T < 250^\circ\text{C}$ ), diversos autores como (Kamata y col., 1999; [n.64]) obtienen órdenes de reacción respecto al  $\text{NO}$  inferiores a la unidad (0.6-0.8) para catalizadores de V-W soportados sobre  $\text{TiO}_2$ . Estos autores consideran que la velocidad de reacción es independiente de la presión parcial de  $\text{NH}_3$  a bajas temperaturas, al igual que ocurría en el régimen de alta temperatura. La velocidad de reacción aumenta con la presión de  $\text{O}_2$  a presiones parciales bajas y se torna independiente de la misma al aumentar la presión de  $\text{O}_2$ . (Inomata y col., 1980; [n.60]) efectuaron un estudio cinético con catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  no soportados. Los resultados de estos autores mostraron que la velocidad de reacción era de primer orden respecto a la presión parcial de  $\text{NO}$  y de orden cero respecto a la del  $\text{NH}_3$  para temperaturas comprendidas entre 200 y  $300^\circ\text{C}$ . Como la superficie de los catalizadores  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  es muy compleja, existiendo centros ácidos Brønsted y Lewis, es difícil asignar claramente las interacciones con los reactivos. La Figura 22 muestra distintos tipos de uniones que pueden formarse en el proceso de adsorción de amoniacio.

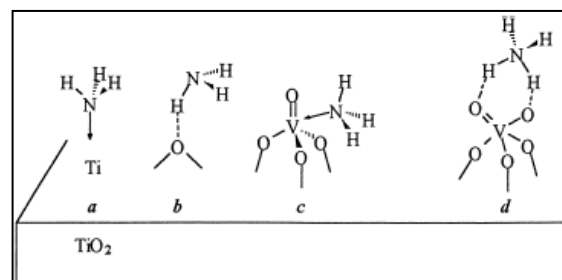


Figura 22. Estructuras propuestas para el  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre un catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ : (a) enlace Lewis en centros Ti; (b) H ligado en centros O; (c) enlace Lewis en centros vanadilos; (d) iones de amonio ligados en centros Brønsted V (Busca y col., 1998; [n.25]).

Inomata y col. (1980; [n.60]) propusieron un mecanismo en el cual el NH<sub>3</sub> es adsorbido como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en un centro ácido de tipo Brønsted V(4<sup>+</sup>)-OH adyacente a un sitio V(5<sup>+</sup>)=O. El NH<sub>4</sub><sup>+</sup> reacciona con NO gaseoso de acuerdo con un mecanismo de tipo Eley-Rideal, dando lugar a N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y V(4<sup>+</sup>)-OH, que es reoxidado por el O<sub>2</sub> a V(5<sup>+</sup>)=O, cerrándose así el ciclo catalítico. Ramis y col. (1990; [n.108]) propusieron un mecanismo diferente, denominado mecanismo amida-nitrosamida que consiste en la adsorción disociativa del NH<sub>3</sub> en un centro ácido de tipo Lewis, formando una amida que reacciona con el NO, dando lugar a un compuesto nitrosamídico, que se descompone finalmente en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. El mecanismo propuesto se muestra en la Figura 23 y las expresiones siguientes (Lietti y col., 1998; [n.77]):

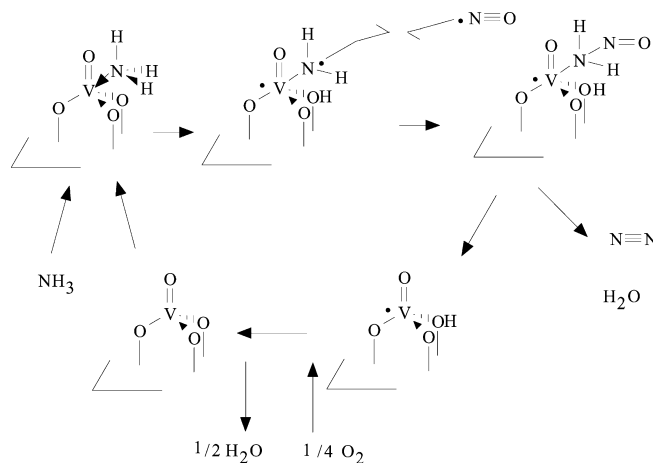
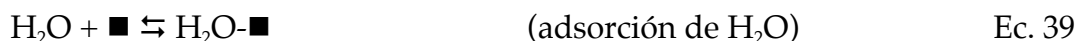
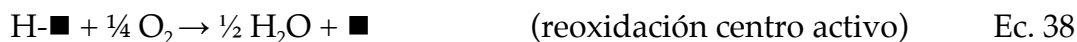
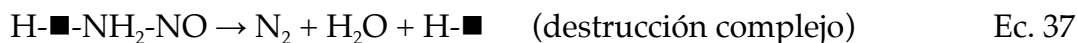
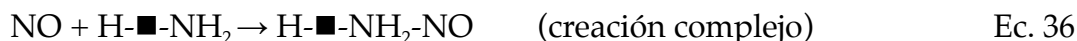
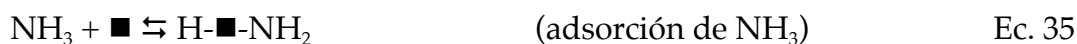


Figura 23. Mecanismo *amida-nitrosamida* propuesto para la reacción SCR en catalizadores de óxidos metálicos basados en vanadio.



Tufano y Turco (1993; [n.126]), apoyándose en datos experimentales, consideraron que la reacción SCR en catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> tenía lugar mediante dos vías diferentes, en función de las condiciones de reacción. Para altas temperaturas la reacción tiene lugar según un mecanismo de tipo Eley-Rideal y la velocidad de reacción está limitada por la reacción entre el NO en fase gas y el

$\text{NH}_3$  adsorbido (Ec. 36). Por otro lado, a baja temperatura la descomposición del intermedio nitrosamídico es el paso limitante del proceso (Ec. 37).

El mecanismo propuesto por Topsøe y col. (1995a; [n.123], 1995b; [n.124]) se puede considerar una modificación del mecanismo de Ramis y col. (1990; [n.108]) en que los sitios de adsorción de amoníaco son los centros Brønsted en lugar de los centros Lewis. Este mecanismo sostiene que el amoníaco es adsorbido en un centro ácido de tipo Brønsted  $\text{V}(5^+)\text{-OH}$  y es activado por un grupo  $\text{V}(5^+)\text{=O}$  cercano, el cual reduce a  $\text{V}(4^+)\text{-OH}$ . El  $\text{NO}$  reacciona desde la fase de gas con las especies de amoníaco activas dando lugar a un intermedio que finalmente se descompone en nitrógeno y agua. El ciclo catalítico se cierra con la re-oxidación de  $\text{V}(4^+)\text{-OH}$  a  $\text{V}(5^+)\text{=O}$  con el oxígeno presente en la fase gaseosa.

Otro de los mecanismos que sugiere que la adsorción del  $\text{NH}_3$  ocurre en un centro Lewis, es el propuesto por Bosch y Janssen (1988; [n.19]). En la Figura 24 se representan las etapas del mismo.

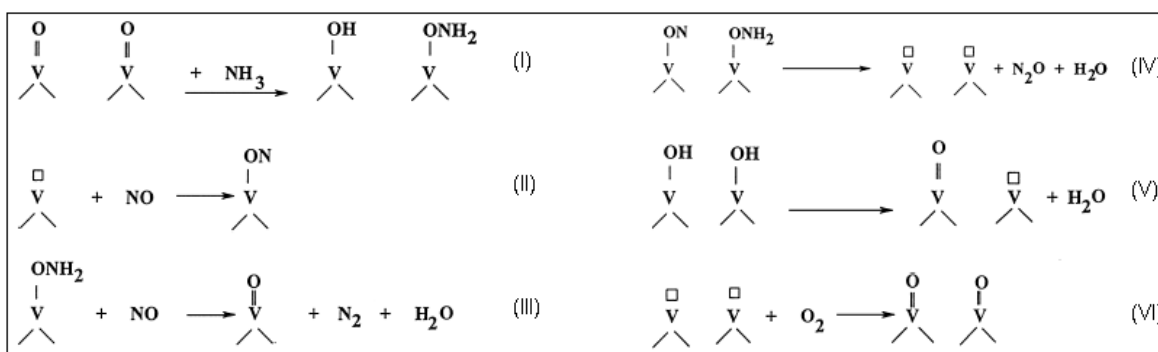


Figura 24. Mecanismo de la reacción SCR sobre un catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , propuesto por Bosch y Janssen (Ciardelli y col., 2007; [n.29]).

Algunos mecanismos descritos en la bibliografía se basan en estudios espectroscópicos realizados en ausencia de agua y  $\text{SO}_2$ . Es importante tener en cuenta este hecho cuando se quieran extrapolar los resultados a las condiciones reales de operación, puesto que la acidez de la superficie del catalizador está fuertemente influenciada por la presencia tanto del agua como del  $\text{SO}_3$ . Asimismo, se ha descrito que los demás componentes del catalizador (tanto los promotores como el soporte de titanio) absorben amoníaco y participan en la reacción como “almacenes” de amoníaco adsorbido (Lietti y col., 1997; [n.75]). Este aspecto es particularmente relevante para los catalizadores comerciales de titanio que presenten una baja concentración de vanadio y una alta concentración de W (o Mo). También hay estudios en los que se plantea una modificación en los mecanismos debido a la diferencia entre dos tipos distintos de centros activos,

unos sobre los que se adsorbe de amoníaco y otros que son los responsables de la etapa de reacción (Forzatti, 2001; [n.41]).

#### 2.2.4. Efectos de las variables de operación

La cinética de conversión de  $\text{NO}_x$  en el proceso SCR depende de la temperatura y de las presiones parciales de los reactantes  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ , así como de la presión parcial de vapor de agua. El vapor de agua puede ser parte de las corrientes de alimentación, además de ser uno de los productos de reacción.

Como se ha comentado en el apartado 2.2.2, la conversión del NO frente a la temperatura presenta una forma parabólica, con valores menores de conversión a temperaturas altas debido a la oxidación del  $\text{NH}_3$ . La posición del máximo de conversión y el intervalo de temperaturas en las que la conversión no sufre grandes cambios depende del catalizador empleado.

La relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  es un parámetro que tiene que ser tenido en cuenta a la hora de realizar el proceso SCR, ya que influye tanto en la conversión del NO como en la cantidad del  $\text{NH}_3$  que no reacciona. Esta última se tiene que controlar ya que el  $\text{NH}_3$  es un contaminante atmosférico cuyos niveles de emisión están regulados, y además puede participar, como ya se ha comentado, en la formación de sulfatos corrosivos al reaccionar con el  $\text{SO}_3$ . Al aumentar la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$ , aumenta la conversión, pero también puede aumentar la cantidad de  $\text{NH}_3$  que no reacciona y la oxidación del mismo (Figura 25). Se recomienda entonces trabajar con valores de relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  cercanos a la unidad, ya que coincide con la relación estequiométrica para la reacción denominada como *standard SCR*, que es la reacción más importante al constituir el NO en torno al 95% de las emisiones industriales de  $\text{NO}_x$ .

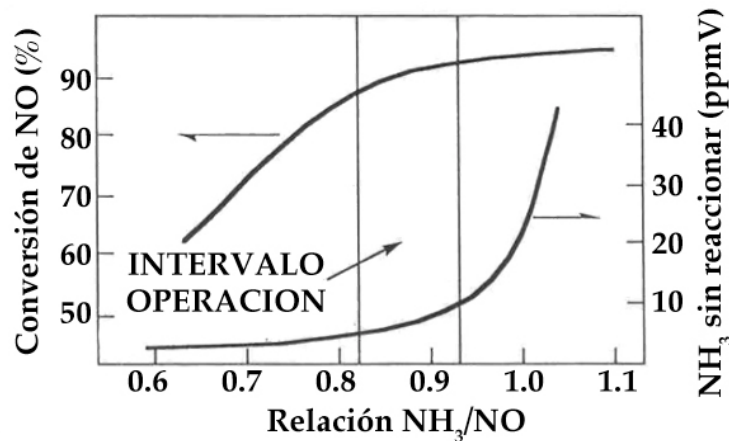


Figura 25. Efecto de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  en la eficacia de la SCR de  $\text{NO}_x$ .

La relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  influye también en la cinética del proceso. Para valores mayores que uno, la cinética es de primer orden respecto al  $\text{NO}$  e independiente del  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, cuando el  $\text{NH}_3$  es el reactivo limitante ( $\text{NH}_3/\text{NO} < 1$ ), su concentración sí influye en la cinética. De hecho se han presentado estudios en los que se observa un efecto inhibitorio de  $\text{NH}_3$  (Nova y col., 2001; [n.97], Berger y col., 2008; [n.13]). En esos estudios se observó que al introducir un escalón de concentración conocida de  $\text{NH}_3$  al sistema, se aprecia un máximo en la conversión del  $\text{NO}$  antes de llegar al estado estacionario (Figura 26).

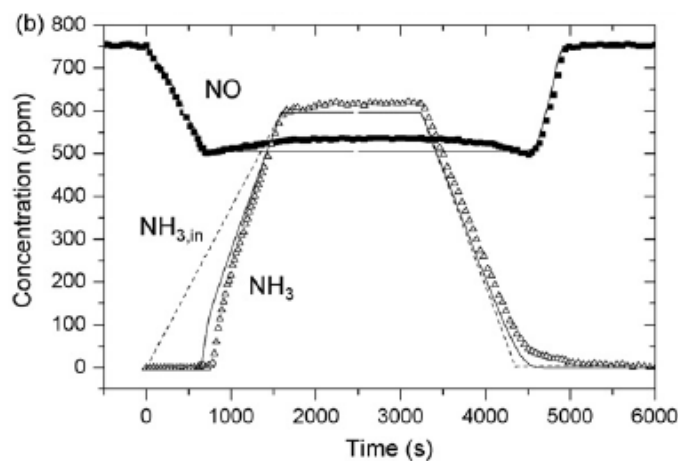


Figura 26. Dinámica de la reacción SCR: se realiza un aumento lineal en la alimentación de  $\text{NH}_3$  (--) (Berger y col., 2008; [n.13]).

La reacción principal que ocurren durante la SCR de  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$  (*standard SCR*) requiere  $\text{O}_2$  para reoxidar los centros activos del catalizador, por lo que tanto su presencia como su abundancia son un factor muy importante en el desarrollo de proceso de eliminación de los  $\text{NO}_x$ . Asimismo, el  $\text{O}_2$  también participa en las reacciones secundarias. Varios autores destacan el hecho de que un aumento en la

presión de  $O_2$  aumenta la velocidad de reacción (Bosch y Janssen, 1988; [n.20]), estando descrito que el rendimiento del catalizador es el mejor en niveles de oxígeno por encima del 2-3% (Figura 27).

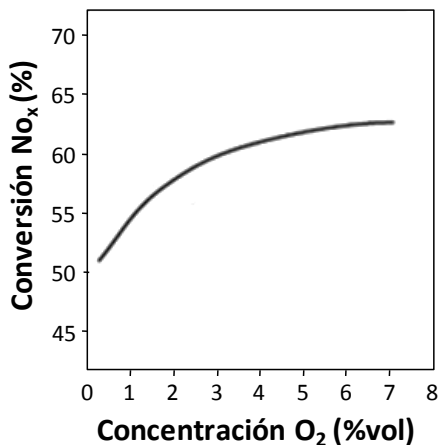


Figura 27. Efecto de la concentración de  $O_2$  sobre la conversión de  $NO_x$  en catalizadores  $V_2O_5/TiO_2$  (Nova y col., 2006; [n.96]).

La presencia de  $H_2O$  produce un efecto negativo sobre la conversión de  $NO$  debido a que compite por los centros activos con el amoníaco, impidiendo la adsorción del mismo. También puede afectar a la estructura de los centros activos, evitando que modifiquen su estado de oxidación (Figura 28). Sin embargo, la influencia del agua no suele incluirse en los estudios cinéticos (Willey y col., 1985; [n.130]).

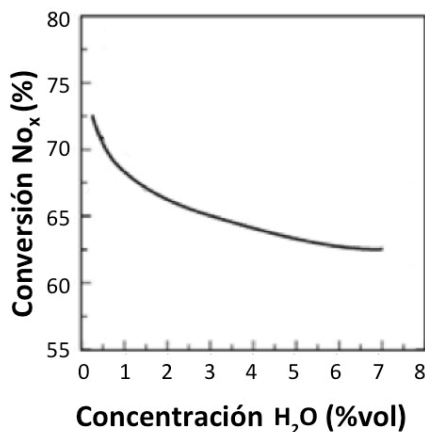


Figura 28. Efecto de la concentración de  $H_2O$  sobre la conversión de  $NO_x$  en catalizadores  $V_2O_5/TiO_2$  (Nova y col., 2006; [n.96]).

El  $SO_2$  que se forma en el proceso de combustión a partir del azufre contenido en el combustible es, también, una variable a considerar durante el



desarrollo de la SCR (Figura 29). Como ya se ha descrito, este compuesto se oxida en la superficie de los catalizadores, dando lugar a la aparición de  $\text{SO}_3$ , el cual puede formar sulfatos corrosivos que provocarían un aumento en el tiempo de acondicionamiento del catalizador (Wiberg y col., 2007; [n.129]). Para minimizar la formación de  $\text{SO}_3$  existen varias posibilidades. Una de ellas se basa en el diseño morfológico del catalizador. Debido a la baja difusividad efectiva del NO comparada con la del  $\text{NH}_3$  y con la del  $\text{SO}_2$ , la reacción de  $\text{NO}_x$  viene fuertemente limitada por la difusión en los poros (Nova y col., 2006; [n.96], Orsenigo y col., 1996; [n.100]). Por tanto, los catalizadores que tiene mayor área superficial, como es el caso de los catalizadores estructurados (monolitos) poseen un mejor comportamiento frente al  $\text{SO}_2$ . Otra posibilidad que se ha investigado es realizar la operación por etapas en serie (Orsenigo y col., 1996; [n.100]). Se reparte la corriente de  $\text{NO}_x$  de forma que una fracción del lecho opera con exceso de  $\text{NH}_3$ , y la otra con defecto. Así se puede aprovechar el efecto negativo del  $\text{NH}_3$ , mientras que la relación global  $\text{NH}_3/\text{NO}$  sigue siendo  $\leq 1$ .

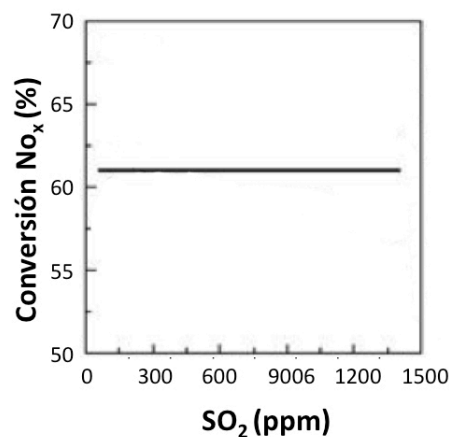


Figura 29. Efecto de la concentración de  $\text{SO}_2$  sobre la conversión de  $\text{NO}_x$  en catalizadores  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (Nova y col., 2006; [n.96]).

Otros aspectos a tener en cuenta son los problemas de abrasión del catalizador (fundamentalmente en las configuraciones *high dust*) y la formación de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . El  $\text{NO}_2$  se forma en la combustión y por la oxidación del NO a temperaturas bajas. Es importante controlar su formación ya que, a temperaturas por debajo de  $250^\circ\text{C}$  y en presencia de  $\text{NH}_3$ , reacciona según la reacción denominada como *fast SCR* (Ciardelli y col., 2007; [n.29]). Si se produce esta reacción se cambia la relación estequiométrica  $\text{NO}:\text{NH}_3$  a 1:2 (con respecto a la relación 1:1 de la reacción *standard SCR*) por lo que el amoníaco se consume en mayor medida, convirtiéndose en el reactivo limitante. Por su parte, el  $\text{N}_2\text{O}$  se forma principalmente por oxidación del  $\text{NH}_3$ . Se han realizado estudios que

indican que la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$  aumentan con la temperatura. El  $\text{O}_2$  favorece la formación de  $\text{NO}_2$  e inhibe la de  $\text{N}_2\text{O}$  (Nova y col., 2006; [n.96]).

### 2.3. Reactores para el proceso SCR

La gran mayoría de los reactores catalíticos industriales pueden agruparse en tres grandes grupos: reactores de lecho fijo (estructurados o no estructurados), reactores de lecho fluidizado, y reactores de lecho móvil.

La circulación de los gases a través de los lechos fijos se puede aproximar al flujo en pistón, mientras que los lechos fluidizados tienen una dinámica de fluidos mucho más compleja, existiendo zonas en el reactor con canales preferenciales por los que el gas pasa sin tener contacto con el catalizador. En cuanto a la transmisión de calor, es mucho más eficaz en lechos fluidizados. En los reactores de lecho fijo, con peor transmisión de calor, se pueden crear puntos calientes cuando se llevan a cabo reacciones muy exotérmicas. Con respecto a la geometría y morfología del catalizador, los lechos fluidizados requieren un tamaño de partícula específico y un material adecuado, por lo que no pueden ser utilizados en todos los casos. Por otro lado, si el catalizador es particulado puede provocar caídas de presión muy altas al trabajar en lecho fijo. Para evitar este problema una opción sería el uso de catalizadores estructurados.

Dentro de los reactores de lecho fijo estructurado se encuentran los reactores monolíticos. Este tipo de reactores fue desarrollado inicialmente para el control de emisiones en la industria del automóvil. Los reactores monolíticos presentan una elevada superficie por unidad de volumen y bajas pérdidas de carga. Operan con flujo laminar completamente desarrollado en la mayor parte del reactor (Irlandoust y Andersson, 1988; [n.61]), con lo que la dispersión axial suele ser despreciable y se disminuye la posibilidad de formación de canales preferentes. Asimismo, las limitaciones por transferencia de materia en monolitos son, en general, menores que en reactores de relleno convencionales. Sin embargo, 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.

La transmisión de calor en estas estructuras tiene lugar principalmente por conducción. Por tanto, los monolitos cerámicos, con una baja conductividad térmica, se comportan generalmente como sistemas adiabáticos (Cybulski y Moulijn, 1994; [n.33]). Para reacciones en fase gas, los reactores monolíticos

presentan varias ventajas por las cuales son los más usados en la eliminación de contaminantes a nivel industrial (Chen y col., 2008; [n.27]), entre las que se encuentran las siguientes:

- Caídas de presión bajas, especialmente flujos de alimentación altos
- Limitación de resistencias de transferencia de materia interior y exterior
- Baja dispersión axial y retromezcla
- Gran superficie externa
- Distribución uniforme del flujo
- Mayor resistencia frente a abrasión y menor propensión de los canales a ser ocluidos por cenizas volantes

La mayor parte de los reactores catalíticos, así como muchos otros procesos industriales, son operados en el estado estacionario, debido a que habitualmente se considera que el funcionamiento más eficiente de un reactor se obtiene bajo condiciones que no varían con el tiempo. Sin embargo, las condiciones óptimas para el reactor a menudo se dan en estado no estacionario. Desde principios de la década de 1960 se han estudiado (Boreskov y Matros, 1983; [n.17]) distintos procesos en estado no estacionario inducido, creados por medio de variaciones periódicas de la temperatura, la composición u otros parámetros de la alimentación.

Cuando se llevan a cabo estos procesos en un reactor catalítico heterogéneo, los efectos positivos pueden deberse principalmente a dos factores distintos (Matros y Bunimovich, 1996; [n.87]). Por un lado, las operaciones pseudoestacionarias pueden modificar el estado, la estructura o incluso la composición de ciertos catalizadores, lo que puede implicar un aumento de la selectividad y la actividad con respecto a la operación estacionaria. Por otro lado, el propio reactor funciona con una dinámica distinta, formando perfiles de composición y temperatura, muchas veces difícilmente alcanzables en régimen estacionario.

Los reactores con inversión periódica del sentido de flujo, llamados comúnmente reactores de flujo inverso o RFR (*Reverse Flow Reactors*) están diseñados para trabajar en estado no estacionario. En el caso de la SCR, llevar a cabo la reacción en estado no estacionario permitiría mejorar la cantidad de amoníaco que se adsorbe en el catalizador, capturando asimismo el calor de reacción en el interior del sistema, los que aumentaría la velocidad de reacción.

### 2.3.1. Reactores de flujo inverso

Los reactores de flujo inverso consisten en un reactor de lecho fijo convencional en el que se invierte periódicamente el sentido de flujo de la alimentación. Su diseño más sencillo consta de un lecho catalítico y una serie de válvulas encargadas de invertir el flujo de fluido en uno u otro sentido (Marín y col., 2008; [n.84]) (Figura 30). De esta forma, el propio lecho catalítico hace las veces de regenerador térmico, gracias al comportamiento no estacionario inducido. Así, los RFR, en determinadas condiciones pueden operar de forma autotérmica, no siendo necesario el empleo de cambiadores de calor para precalentar la alimentación o calentar el propio reactor, sino que todo ello tiene lugar en un solo equipo de forma integrada, aún para reacciones débilmente exotérmicas (Salomons y col., 2003; [n.112], Kushwaha y col., 2004; [n.73]).

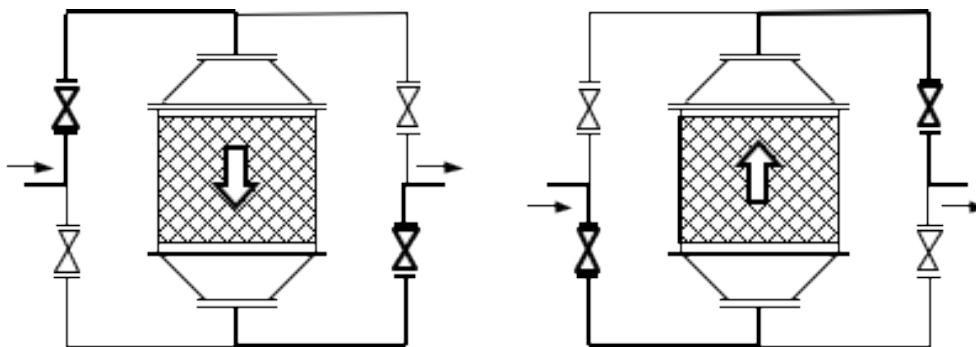


Figura 30. Esquema de un reactor de flujo inverso.

Como se ha comentado, el propósito más común de la inversión del sentido de flujo es atrapar en el interior del reactor calor o uno de los compuestos que participan en la reacción (amoníaco en el caso del proceso SCR). Para conseguir el efecto deseado, es preciso que la velocidad de propagación de la variable en el lecho sea menor que la velocidad del fluido, ya que, de lo contrario, no se quedarían retenidos en el reactor antes de invertir el sentido de flujo. En el caso de la propagación de calor sobre un lecho sólido, la velocidad del frente de temperaturas es siempre menor que la velocidad del fluido, debido a las diferentes propiedades físicas del sólido respecto del fluido (mayor densidad y capacidad calorífica), por lo que no es preciso inducir ningún efecto adicional. Con respecto a los componentes que quedan retenidos en el interior del reactor, se busca que la dinámica de interacción con el catalizador sea más rápida que el tiempo que transcurre antes de que el flujo de la alimentación se invierta.

El tiempo de inversión del sentido de flujo es una variable de fundamental en este tipo de reactores, ya que cuando el tiempo de inversión es demasiado alto

el interior del reactor se enfriará hasta una temperatura insuficiente para que tenga lugar la reacción. Por ello es preciso conocer cuál es el tiempo de inversión máximo, con el que se puede trabajar de forma estable para un reactor y unas condiciones de la alimentación determinados, que se denomina tiempo de inversión crítico (Marin y col., 2005; [n.83], Fissore y col., 2005; [n.40]). En la Figura 31 se muestra la evolución típica de los perfiles de temperatura en el reactor a lo largo de todo un ciclo (entre tres inversiones consecutivas del sentido de flujo).

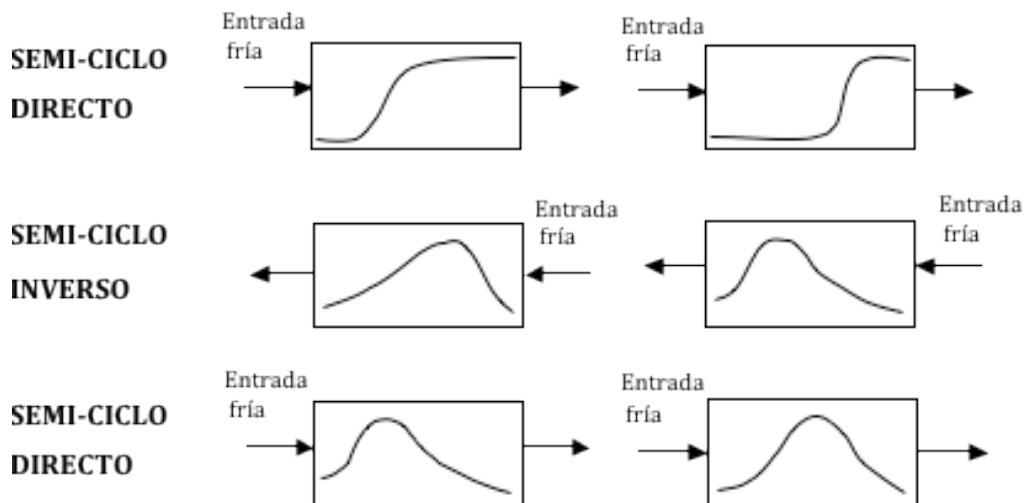


Figura 31. Evolución de los perfiles de temperatura en el RFR.

En sistemas térmicamente autosuficientes, y con concentración y caudal de alimentación constante, se tiene que, una vez alcanzados un cierto número de ciclos, las variables (perfiles de temperatura y concentración) se reproducen con la misma periodicidad que la inversión de flujo. A esta situación se denomina estado pseudoestacionario.

Normalmente, en los extremos del reactor RFR se emplean lechos de material inerte en lugar del catalizador que aportan ciertas ventajas al sistema (Hevia y col., 2003; [n.54]):

- Se ahorra catalizador, ya que sólo en el centro se alcanzan las temperaturas suficientes para que la reacción tenga lugar a una velocidad apreciable
- Los extremos están sometidos a fuertes cambios de temperatura, por lo que el choque térmico limitaría la vida del catalizador de esta zona
- Dado que la temperatura en los extremos del reactor es inferior a la del centro, puede propiciarse la condensación de impurezas o

adsorciones indeseables sobre el catalizador de los extremos del reactor

- El material inerte se puede seleccionar de forma que tenga las propiedades físicas deseadas, probablemente mejores que las del propio catalizador, lo que mejora el funcionamiento del sistema regenerativo del reactor, y, por tanto, la eficiencia energética

Los reactores de flujo inverso y los reactores de lecho fluidizado circulante son los únicos procesos catalíticos periódicos que han llegado a encontrar aplicaciones industriales (Hevia y col., 2003; [n.54]). Los procesos comerciales en los que los RFR han sido utilizados hasta ahora son: la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en el tratamiento de emisiones gaseosas (Nieken y col., 1994; [n.93], Marín y col., 2008; [n.85], Beld y Westerterp, 1996; [n.11], Beld y col., 1994; [n.10], Sheintuch y Nekhamkina, 2004; [n.116]), la oxidación de SO<sub>2</sub> en la producción de ácido sulfúrico (Silveston y col., 1994; [n.117], Matros y Bunimovich, 1996; [n.87], Xiao y Yuan, 1999; [n.132]), y la reducción de NO<sub>x</sub> por amoníaco en emisiones gaseosas (Botar-Jid y col., 2009; [n.22], Fissore y col., 2006; [n.39]). Asimismo, este tipo de reactores se están empleando en la producción de gas de síntesis por oxidación parcial de gas natural (Blanks y col., 1990; [n.14], Groote y col., 1996; [n.47]) y en la síntesis de metanol (Matros, 1989; [n.86]).

Los RFR catalíticos también pueden utilizarse con reacciones endotérmicas, pero en este caso la inversión del flujo supondría también un cambio en la composición de la alimentación al reactor, de forma en el segundo semiciclo se lleva a cabo la regeneración térmica del mismo. Esta regeneración se puede realizar haciendo pasar vapor o llevando a cabo una reacción exotérmica. Entre este tipo de operaciones destacan la producción de hidrógeno por reformado de metano con vapor (Glöcker y col., 2003; [n.46], Kolios y col., 2002; [n.71]), las deshidrogenaciones catalíticas como la del propano (Kolios y Eigenberger, 1999; [n.69]), la síntesis del estireno (Kolios y Eigenberger, 1999; [n.69]), y la oxidación selectiva de o-xileno a anhídrido ftálico (Ferreira y col., 1999 [n.38]).



***M**ETODOLOGÍA EXPERIMENTAL*





### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales y los equipos experimentales utilizados, así como los modelos matemáticos que se han desarrollado en el marco de esta tesis doctoral.

#### 3.1. Reactivos

##### 3.1.1. Gases

Los reactivos principales que han sido utilizados en este trabajo son los gases que se alimentan al reactor. El aire comprimido es suministrado por un compresor SILENE<sup>®</sup> que tiene acoplado un desecador para eliminar el vapor de agua y un depósito que amortigua las fluctuaciones en la presión. El resto de los gases han sido suministrados como mezclas de laboratorio por la empresa PRAXAIR<sup>®</sup>, como se detalla en la tabla siguiente:

Tabla VIII: Composición de los gases utilizados

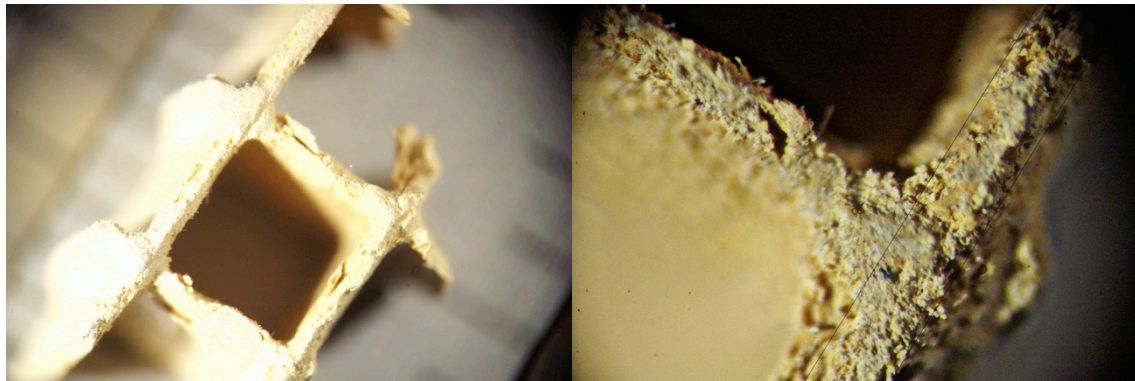
Gas	Composición	
Nitrógeno	100% N <sub>2</sub>	-
Helio	100% He	-
Amoniaco	2.5% NH <sub>3</sub>	Balance N <sub>2</sub>
Monóxido de nitrógeno	2.5% NO	Balance N <sub>2</sub>

##### 3.1.2. Catalizadores

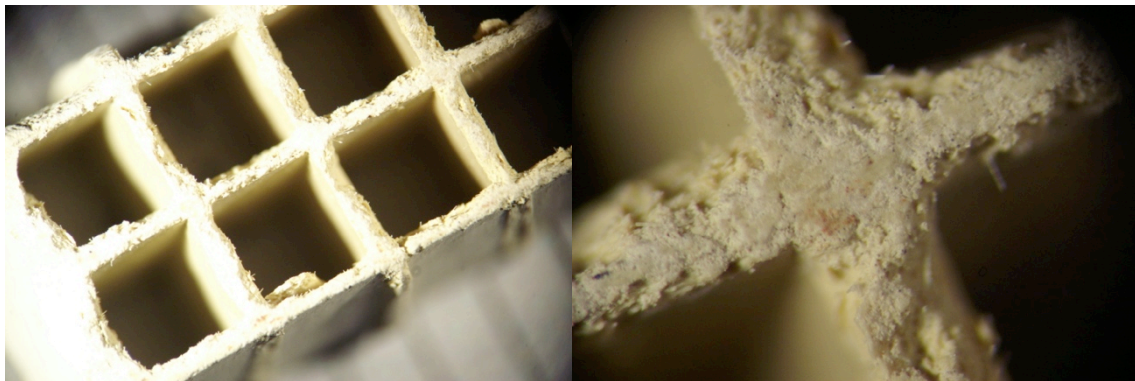
Como se ha indicado en el capítulo anterior (2.3.5), las posibilidades que hay en el campo de los catalizadores SCR son amplias. Se ha decidido utilizar catalizadores comerciales para eliminar las variables derivadas de los procesos de preparación del catalizador en el laboratorio (selección de los metales y las concentraciones de los mismos, uso de promotores, forma de preparación, etc.). Se han seleccionado dos catalizadores comerciales para esta reacción, que se ha comprobado que permiten obtener un rendimiento elevado y constante. Debido a los contratos de confidencialidad firmados con las empresas suministradoras, que limitan los detalles de su naturaleza que se pueden publicar, en esta tesis estos dos

catalizadores comerciales se nombrarán como “catalizador A (Cat. A)” y “catalizador B (Cat. B)”.

Ambos catalizadores se encuentran en forma de monolito de canal cuadrado. La fase activa y los promotores son óxidos metálicos soportados sobre un recubrimiento de titania ( $\text{TiO}_2$ ). La estructura monolítica es, en ambos casos, de cordierita. En las Figura 32 y Figura 33 se muestran microfotografías tomadas con un estereomicroscopio ZEISS® en las que se distinguen los canales y las paredes de los monolitos. Por medio de esas imágenes se han determinado los parámetros geométricos de los catalizadores. Estas dimensiones se incluyen en los modelos de simulación.



**Figura 32. Paredes de los canales del catalizador A.**



**Figura 33. Paredes de los canales del catalizador B.**

Los parámetros principales que se deben introducir en el modelo matemático se muestran con mayor claridad en la Figura 34, una adaptación del diagrama presentado en Santos y col. (1998; [n.114]).

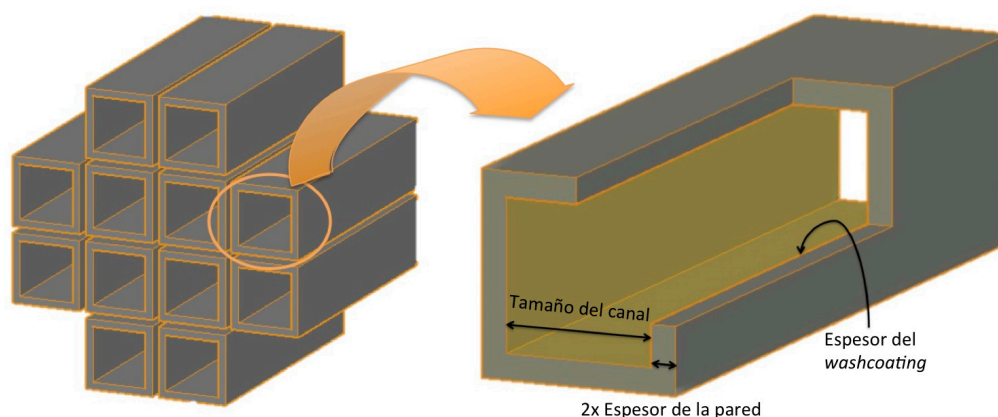


Figura 34. Área transversal de un monolito comercial (adaptación).

A continuación se muestra un resumen de los parámetros obtenidos al evaluar ambos monolitos a través de las microfotografías (Tabla IX).

Tabla IX: Dimensiones de los canales de los catalizadores empleados

	Catalizador A	Catalizador B
Espesor de la pared	$4.7 \cdot 10^{-4}$ m	$3.8 \cdot 10^{-4}$ m
Tamaño del canal	$2.7 \cdot 10^{-3}$ m	$2.0 \cdot 10^{-3}$ m
Espesor del <i>washcoating</i>	$9.6 \cdot 10^{-5}$ m	$6.5 \cdot 10^{-5}$ m

### 3.1.3. Caracterización de catalizadores

Se han utilizado las técnicas específicas de caracterización de catalizadores que se describen a continuación.

#### 3.1.3.1. *Fisisorción de nitrógeno (BET)*

Las técnicas de adsorción física permiten el estudio de la textura del catalizador, entendida como la arquitectura espacial del sólido en el intervalo de dimensiones comprendidas entre 0.3 nm y 50 nm. Esto incluye obtener los parámetros del área superficial, el tamaño y forma de los poros.

El principio de la técnica consiste en realizar una adsorción física no específica de  $N_2$  sobre la muestra. Las mediciones de la superficie específica se realizan por medio de un procedimiento volumétrico estático. La temperatura y presión de operación han de ser bajas para que las moléculas de adsorbato tengan

poca movilidad y se adsorban en cantidad apreciable. Las características principales que ha de poseer el adsorbato ( $N_2$ ) son:

- Debe ser inerte, de esa manera el proceso de sorción es físico y no químico
- Que la fuerza de adsorción no es extremadamente alta para que el proceso de desorción sea factible
- Presentar un tamaño molecular pequeño para que entre en los poros

El cálculo de la superficie específica se basa en las teorías de Langmuir y de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Por otro lado, el volumen de microporos se obtiene a partir del modelo de la curva t de Lippens, mientras que el volumen total y la distribución de volúmenes de poro se calcula a partir de la curva de desorción del nitrógeno según el modelo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

El dispositivo experimental utilizado para obtener las isotermas de adsorción-desorción es un Micromeritics ASAP 2000. El equipo lleva implementado un software que realiza los cálculos de los parámetros característicos del sólido.

El protocolo que se ha seguido para realizar las pruebas es el que se muestra a continuación. Se pesa una muestra del sólido, 0.5 g, y se introduce en una estufa a 100°C durante 24 horas para eliminar la mayor parte de la humedad de la misma. Tras el secado se introduce en la celda de desgasificación a 200°C y alto vacío. Una vez se ha desgasificado por completo la muestra, se añade nitrógeno a la celda y, por diferencia volumétrica, se analiza la cantidad de adsorbato que se adsorbe sobre la superficie del sólido. Todas estas consideraciones teóricas acerca de la fisisorción de nitrógeno pueden verse en Do (1998; [n.37]).

### 3.1.3.2. Caracterización de materiales mediante técnicas de temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO) y desorción a temperatura programada (TPD), conforman un grupo de técnicas en las se sigue un determinado proceso físico o químico mientras se controla la temperatura, aumentándola linealmente con el tiempo. Los análisis TPD dan información sobre la naturaleza de la interacción entre las especies adsorbidas y la superficie del adsorbente o del catalizador. A partir de esos estudios se obtienen parámetros característicos del catalizador, como son el

número, tipo y fuerza de los centros activos, la cantidad de especies adsorbidas y la energía de ese enlace.

Los experimentos de TPD han sido realizados en el equipo TPD-2900 de Micromeritics, al que se le ha conectado un espectrómetro de masas PFEIFFER VACUUM® modelo OMNISTAR. El gas portador utilizado para estos ensayos es el helio. En la Figura 35 se expone el esquema del equipo utilizado.

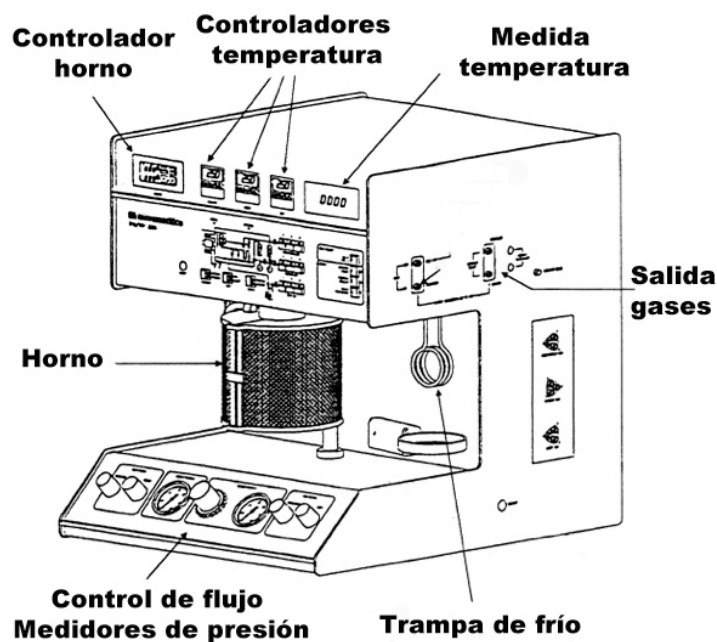


Figura 35. Analizador TPD/TPR 2900.

El protocolo seguido para analizar los catalizadores comerciales se describe a continuación, puesto que es un proceso análogo en todas las medidas realizadas.

La muestra de catalizador molido (entre 250 y 355  $\mu\text{m}$ ) se pesa (0.05 g) y se introduce en uno de los tubos de TPD que posee el equipo. La parte inferior de la celda se tapona con lana de vidrio para evitar que la muestra se pierda por arrastre. Tras haber preparado la muestra, el primer paso es realizar una limpieza de la superficie mediante la aplicación de una rampa de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta los  $500^{\circ}\text{C}$  con un flujo de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  de helio. Con esta limpieza se consigue que se desorban las moléculas que estaban unidas a los centros activos, tales como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ .

Tras enfriar la muestra hasta los  $50^{\circ}\text{C}$ , comienza la etapa de análisis. El primer paso es saturar la muestra con amoníaco durante 20 minutos para rellenar todos los centros activos. Una vez saturada la muestra, se corta el flujo de amoníaco y se pasa de nuevo helio a baja temperatura. Este flujo de gas portador

limpia la superficie de la muestra de las moléculas de amoníaco que se habían depositado físicamente sobre la superficie de la muestra o se habían acumulado en estructura multicapa. Tras esta segunda limpieza, el catalizador tiene ocupados los centros activos.

Una vez estabilizada la señal del amoníaco del espectrómetro de masas se aplica de nuevo una rampa de calentamiento a la muestra (10°C/min hasta los 600°C) para evaluar el número y la fuerza de los centros activos. Cuando la muestra alcanza una determinada temperatura, la energía aportada supera la energía del enlace adsorbente-adsorbato y, en ese momento, el adsorbato se desorbe definiendo la fuerza de ese centro activo. En función de la intensidad de la señal de respuesta se obtiene la cantidad de los mismos.

### 3.1.3.3. *Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)*

La espectroscopía fotoeléctrica de rayos X se ha convertido en una de las técnicas más eficaces para el estudio de numerosos materiales entre los cuales se incluyen las superficies de los catalizadores. Para realizar los análisis se irradia la muestra con rayos-X monoenergéticos, analizando en un intervalo de energía prefijado la energía cinética de los electrones emitidos por la muestra. Los electrones de un nivel atómico que absorben la energía de un fotón incidente pueden saltar con una energía cinética que se relaciona con la energía de enlace del electrón de ese átomo en ese nivel según la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - BE - \phi S \quad \text{Ec. 40}$$

donde  $E_c$  es la energía cinética del electrón emitido,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía de enlace del electrón y  $\phi S$  representa la función de trabajo del espectrómetro.

Cada uno de los elementos que componen la superficie del sólido, y que son irradiados, da lugar a un único espectro de emisión referido al átomo de procedencia y a su nivel energético, de tal manera que el equipo indica el símbolo del elemento y el tipo de nivel al que corresponde cada uno de los electrones. Debido a la poca penetración que tiene esta radiación en la materia, la técnica de los XPS proporciona información de las primeras 5-10 capas superficiales del sólido.

El equipo utilizado (Figura 36) es un espectrómetro SPECS equipado con un analizador de electrones semiesférico con 5 *channeltrons* y una fuente de radiación

de rayos X con ánodos de Mg y Al. Posee una cámara de pretratamiento con atmósfera y temperatura controladas. Las muestras se colocan en un portamuestras de acero inoxidable sujeto por una cinta adhesiva de grafito y se introducen en la pre-cámara, donde la muestra se desgasifica hasta alcanzar un vacío próximo a  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar y, por último, se transfiere a la cámara de análisis.

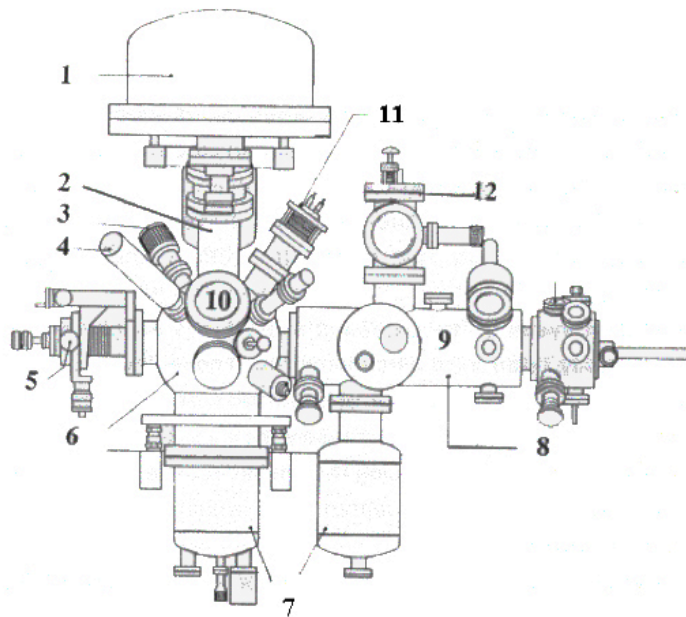


Figura 36. Equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Las partes más significativas del equipo, numeradas en el diagrama, son el analizador semiesférico (1), las lentes de electrones (2), el espectrómetro de masas (3), la fuente de rayos X (4), el sistema de manipulación de la muestra (5), la cámara de análisis (6), el sistema de vacío (7), la cámara de pretratamiento (8), el cañón de electrones (11) y el evaporador de metales (12).

#### 3.1.3.4. *Microscopio electrónico de barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido es una técnica para obtener imágenes de alta resolución de superficies. Para llevar a cabo análisis semicuantitativos de los elementos superficiales, se acopla un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La fuente de electrones está situada en la parte superior de una cámara tubular que se sitúa en la vertical de la cámara de medida. La fuente se compone de un cátodo que genera un haz de electrones que es dirigido a la cámara de medida tras atravesar un grupo de lentes electromagnéticas que lo concentra. Una

vez concentrado, el haz se envía a la cámara de vacío, en la que incide sobre la muestra, ya sea barriéndola o focalizado en un punto específico, para realizar un escaneo de rayos X.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra provoca una emisión de electrones de dos tipos: electrones de alta energía o retrodispersados y electrones de baja energía o secundarios. Estos electrones emitidos por la muestra son recogidos por dos colectores de electrones, uno para tipo, que evalúan la intensidad de la señal recibida y preparan una imagen con distinto contraste en función de la cantidad de electrones recibidos. La imagen generada permite evaluar la morfología de la superficie de la muestra.

Las muestras analizadas han de ser conductoras. En los casos en los que la muestra no lo sea, ha de ser recubierta con una fina capa de oro, como es el caso de los catalizadores analizados.

El equipo que se ha utilizado en este estudio es un MEB JEOL-6100 con cañón electrónico de filamento de wolframio, de 0.3 a 30 kV, y 4 nm de resolución teórica (imágenes de hasta 50000x). El equipo está dotado con un detector de electrones secundarios y otro detector para los electrones retrodispersados.

## 3.2. Reactores de lecho fijo

Se han utilizado varios tipos de reactores de lecho fijo para determinar distintos parámetros del proceso, como son las constantes cinéticas y los parámetros difusionales. A continuación se describen estos equipos.

### 3.2.1. Unidad experimental para los estudios cinéticos

Los experimentos encaminados a la determinación de los parámetros cinéticos intrínsecos de la reacción SCR se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo isoterma de acero inoxidable de  $\frac{3}{8}$  de pulgadas de diámetro interno y 0.44 m de longitud. Este reactor se encuentra termostatzado mediante un horno eléctrico tubular que lo envuelve. La Figura 37 representa un diagrama de flujo del dispositivo experimental.



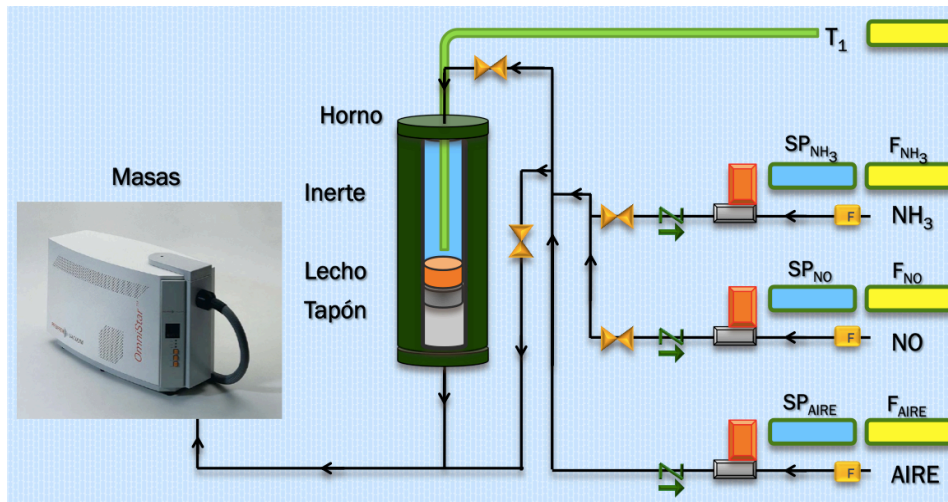


Figura 37. Diagrama de flujo del reactor de lecho fijo para la cinética intrínseca.

El horno eléctrico es cilíndrico y cubre toda la longitud del reactor. Como temperatura de control del horno se mide la temperatura interior del reactor a la altura de la superficie del lecho catalítico por medio de un termopar. Dicho termopar se conecta a un controlador de temperatura de la marca “Eurotherm”, modelo 2404. Este controlador permite crear patrones de operación, incluyendo rampas y escalones para observar las respuestas del sistema ante la variable temperatura.

La preparación de los gases de la alimentación que se expone a continuación es aplicable a todos los reactores utilizados en este proyecto. Los gases de alimentación son enviados desde una botella de mezcla, en el caso del  $\text{NH}_3$  y del  $\text{NO}$ , y por medio de un compresor, en el caso del aire. Todas las líneas constan en primer lugar de un manorreductor, con el que se regula la presión de alimentación y se eliminan las posibles fluctuaciones (sobre todo para el caso del compresor de aire). Tras regular la presión, se coloca un filtro de partículas seguido de un regulador de flujo másico y una válvula antirretorno antes de llegar al punto de mezcla. Los reguladores de flujo másico usados en los distintos dispositivos, todos de la marca BRONKHORST Hi-Tec<sup>®</sup>, se han seleccionado en función de los flujos requeridos para cada tipo de reactor, variando entre los 100 mLN/min y los 30 LN/min. En el caso del aire, hay un equipo adicional antes de llegar al regulador de presión. La corriente se almacena en un depósito para limitar los cambios en la presión, y posteriormente se hace pasar a través de un secador frigorífico para reducir de manera drástica la cantidad de agua que pueda ser arrastrada al reactor con la corriente.

Con el propósito de obtener escalones de concentración lo más perfectos posible, todas las corrientes se mezclan tratando en todo momento que la distancia desde el punto de mezcla a la entrada al reactor sea mínima.

Una vez mezclados los gases, entre ese punto y la entrada al reactor, se ha instalado un *bypass* para conectar la alimentación directamente con el analizador de los gases, un espectrómetro de masas de la marca PFEIFFER VACUUM® modelo OMNISTAR, suministrado por la empresa TECNOVAC.

La selección de las masas que se siguen en el detector y el método de medida que se utiliza para los experimentos realizados se muestran en el apartado 8.1.2 de anexos.

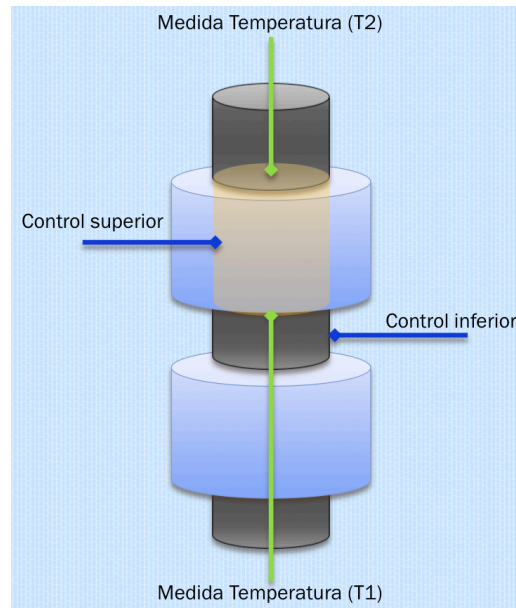
Todas las tuberías, así como las conexiones entre las mismas, son de acero inoxidable de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro interno.

### 3.2.2. Unidad experimental para los estudios de validación del modelo

Esta unidad es un reactor de lecho fijo isoterma a mayor escala (planta piloto). La configuración del sistema, en cuanto a los elementos que componen las líneas de alimentación al reactor, son análogas a las expuestas en el capítulo anterior (3.2.1) para el caso del reactor en el que se realizan los estudios cinéticos.

El reactor se compone de un tubo de acero inoxidable de 0.057 m de diámetro interno y 0.45 m de longitud, sobre el cual se ha instalado un horno cerámico compuesto por dos resistencias, situadas una a continuación de la otra, de 2 kW de potencia cada una.

El control de temperatura del horno se realiza mediante cuatro controladores FUJI® PXR-4 y está dividido en dos partes; la resistencia inferior se controla a través de un termopar colocado entre ambas resistencias, en la superficie del reactor a la altura del punto medio del mismo, mientras que la resistencia superior se controla con un termopar situado en el punto medio de la propia resistencia. Se han realizado varias pruebas experimentales en las que se ha modificado desde la posición de los termopares de control hasta la posición del propio reactor, encontrando los mejores resultados con respecto a la isothermidad del sistema para la configuración que ha sido comentada anteriormente. La Figura 38 muestra las posiciones de los termopares, tanto los de control del horno, situados en la superficie del reactor, como los de medida del interior del reactor (T1 y T2).



**Figura 38. Posición de los termopares de control y medida para la unidad de lecho fijo a escala piloto.**

El reactor se carga desde la parte superior y los componentes del lecho son los siguientes. Desde la parte inferior, el primer elemento es un pequeño asiento de acero con una placa circular agujereada como base para sustentar todo el lecho a la altura a la que se encuentra el horno. Sobre ese asiento se coloca un lecho inerte de bolas de vidrio de 4 mm de diámetro. Finalmente se encuentra el bloque de catalizador estructurado, que ha sido mecanizado para que encaje en el reactor tubular.

Como ya se ha comentado, el horno acoplado al reactor no es lo suficientemente largo como para cubrir todo el reactor. Por ello, con el fin de mantener el lecho en la posición adecuada se coloca en la parte inferior del reactor un pequeño asiento, formado por una chapa de acero inoxidable agujereada y 3 varillas roscadas dispuestas simétricamente que descansan sobre la parte inferior del reactor. El diámetro de los agujeros de la chapa es de 2 mm de tal manera que permite el paso de los gases manteniendo el lecho inerte de bolas de vidrio en su posición. La altura total de ese asiento es de 0.1 m.

La parte superior del reactor está abierta para introducir el catalizador en el mismo, pudiendo taparse por medio de una brida que se ajusta al reactor utilizando un juego de tornillos y tuercas. Para ajustar la tapa, se le acopla una junta de nitrilo, con el propósito de evitar fugas en el sistema.

Se han colocado dos termopares a ambos lados del monolito para medir la temperatura de entrada y salida de los gases, señalados en color verde en la Figura

38. Asimismo se ha colocado un *bypass* de la alimentación para medir su composición de manera sencilla para cada experimento. El diagrama de flujo del dispositivo se muestra en la Figura 39.

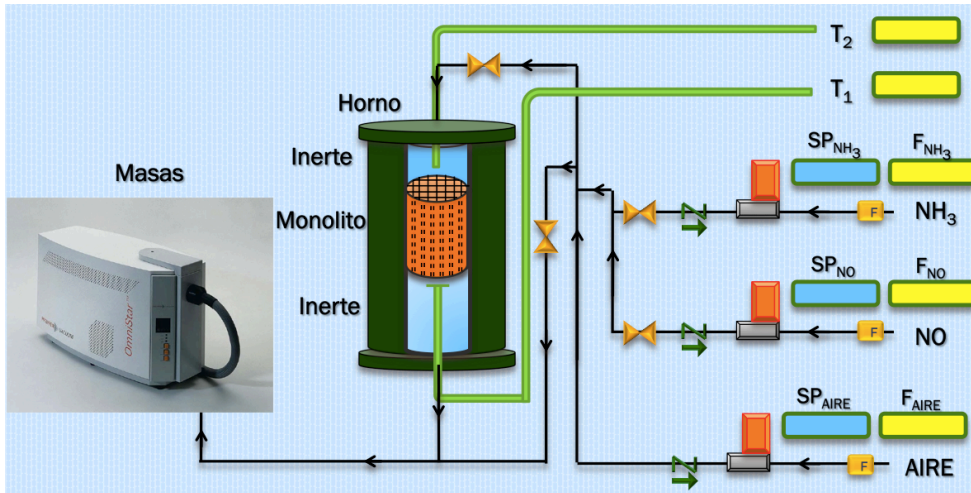


Figura 39. Diagrama de flujo del reactor de lecho fijo de tamaño planta piloto.

Las características principales de este reactor se resumen en la Tabla X.

Tabla X: Características del reactor de lecho fijo isoterma a escala piloto

Características del reactor	
Material	Acero inoxidable
Longitud de tubo	0.45 m
Longitud de lecho, $L_R$	0.35 m
Diámetro, $D_R$	0.057 m
Espesor de pared, $d_W$	$1.3 \cdot 10^{-3}$ m
Densidad del metal, $\rho_W$	7700 kg/m <sup>3</sup>
Capacidad calorífica, $C_{PW}$	500 J/kg K
Conductividad térmica, $\kappa_W$	19.51 W/m K

### 3.3. Reactores de flujo inverso

Se han utilizado dos reactores de flujo inverso (RFR), que difieren en el sistema de control de temperatura que emplean, funcionando de manera isoterma y adiabática, respectivamente. Las principales características y forma de operar de estos equipos se describen a continuación.

#### 3.3.1. Reactor de flujo inverso isoterma

El dispositivo experimental construido para operar como unidad de flujo inverso isoterma consiste en dos reactores tubulares de lecho fijo gemelos en acero inoxidable que poseen un diámetro interno de 0.057 m y una longitud total de 0.45 m cada uno. Ambas unidades llevan acoplado un horno cerámico compuesto por dos resistencias (de 2 kW cada una), sumando una potencia total de 8 kW.

Las características principales de las unidades que conforman el reactor de flujo inverso isoterma son las mismas que han sido expuestas anteriormente en la Tabla X (pág. 66). Las partes que componen este dispositivo experimental se muestran en el diagrama de flujo de la Figura 40. La disposición básica de las líneas de alimentación hasta el punto de mezcla es similar a la expuesta para el reactor de lecho fijo que ha sido descrito en el apartado 3.2.1.

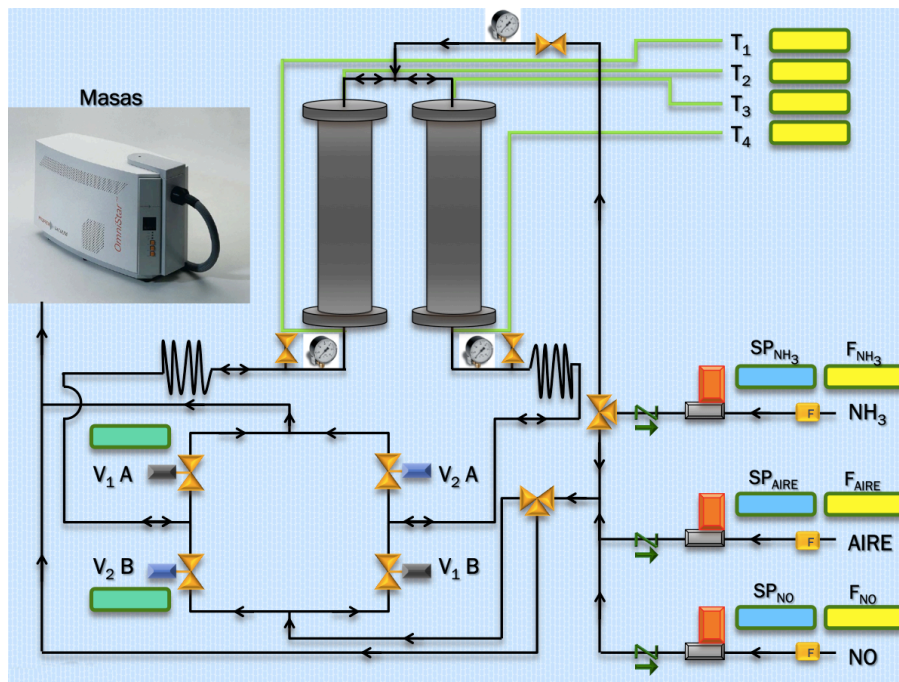


Figura 40. Esquema del reactor de flujo inverso isoterma.

Puede observarse que existe un *bypass* de la alimentación antes de introducirla en el reactor, que la envía al espectrómetro de masas para su análisis. Como componente adicional, se han colocado válvulas de alivio en la salida y entrada del conjunto de reactores para tener un punto de escape ante un problema de aumento de presión en el interior del sistema.

Para que el sistema se comporte como un reactor de flujo inverso, se ha incorporado un juego de 4 electroválvulas de la marca FLO CONTROL<sup>®</sup>, dos del tipo cerradas sin tensión y dos abiertas sin tensión, con una temperatura máxima de operación de 100°C, que trabajan a 220V y que se conmutan de manera sincronizada para dirigir el flujo de la alimentación a través de los reactores en un sentido o en el otro.

Debido a la limitación en la temperatura de operación de las electroválvulas, entre ellas y el reactor se colocan disipadores de calor, consistentes en un tramo de tubería de acero inoxidable de ¼ de pulgada arrollada de manera helicoidal. Estos disipadores consiguen reducir la temperatura de los gases que salen del reactor antes de alcanzar la posición de las electroválvulas. Debido a las fluctuaciones en el sentido de la alimentación, estos enfriadores son necesarios a ambos lados de las unidades de reacción.

La configuración del sistema de control de temperatura de las dos unidades es análoga a la comentada anteriormente para la unidad de lecho fijo a escala piloto (3.2.2). De esta manera, se dispone de cuatro termopares de control, dos de ellos situados en la superficie del tubo de acero, a la altura de los puntos medios de cada una de las unidades que conforman el reactor, mientras que los otros dos se sitúan en la superficie del reactor en la mitad de la resistencia superior. En la Figura 41 se muestran las posiciones relativas de los termopares de control (en azul) y los termopares de medida (en verde) para este dispositivo experimental.

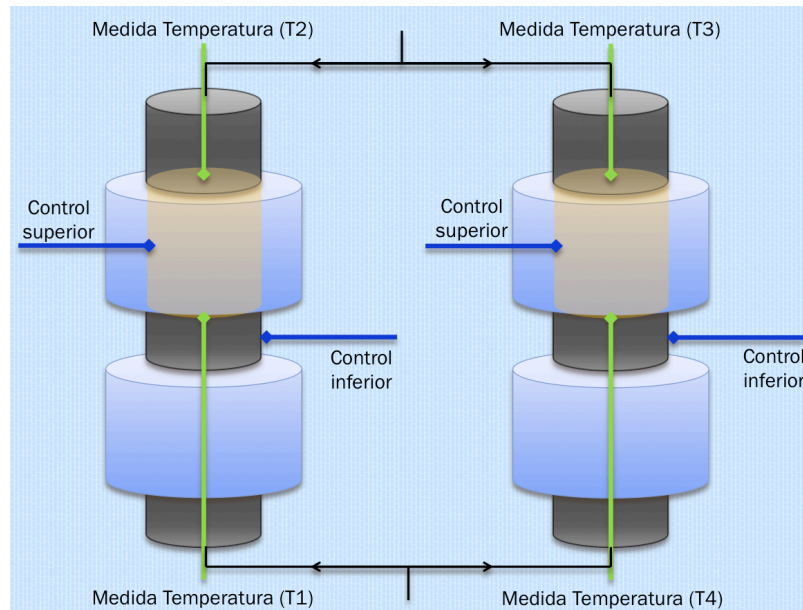


Figura 41. Sistema de control y medición de temperatura en la unidad de flujo inverso isoterma.

Las secciones inferiores de ambas unidades del reactor están rellenas de un lecho inerte de bolas de vidrio de 4 mm de diámetro que se utiliza para precalentar la alimentación antes de llegar a la zona superior, en la que se colocan los monolitos de catalizador mecanizados para que se ajusten a la forma y tamaño del reactor.

Al igual que para el reactor de lecho fijo a escala de planta piloto, la introducción del catalizador en los reactores se realiza desde la parte superior, conectando el tubo del reactor con una tapa embrizada a la que se le ajusta una junta de nitrilo. El sistema de asientos que ya se ha expuesto en el apartado anterior (3.2.2) se aplica también en este equipo.

En la zona superior de ambos reactores gemelos se lleva a cabo la reacción SCR. Hay cuatro termopares de medida, colocados dos a dos, en las superficies superior e inferior de los monolitos (Figura 41 en verde) para monitorizar los cambios de temperatura con la reacción.

Para controlar el tiempo de conmutación de las electroválvulas, los flujos de los gases y para monitorizar las temperaturas en los monolitos, se ha instalado un autómatas que se conecta con un ordenador. El autómatas se compone de los siguientes elementos: una placa de relés para controlar la apertura y el cierre de las electroválvulas, cuatro convertidores de temperatura que transforman la señal que envía el termopar en una señal eléctrica adecuada para el ordenador, una fuente de alimentación de  $\pm 15V$  para que los convertidores de temperatura pueden trabajar, y dos puertos en los que se conectan las señales de entrada y



salida hacia el ordenador, en el que se montan dos placas de adquisición de datos PCI para controlar todos los componentes. El lenguaje de programación utilizado para crear la interfaz del usuario de control del programa es Basic<sup>®</sup>. En la Figura 42 aparece una fotografía del autómatas en la que se pueden apreciar sus principales componentes a excepción de las placas de adquisición de datos, que están conectadas a la placa base del ordenador.



Figura 42. Fotografía del autómatas construido para la unidad de flujo inverso isoterma.

En este dispositivo experimental se ha realizado una modificación en la línea de alimentación de amoniacos. Tal y como se representa en la Figura 40 (pág. 67), el amoniaco puede ser introducido dentro del sistema de dos maneras diferentes, ya sea junto con el resto de los reactivos al sistema o en solitario, añadiéndolo entre las dos unidades de lecho fijo. Para los ensayos de reacción, la nomenclatura de estas configuraciones será *cocorriente* y *alimentación central*, respectivamente.

### 3.3.2. Reactor de flujo inverso adiabático

El último de los dispositivos experimentales usados es una unidad de flujo inverso adiabática a escala piloto. El estudio de la SCR en condiciones adiabáticas es muy interesante dado que las unidades industriales, al tener una baja relación entre la superficie exterior y el volumen del equipo, presentan pérdidas de calor bajas y su funcionamiento se acerca a la operación adiabática. En la Figura 43 se muestra un esquema del equipo experimental.



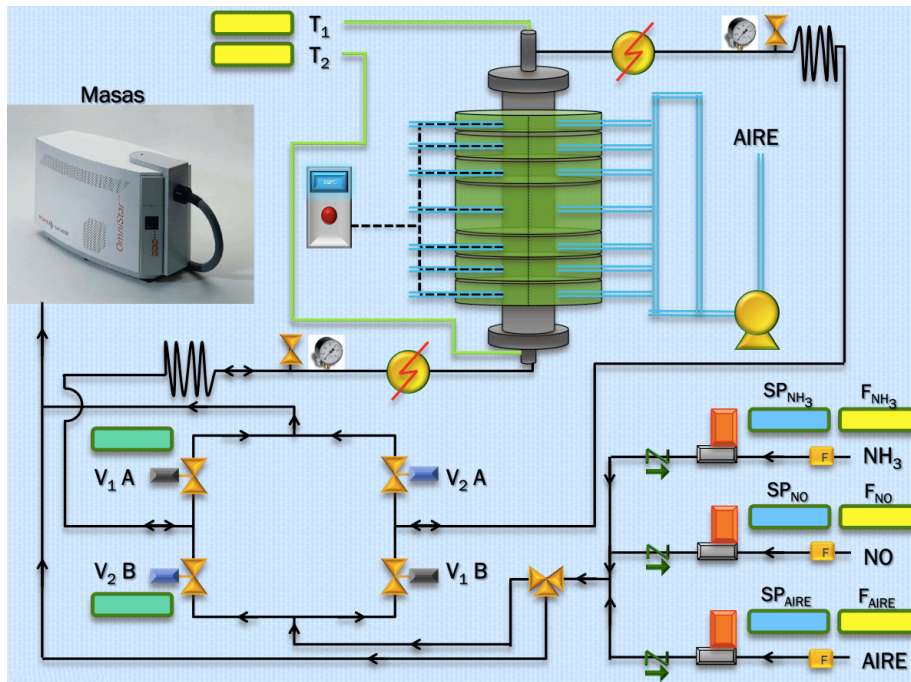


Figura 43. Esquema del dispositivo experimental para el reactor de flujo inverso.

El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable de 0.7 m de longitud y 0.06 m de diámetro interno. La longitud efectiva del reactor es la longitud de los lechos catalítico e inerte, 0.5 m en total, y es la única parte del tubo del reactor que se encuentra rodeada por el horno calefactor. Las propiedades físicas del sistema se pueden observar en la Tabla XI.

Tabla XI: Características del reactor de flujo inverso adiabático

Características del reactor	
Material	Acero inoxidable
Longitud de tubo	0.7 m
Longitud de lecho, $L_R$	0.5 m
Diámetro, $D_R$	0.06 m
Espesor de pared, $d_W$	$1.2 \cdot 10^{-3}$ m
Densidad del metal, $\rho_W$	7700 kg/m <sup>3</sup>
Capacidad calorífica, $C_{PW}$	500 J/kg K
Conductividad térmica, $\kappa_W$	19.51 W/m K

Las modificaciones más relevantes con respecto a la unidad de flujo inverso isoterma corresponden al reactor propiamente dicho, como se detallará más adelante. Además, la unidad adiabática dispone de dos hornos precalentadores en la entrada y salida del reactor para mantener constante la temperatura de entrada de la alimentación.

En cuanto a los gases de la alimentación, la configuración del dispositivo hasta alcanzar el punto de mezcla vuelve a ser análoga a la utilizada en el resto de dispositivos experimentales (3.2.1), disponiendo de un *bypass* que conecta la alimentación con el espectrómetro de masas para analizar la alimentación al reactor. En ambos extremos del reactor también se disponen válvulas de alivio para evitar una sobrepresión en el sistema.

El juego de electroválvulas PARKER-LUCIFER modelo 121 K 46 E, cerradas sin tensión con una presión máxima 4.5 bar y una temperatura máxima de operación de 100°C que permiten trabajar en este equipo con inversiones periódicas de flujo, están controladas desde el ordenador.

Al igual que en el reactor de flujo inverso isoterma, a ambos lados del reactor adiabático se colocan tramos de tubería de acero inoxidable de  $\frac{1}{4}$  de pulgada arrollada de manera helicoidal para actuar como disipadores de calor.

A diferencia de las unidades de flujo inverso isoterma, el tubo del reactor, en este caso, está abierto por ambos lados y se conecta con el resto de la instalación por medio de 2 tapas embridadas con juntas de nitrilo para evitar fugas. Acoplada a la tapa superior del reactor se sitúa una resistencia eléctrica, suministrada por MASTERWATT® y mecanizada en forma helicoidal, de diámetro decreciente, para precalentar el lecho catalítico. El control de la temperatura de esa resistencia, que lleva incorporada un termopar tipo J en su extremo final, se realiza por un potenciómetro manual (marca ZVS, modelo 16DV).

En la parte inferior del tubo del reactor se introduce el sistema de sujeción del lecho, formado por una arandela de acero inoxidable y 4 varillas roscadas dispuestas simétricamente que descansan sobre la brida inferior y que elevan la arandela 0.15 m. En este caso hay que colocar una arandela y no una chapa, ya que el sistema de control de temperatura del reactor adiabático requiere la introducción de una sonda de termopares en el eje axial del reactor. La arandela tiene de 2 mm de grosor y 0.048 m de diámetro exterior y 0.014 m de diámetro interior.

A continuación se pasa a describir de manera más detallada el sistema de control de temperatura de este reactor.

### Sistema de control de temperatura

Conseguir que un reactor de flujo inverso a escala pequeña trabaje de manera próxima a la adiabática es difícil, habiéndose realizado varias aproximaciones en diversos trabajos (Matros y Bunimovich, 1996; [n.87], Zahn y col., 2009; [n.133]).

Una posible solución para operar adiabáticamente es conseguir un buen aislamiento del sistema, pero, en contrapartida, se crea una distorsión del comportamiento dinámico del reactor de flujo inverso. Otra posibilidad consiste en utilizar resistencias eléctricas que compensen las pérdidas de calor del sistema. Esta solución se podría aplicar a un sistema estacionario pero, para los RFR, al trabajar con cambios en el sentido del flujo de la alimentación, las pérdidas caloríficas varían con el tiempo y con la posición dentro del reactor, lo que complica el control de la temperatura e inutiliza los efectos de esa compensación.

Para este proyecto se ha utilizado una solución propuesta en un proyecto anterior del grupo de investigación (Hevia y col., 2005; [n.52]), patentada en 2005 (Diez y col., 2005; [n.36]) y utilizada más recientemente en un estudio sobre la combustión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) (Marín y col., 2008; [n.85]). Esta solución se basa en un sistema de compensación dinámica de las pérdidas de calor.

El sistema de compensación trata de conseguir que el aire alrededor del tubo del reactor se mantenga a la misma temperatura que el gas que circula por el interior. De esta forma, la transmisión de calor entre el interior y el exterior del reactor se hace cero, ya que el gradiente de temperatura responsable de dicha transmisión desaparece. Como la temperatura del interior del reactor varía axialmente y con el tiempo, es necesario dividir el horno responsable de igualar las temperaturas en varias secciones, siendo siete las secciones que se han construido en este caso. Si no se realizara esta división se produciría una gran distorsión del perfil axial de temperatura, desviándose el resultado del comportamiento adiabático.

Como es de esperar, la pieza clave de todo este sistema es el horno que rodea al reactor tubular. Ese horno tiene seis secciones de igual tamaño (0.066 m de longitud) y una sección central de 0.1 m. Esta sección más grande es la que

coincide con la posición del catalizador monolítico (Figura 43, pág. 71). En ella los cambios de temperatura son menores y se producen de manera más gradual.

Las variaciones de temperatura a lo largo de un ciclo de reacción, tomando como ciclo el tiempo que tarda en cambiar de sentido el flujo de alimentación al conmutar la posición de las electroválvulas, pueden ser positivas o negativas. Esto se debe al movimiento de la onda de temperatura en el interior del lecho. Por ello es necesario que cada una de las secciones pueda gestionar el calentamiento o enfriamiento del aire circundante. Para realizar esos ajustes de manera rápida y precisa a cada una de las secciones se le aporta, de manera continua, aire a temperatura ambiente.

El aire que se hace circular por el interior de las secciones es proporcionado por una soplante de canal lateral (FPZ, modelo SCL V3) que funciona a 2800 rpm y desarrolla una potencia de 370 W. El aire se distribuye a cada una de las secciones por medio de un sistema de tuberías que incorporan una válvula de bola a la entrada de cada sección y que puede regular la cantidad de aire que se introduce en cada momento (Figura 44).



**Figura 44.** Vista de los conductos de alimentación de aire ambiental a cada una de las secciones.

La Figura 45 muestra el horno del dispositivo experimental de flujo inverso adiabático en el que se observan tanto las siete secciones en las que está dividido como el sistema de distribución de aire acoplado a cada una de ellas.

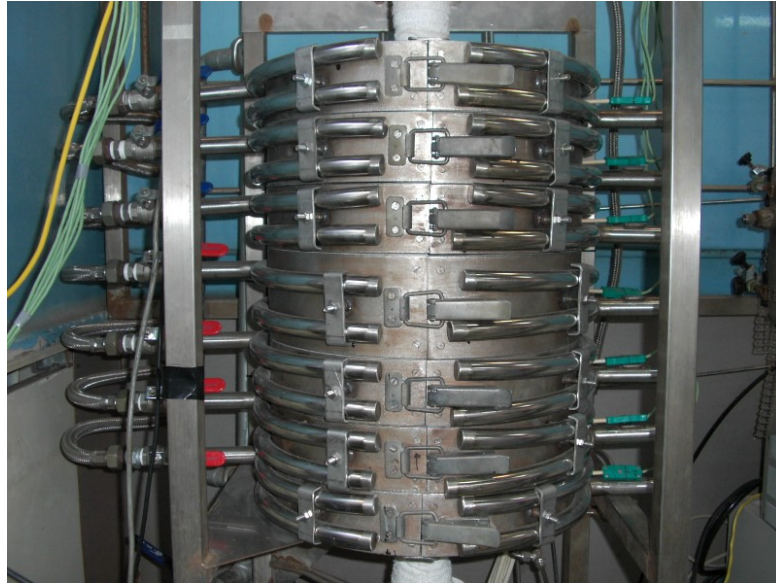


Figura 45. Horno de siete secciones que rodea al reactor.

La Figura 46 muestra una vista en planta de la configuración de una de las secciones.

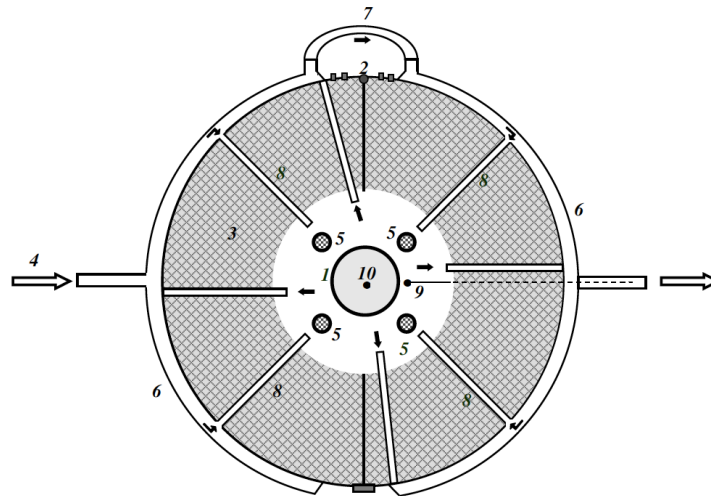


Figura 46. Planta de una de las secciones del horno.

Como se observa en la figura anterior, cada sección consta de una carcasa circular de acero con dos tubos metálicos circulares abrazados a ella (6) y a la que se han añadido unas bisagras (2) que permiten la apertura de las secciones y la extracción del reactor. A esta carcasa se le han añadido, para minimizar las pérdidas de calor, dos gruesas placas semicirculares de material cerámico aislante (3), mecanizadas para permitir el paso del aire que se suministra a la zona central. También se ha dejado una pequeña cámara circular alrededor del reactor (1) en la

que circula el aire que ha de tener la misma temperatura que el interior del reactor a esa misma altura.

El sistema de distribución de aire, formado por dos tubos semicirculares que abrazan al reactor conectados por medio de un manguito (7), alimenta desde el exterior el aire a temperatura ambiente (4), introduciéndolo en la cámara que rodea el reactor a través de una serie de 4 tubos (8) enfocados directamente sobre las 4 resistencias eléctricas (5) que regulan la temperatura en la cámara que rodea el reactor.

También se ha añadido un sistema similar para la salida del aire, compuesto por 4 tubos de acero que lo dirigen al exterior de la sección por medio de dos tuberías circulares abrazadas a la carcasa, conectadas por otro manguito.

Al suministrar sobre la resistencia el aire en la pequeña cámara de manera simultánea por varios puntos se provoca una gran turbulencia en el interior de la misma, favoreciendo los procesos de transferencia de calor. Las resistencias eléctricas están unidas en serie dos a dos, sumando una resistencia de 33 W por semi-sección, lo que supone una potencia total de 2.9 kW por sección.

Para eliminar el gradiente de temperatura en cada sección, se miden las temperaturas por medio de termopares tipo K tanto en la pequeña cámara que rodea al reactor (9) como en el interior del reactor, a esa misma altura (10). El termopar tipo K que atraviesa la carcasa metálica, envuelto en un material aislante, se sitúa en la cámara lo más cerca posible de la pared del reactor, sin tocarla, para medir de manera eficaz la temperatura y actuar sobre las resistencias.

Los termopares que se encargan de medir la temperatura interna en el reactor se montan en una vaina y se desplazan de manera axial para mantener la simetría en las posiciones con respecto a los que atraviesan la carcasa en cada sección.

El sistema de control, que permite que cada una de las secciones compense las variaciones internas de temperatura del reactor de manera dinámica igualándolas con la temperatura de la pequeña cámara de aire que lo rodea, se representa en la Figura 47, indicando las rutas eléctricas y de datos.

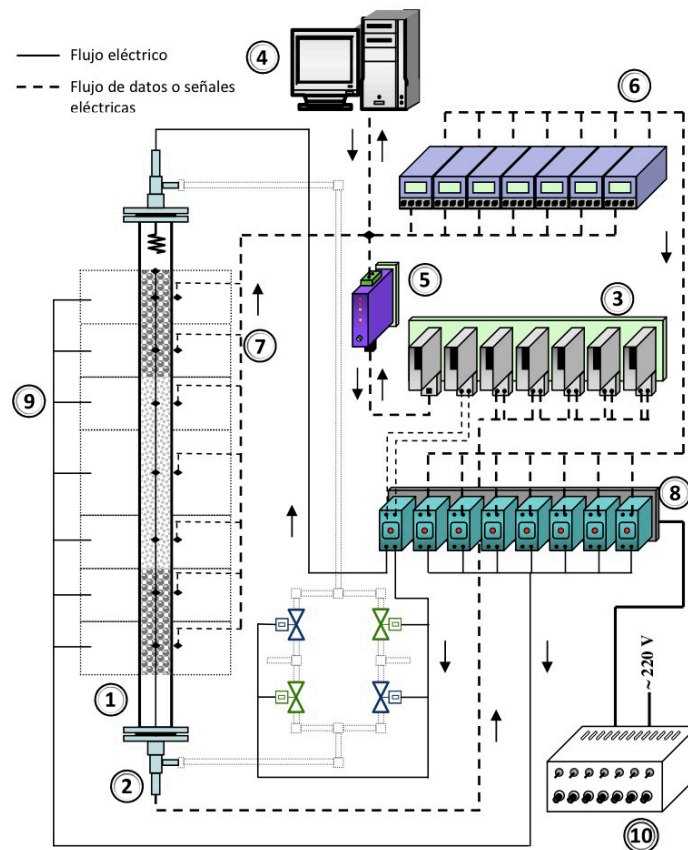


Figura 47. Esquema del sistema de registro y control.

Las temperaturas internas a lo largo del lecho del reactor (1) se miden con los termopares de la vaina (2), y sus señales se transmiten a un PLC modular modelo 2500 de EUROTHERM® (3). El PLC transforma la señal del termopar y la registra con ayuda de software *iTools* de EUROTHERM®.

Por medio un convertidor RS232/RS485, modelo KD485 de *KKSystems* (5) se convierte y se transfiere la señal al ordenador (4). En el ordenador se registran todas las temperaturas utilizando el software *InTouch 7.0*, perteneciente al paquete *Factory Suite* de la firma *Wonderware*. A través de este software se fijan las temperaturas medidas en el interior del reactor de manera continua como el valor de consigna (*set-point*) de los controladores PID (2216 de EUROTHERM®) (6). La temperatura medida en las secciones del horno se envía directamente a los controladores (7). La acción de control se ejerce por medio de unos relés de estado sólido de EUROTHERM® (8) sobre las resistencias eléctricas, regulando la potencia disipada en cada sección.

La ventaja de este complejo sistema de control, es la rapidez en la actuación sobre las variaciones de temperaturas en el interior del reactor, igualando las



temperaturas en cada una de las secciones del reactor de manera independiente. Si la temperatura en una sección aumenta en un determinado momento, el sistema responde aumentando la potencia disipada y la temperatura en la cámara de aire que rodea al reactor sube. Cuando la temperatura en una sección desciende en un momento dado, el sistema disminuye la potencia disipada y el aire a temperatura ambiente que se suministra a la cámara que rodea al reactor enfría la zona hasta igualar ambas temperaturas.

Las 4 válvulas encargadas de la inversión del sentido de flujo se controlan desde el ordenador a través de relés de estado sólido, empleando el software *InTouch 7.0*, que permite programar ciclos, tanto de tiempo de inversión fijo como variable.

### 3.4. Modelos matemáticos

Una de las herramientas más importante hoy en día en la investigación es la modelización y la simulación. Una vez el modelo se desarrolla y se valida apropiadamente cotejándolo con resultados experimentales, se puede utilizar en investigación y como ayuda en el diseño. Por medio de simulaciones se estudia la estabilidad del sistema y se desarrollan los sistemas de control. Para decidir el tipo de modelo que se aplica en el caso de este estudio se van a exponer a continuación la definición de los distintos modelos que pueden ser utilizados en función del propósito del estudio y el desarrollo del modelo seleccionado.

Existe una gran variedad de modelos matemáticos para los reactores de lecho fijo. Los criterios de clasificación más relevantes de estos modelos se enumeran a continuación.

#### Atendiendo a la dinámica del sistema

- Modelos estáticos o estacionarios
- Modelos dinámicos o no estacionarios

Si las condiciones del sistema se mantienen constantes a lo largo del tiempo el modelo a elegir será el estacionario. Estos modelos son más fáciles de plantear y resolver. Son apropiados para los reactores que trabajan en estado estacionario. Por el contrario, cuando el tiempo ha de ser tenido en cuenta como variable del sistema, los modelos que han de aplicarse son los dinámicos. Estos modelos suponen una mayor dificultad en su resolución y han de usarse para definir



reactores en estado no estacionario, tal y como ocurre con el reactor de flujo inverso.

#### Atendiendo al número de fases del modelo

- Modelos homogéneos y pseudohomogéneos
- Modelos heterogéneos

Los modelos homogéneos son aplicados a sistemas en los que sólo existe una fase. De igual forma pueden también ser aplicados a sistemas multifásicos tras realizar ciertas simplificaciones. Cuando se aplican a sistemas multifásicos simplificados, los modelos toman el nombre de pseudohomogéneos. La principal ventaja al utilizar un modelo pseudohomogéneo en los reactores catalíticos heterogéneos, radica en la sencillez de resolución, ya que el número total de ecuaciones es menor. Los modelos heterogéneos distinguen las distintas fases del sistema así como las interacciones entre ellas, acercándose de esa forma de una manera más precisa a la realidad a costa de aumentar la complejidad del sistema a resolver.

#### Atendiendo a la geometría del modelo

- Modelos de parámetro globalizado
- Modelos de parámetro distribuido

Los modelos de parámetro globalizado consideran las propiedades del sistema constantes en todos los puntos del mismo, sin tener en cuenta la posibilidad de gradientes de alguna de las variables con respecto a las coordenadas espaciales. Son más simples que los de parámetro distribuido, pero no siempre se pueden usar para representar de manera adecuada los reactores catalíticos. En función del número de coordenadas espaciales en las que puede haber una variación de las propiedades del sistema, los modelos de parámetro distribuido serán uni-, bi- o tri- dimensionales. A mayor nivel de detalle del modelo, mayor complejidad de resolución del mismo.

Se han realizado estudios con distintos modelos para el caso de los reactores de flujo inverso, como puede verse en Borisova y col. (1997; [n.18]), Nieken y col. (1995; [n.94]), Snyder y Subramaniam (1998; [n.121]) y Dhanushkodi y col. (2008; [n.35]). Cuando se trabaja con reactores con alta relación longitud/diámetro, en los que es posible desprestigiar el componente de dispersión axial, el modelo más apropiado es el unidimensional. En el caso de trabajar con flujos de pistón y bajas

relaciones longitud/diámetro, los modelos bidimensionales serán los más adecuados, aunque su resolución será mucho más compleja.

### 3.4.1. Modelo cinético

Se han descrito diversos mecanismos y modelos cinéticos para la reacción de reducción selectiva catalítica de  $\text{NO}_x$  con amoníaco a lo largo de los últimos tiempos (Odenbrand y col., 1994; [n.98], Koebel y Elsener, 1998; [n.68], Tronconi y col., 1996; [n.125], Pinaeva y col., 1996; [n.102], Busca y col., 2005; [n.24], Ingemar y col., 1994; [n.58], Busca y col., 1998; [n.25]). Para este trabajo, se ha utilizado un mecanismo según el cual el amoníaco es adsorbido sobre el catalizador, reaccionando posteriormente con NO de la fase gaseosa. La Figura 48 muestra el ciclo de adsorción y desorción del amoníaco sobre un centro activo del catalizador, así como los cambios en el estado de oxidación de las especies involucradas en el proceso descrito por Topsøe y col. (1995; [n.123]).

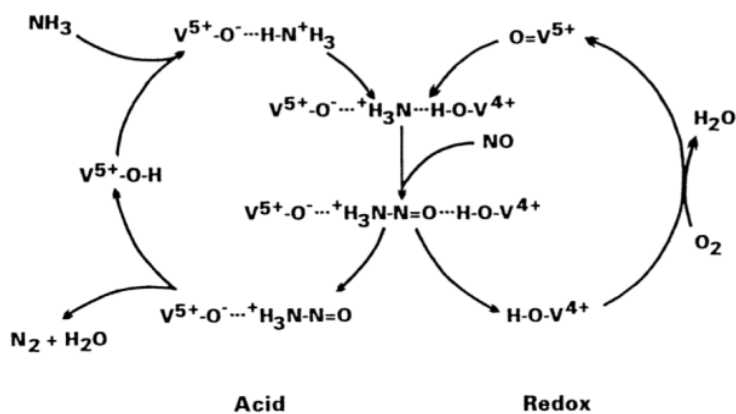


Figura 48. Reacción SCR en un catalizador de vanadio/titanio (Topsøe y col., 1995; [n.123]).

Los parámetros cinéticos de adsorción y desorción del amoníaco y los correspondientes a la reducción del NO se pueden determinar a través del método de la respuesta transitoria (*transient response method*) (Berger y col., 2008; [n.13], Lietti y col., 1997; [n.75], Nova y col., 2001; [n.97]), en el que se estudia la evolución con el tiempo del sistema ante una perturbación del mismo. En este caso se miden las variaciones de las concentraciones de los reactivos con el tiempo para determinar los valores de las constantes que regulan el proceso. Como suposiciones para este estudio se plantea la isothermidad del sistema y la ausencia de fenómenos difusionales en el lecho catalítico. Con estos términos, se plantean las ecuaciones para resolver el sistema. Los símbolos que se usan en las expresiones matemáticas siguientes, así como el resto de los que se encuentran a lo

largo de todo este documento, se encuentran agrupados en el apartado de lista de símbolos.

Se ha utilizado una modificación del modelo a partir de los primeros resultados experimentales y de los obtenidos por otros autores (Lietti y col., 1998; [n.76]), ya que se observó que la calidad del ajuste no era lo suficientemente buena al usar la isoterma de Langmuir para ajustar los ensayos de adsorción/desorción de amoníaco. Por ello se decidió usar una isoterma tipo Temkin, mejorando el ajuste a los experimentos.

### Capacidad del catalizador

$$\Omega = \sum(\Delta t) (C_{\text{NH}_3,\text{in}} - C_{\text{NH}_3}) \cdot \frac{\tilde{m} \cdot \rho_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}}} \quad \text{Ec. 41}$$

### Adsorción del NH<sub>3</sub> en la superficie del catalizador

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c_{\text{NH}_3,i} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \Omega; \quad k_{\text{ads}} = k_{0,\text{ads}} e^{-E_{a,\text{ads}}/R \cdot T_s} \quad \text{Ec. 42}$$

### Desorción del NH<sub>3</sub> desde la superficie del catalizador

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta_{\text{NH}_3} \Omega; \quad k_{\text{des}} = k_{0,\text{des}} e^{-E_{a,\text{des}}/R \cdot T_s}; \quad E_{a,\text{des}} = E_{a0,\text{des}} (1 - \beta \cdot \theta_{\text{NH}_3}^\sigma) \quad \text{Ec. 43}$$

### Reducción del NO<sub>x</sub>

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} c_{\text{NO},i} \theta_{\text{NH}_3} \Omega; \quad k_{\text{red}} = k_{0,\text{red}} e^{-E_{a,\text{red}}/R \cdot T_s} \quad \text{Ec. 44}$$

### Balance de materia a la fase gaseosa

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -v \frac{dC_{\text{NO}}}{dz} - r_{\text{red}}; \quad \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -v \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} + r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} \quad \text{Ec. 45}$$

### Balance de materia a la fase sólida

$$\Omega \frac{d\theta_{\text{NH}_3}}{dt} = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} - r_{\text{red}} \quad \text{Ec. 46}$$

### 3.4.2. Modelos del RFR

#### 3.4.2.1. *Descripción de los modelos matemáticos*

De entre los distintos modelos para la operación del RFR se ha elegido un modelo dinámico heterogéneo unidimensional, uno de los más utilizados por los motivos que se enumeran a continuación:

- Los reactores de flujo inverso operan en condiciones no estacionarias, por lo que es necesario que el modelo elegido sea dinámico para predecir la evolución de su comportamiento con el tiempo
- Se selecciona un modelo heterogéneo que considera los cambios de las propiedades del sistema en cada fase, que pueden ser relevantes en este caso, siendo imposible obtener esa información trabajando con un modelo pseudohomogéneo
- El modelo unidimensional es suficientemente preciso para describir el comportamiento del reactor debido a la ausencia de gradientes radiales, tanto en reactores isotérmicos como adiabáticos

Con el propósito de obtener las expresiones matemáticas que conforman el modelo se plantean los balances de materia y energía a cada una de las fases, obteniendo un conjunto de ecuaciones que han de ser resueltas de manera simultánea. La expresión general de estos balances es la siguiente

$$(Acumulación) = \left( \begin{matrix} Entrada \\ neta \end{matrix} \right) + \left( \begin{matrix} Transporte \\ entre \text{ fases} \end{matrix} \right) + \left( \begin{matrix} Generación \text{ neta} \\ por \text{ reacción} \end{matrix} \right) \quad \text{Ec. 47}$$

A continuación se plantean los balances de materia y energía para ambas fases y para la interfase. Las diferencias en las expresiones al aplicarlas a un catalizador particulado o estructurado radican en los valores de los parámetros geométricos y en las correlaciones usadas para las propiedades de transporte. Se han encontrado en la bibliografía distintos modelos matemáticos que definen los reactores de flujo inverso, tanto la operación SCR como en otras operaciones (Botar-Jid y col., 2009; [n.22], Balaji y col., 2007; [n.7], Jeong y Luss, 2003; [n.63], Smith y Bobrova, 2002; [n.120]).

Las principales consideraciones que se han realizado en el planteamiento del modelo matemático pueden resumirse en los siguientes puntos:

- La fase gas se comporta como un gas ideal, ya que la alimentación al reactor es principalmente aire a baja presión (en torno a 1 atm)

- El peso molecular total de la fase gaseosa se supone constante, debido a la baja concentración de los reactivos
- Las desviaciones del modelo de flujo de tapón se tienen en cuenta empleado el modelo de dispersión para la transferencia de materia y transmisión de calor, que se basa en la introducción de expresiones análogas a las leyes de Fick y Fourier, respectivamente
- La transferencia de materia y la transmisión de calor entre fases se modelizan utilizando correlaciones adecuadas para el caso de estudio
- La transferencia de materia en el interior de la partícula de catalizador o de la capa del *washcoating*, según el caso, se considera utilizando el factor de eficacia y el módulo de Thiele

### Balance de materia a la fase gas

Las expresiones de los balances de materia para ambos reactivos en la fase gas, una vez planteadas y simplificadas, son las siguientes:

$$\frac{\partial C_{NO}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{NO}}{\partial z} + D_{NO,x} \frac{\partial^2 C_{NO}}{\partial z^2} + K_{g,NO} a_g (C_{NO,i} - C_{NO}) \quad \text{Ec. 48}$$

$$\frac{\partial C_{NH_3}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial z} + D_{NH_3,x} \frac{\partial^2 C_{NH_3}}{\partial z^2} + K_{g,NH_3} a_g (C_{NH_3,i} - C_{NH_3}) \quad \text{Ec. 49}$$

### Balance de materia a la interfase

Las siguientes ecuaciones se corresponden con las expresiones algebraicas que representan la transferencia de materia entre las fases.

$$-K_{g,NO} a_g (C_{NO,i} - C_{NO}) = r_{red} \quad \text{Ec. 50}$$

$$-K_{g,NH_3} a_g (C_{NH_3,i} - C_{NH_3}) = (r_{ads} - r_{des}) \quad \text{Ec. 51}$$

### Balance de materia a la fase sólida

El último de los balances de materia se realiza a la fase sólida, el catalizador.

$$\Omega \frac{d\theta_{NH_3}}{dt} = r_{ads} \eta_{ads} - r_{des} \eta_{des} - r_{red} \eta_{red} \quad \text{Ec. 52}$$

Balance de energía a la fase gas

El balance de energía a la fase gas puede ser referido por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = -v \frac{\partial T_g}{\partial z} + \frac{K_{g,ax}}{c_{p,g} \rho_g} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - \frac{h a_g}{c_{p,g} \rho_g} (T_g - T_s) \quad \text{Ec. 53}$$

Balance de energía a la fase sólida

En el caso del balance de energía del sistema a la fase sólida se evalúa según la expresión:

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{k_s}{c_{p,s} \rho_s} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - \frac{h a_s}{c_{p,s} \rho_s} (T_s - T_g) + \frac{1}{c_{p,s} \rho_s} (r_{ads}(-\Delta H_{ads}) + r_{des}(-\Delta H_{des}) + r_{red}(-\Delta H_{red})) \quad \text{Ec. 54}$$

Condiciones iniciales

Las condiciones iniciales del sistema son las siguientes:

$$C_{i,G} |_{t=0} = C_{i,S} |_{t=0} = C_i \quad \text{Ec. 55}$$

$$T_G |_{t=0} = T_S |_{t=0} = T_i \quad \text{Ec. 56}$$

Condiciones de contorno

Las condiciones de contorno que se emplean son las propuestas por Danckwerts (1953) para flujo con dispersión. Estas expresiones se obtienen realizando balances de materia y energía a la superficie normal al flujo de gas, tal como se muestra para las condiciones de entrada en la Figura 49.

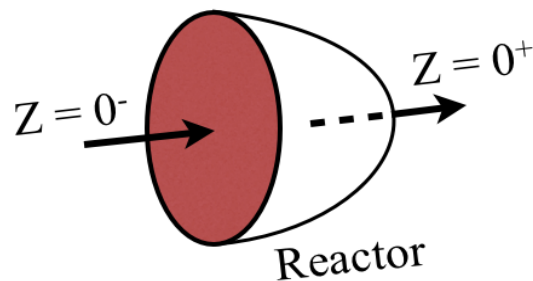


Figura 49. Evaluación de las condiciones Danckwerts en la sección normal del reactor.

- Balance de materia para ambas fases

Los balances de materia requeridos para obtener las condiciones de contorno para la fase gas y la fase sólida pueden simplificarse hasta obtener las expresiones finales. Para simplificar las expresiones se considera que el flujo dispersivo fuera del reactor (para  $z=0$ ) es nulo.

$$(C_{G,j})_{0^-} = (C_{G,j})_{0^+} - \frac{D_{i,x}}{v_0} \left( \frac{\partial C_{G,j}}{\partial z} \right)_{0^+} \quad \left( \frac{\partial C_{G,i}}{\partial z} \right) \Big|_{z=L_R} = 0 \quad \text{Ec. 57}$$

$$\left( \frac{\partial C_{S,i}}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} = \left( \frac{\partial C_{S,i}}{\partial z} \right) \Big|_{z=L_R} = 0 \quad \text{Ec. 58}$$

- Balance de energía para ambas fases

De nuevo los valores del flujo dispersivo fuera del reactor son tomados como nulos, lo que hace que las expresiones para los condiciones de contorno puedan ser expresadas como siguen:

$$(T_g)_{0^-} = (T_g)_{0^+} - \frac{K_{g,x}}{v_0 c_{p,g} \rho_g} \left( \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \Big|_{0^+} \quad \left( \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) \Big|_{z=L_R} = 0 \quad \text{Ec. 59}$$

$$\left( \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} = \left( \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) \Big|_{z=L_R} = 0 \quad \text{Ec. 60}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales planteado es válido para simular tanto el comportamiento de lechos particulados como monolíticos. Como ya se ha comentado, las diferencias radican en los valores de las propiedades físicas y de transporte. En la Tabla XII se muestra un resumen de las expresiones más importantes utilizadas para la modelización del reactor de flujo inverso monolítico. El transporte de energía hacia la pared se supone nulo, debido al comportamiento adiabático de los canales del monolito (Chen y col., 2008; [n.27]). Los canales del monolito hacen imposible la mezcla radial del fluido, teniendo además una baja conductividad térmica y una alta porosidad.

**Tabla XII: Expresiones empleadas para obtener las propiedades físicas y de transporte del lecho estructurado**

	Expresiones
<b>Geometría</b>	$a_G = \frac{4}{D_h}$ $a_S = \frac{4}{D_h} \left( \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right)$
<b>Transporte sólido-fluido</b> (Groppi y col., 1995; [n.48])	$Sh_i = 2.977 + 6.854 \left( \frac{1000}{l_i^*} \right)^{-0.5174} \exp \left( -\frac{42.49}{l_i^*} \right)$ $l_i^* = Re Sc_i \frac{D_h}{z} \quad i = NH_3, NO$ $Nu = 2.977 + 6.854 \left( \frac{1000}{l^*} \right)^{-0.5174} \exp \left( -\frac{42.49}{l^*} \right)$ $l^* = Re Pr \frac{D_h}{z}$
<b>Dispersión axial</b> (Levenspiel, 2004; [n.74])	$D_{i,ax} = D_{AB} + \frac{(vD_h)^2}{192D_{AB}} \quad i = NH_3, NO$ $\kappa_{G,ax} = \kappa_G + \frac{(vD_h \rho_G C_{PG})^2}{192\kappa_G}$ $\kappa_{S,ax} = \kappa_S$
<b>Difusividad efectiva</b>	$D_{i,e} = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} \left( \frac{1}{D_{i,m}} + \frac{1}{D_{i,\kappa}} \right)^{-1} \quad i = NH_3, NO$
<b>Factor de eficacia interna</b>	$\eta_j = \frac{\tanh \phi_j}{\phi_j}$ $\phi_j = L_w \sqrt{\frac{k_{j,lin}}{D_{e,pore}}} \quad j = ads, des, red$
<b>Transporte hacia la pared</b>	$h_{GW} = 0$ $h_{SW} = 0$

### 3.4.2.2. Resolución matemática de los modelos dinámicos

El modelo resultante es un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales obtenidas a partir de los balances de materia y energía, junto con las correspondientes condiciones de contorno e iniciales, y todas las correlaciones y



ecuaciones algebraicas necesarias para el cálculo de las propiedades físicas y de transporte.

El método que se ha utilizado para resolver este sistema de ecuaciones es el denominado *método de las líneas* o de *semi-discretización* (Nijdam y Vandergeld, 1997; [n.95], Marin y col., 2005; [n.83]). Basándose en este método, representado en la Figura 50, el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales es reemplazado por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que se resuelve más fácilmente pero con la misma fiabilidad.

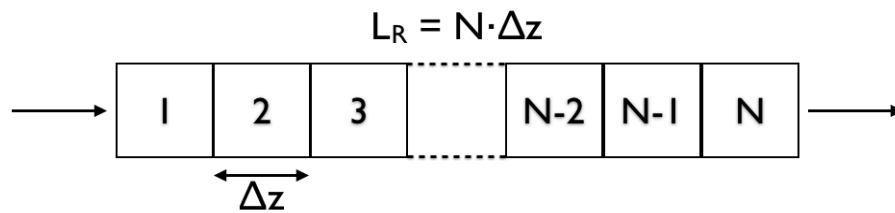


Figura 50. Fundamento del método de las líneas.

Al usar el *método de las líneas* se divide al reactor en N intervalos equiespaciados, pudiendo aplicar el polinomio de Taylor para aproximar el valor de la derivada parcial en ese intervalo espacial por una expresión más simple. Al minimizar el tamaño de las discretizaciones ( $\Delta z$ ), la aproximación de la derivada conlleva un menor error. Por otro lado, el número de intervalos afecta a la velocidad de resolución, ya que por cada ecuación diferencial en derivadas parciales se obtienen N ecuaciones diferenciales ordinarias. Los valores de N utilizados en los modelos propuestos varían desde 100 hasta 200, según se simule un reactor en el que se tenga en cuenta el lecho inerte o no. Estos valores se eligen tras un estudio en el que se va aumentando el número de intervalos hasta que los perfiles de salida no sufren cambios.

Las expresiones utilizadas en la aproximación de las derivadas son obtenidas del polinomio de Taylor al aplicar las diferencias centradas, tal como se muestra a continuación:

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z_0) \approx \frac{f(z_0 + \Delta z) - f(z_0 - \Delta z)}{2\Delta z} \tag{Ec. 61}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}(z_0) \approx \frac{f(z_0 + \Delta z) - 2f(z_0) + f(z_0 - \Delta z)}{(\Delta z)^2} \tag{Ec. 62}$$

donde  $f$  es una de las variables dependientes, y  $z_0$  es el punto donde se desea aproximar la función derivada.

En el caso del primer y último intervalo de la discretización, las expresiones que se emplean son las siguientes:

$$\frac{\partial f}{\partial z}(1) \approx \frac{f(2)-f_{0+}}{2\Delta z} \quad \frac{\partial f}{\partial z}(N) \approx \frac{f_N-f(N-1)}{2\Delta z} \quad \text{Ec. 63}$$

donde  $f_{0+}$  y  $f_N$  se calculan utilizando las condiciones de contorno que se han expuesto previamente. No se pueden aplicar las diferencias centradas, ya que habría que evaluar la variable dependiente en un punto fuera del reactor. Por ello, se han empleado otras expresiones con diferencias no centradas, que se presentan a continuación.

Punto inicial ( $z = 0$ ):

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z_0 - \Delta z) \approx \frac{-f(z_0+\Delta z)+4f(z_0)-3f(z_0-\Delta z)}{2\Delta z} \quad \text{Ec. 64}$$

Sustituyendo en la condición de contorno para la composición de entrada del gas, y simplificando para despejar  $(y_{Gj})_{0+}$ , se obtiene:

$$(C_{g,i})_{0-} = (C_{g,i})_{0+} - \frac{D_{i,x}}{v_0} \left( \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} \right) \Big|_{0+} \approx (C_{g,i})_{0+} - \frac{D_{i,x}}{v_0} \left[ \frac{-C_{g,i}(2)+4C_{g,i}(1)-3(C_{g,i})_{0+}}{2\Delta z} \right] \quad \text{Ec. 65}$$

$$(C_{g,i})_{0+} = \frac{(C_{g,i})_{0-}+4C_{g,i}(1)J_C-C_{g,i}(2)J_C}{1+3J_C}, \text{ donde: } J_C = \frac{D_{i,x}}{2\Delta z v_0} \quad \text{Ec. 66}$$

De igual forma, la condición de contorno para la temperatura de entrada del gas, permite calcular  $(T_G)_{0+}$ :

$$(T_G)_{0+} = \frac{(T_G)_{0-}+4N_T T_G(1)-N_T T_G(2)}{1+3N_T}, \text{ donde: } N_T = \frac{\kappa_{G,ax}}{2\Delta z v_0 \rho_{G0} C_{PG}} \quad \text{Ec. 67}$$

Para el caso de la temperatura del sólido, la expresión es mucho más sencilla:

$$\left( \frac{\partial T_S}{\partial z} \right)_{0+} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2\Delta z} [-T_S(2) + 4T_S(1) - 3(T_S)_{0+}] = 0 \quad \text{Ec. 68}$$

$$(T_S)_{0+} = \frac{4T_S(1)-T_S(2)}{3} \quad \text{Ec. 69}$$

Punto final ( $z = L_R$ ):

$$\frac{\partial f}{\partial z}(z_0 + \Delta z) \approx \frac{3f(z_0+\Delta z)-4f(z_0)+f(z_0-\Delta z)}{2\Delta z} \quad \text{Ec. 70}$$

Empleando la expresión anterior para aproximar las derivadas de las condiciones de contorno del extremo final del reactor, se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo del valor de las variables dependientes a la salida del reactor.

$$(C_i)_N = \frac{4C_i(N) - C_i(N-1)}{3} \quad \text{Ec. 71}$$

$$(T_G)_N = \frac{4T_G(N) - T_G(N-1)}{3} \quad \text{Ec. 72}$$

$$(T_S)_N = \frac{4T_S(N) - T_S(N-1)}{3} \quad \text{Ec. 73}$$

Una vez aproximadas todas las derivadas en la coordenada espacial, el sistema de ecuaciones inicial en derivadas parciales se convierte en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.





# ***R**ESULTADOS Y DISCUSIÓN*



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización de catalizadores

En este capítulo se exponen los resultados de la caracterización de los catalizadores comerciales empleados en esta Tesis (Cat. A y Cat. B). Estos catalizadores han sido suministrados por las empresas CERAM® y ARGILLON®. Ambos catalizadores están formados por óxidos metálicos de vanadio y wolframio con un soporte formado por óxido de titanio.

#### 4.1.1. Ensayos de fisisorción de nitrógeno (BET)

Los ensayos de fisisorción de nitrógeno realizados en las muestras de los catalizadores se han llevado a cabo siguiendo el protocolo descrito en el apartado de metodología experimental (3.1.3.1). Las isotermas de adsorción obtenidas se muestran en la Figura 51, en la que se representa la presión relativa ( $P/P_0$ ) frente al volumen de nitrógeno adsorbido ( $v(\text{cm}^3/\text{g})$ ) para cada uno de los catalizadores.

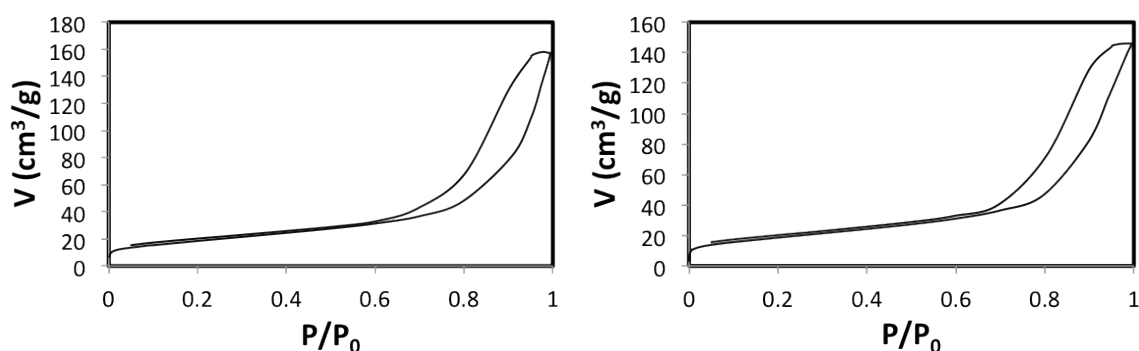


Figura 51. Isotermas de adsorción de los catalizadores A (izda.) y B (dcha.).

Ambas isotermas de adsorción se asimilan a isotermas tipo IV, características de los sólidos mesoporosos, en las que aparece un ciclo de histéresis en la etapa de desorción. El tipo de bucle de histéresis que presentan, se puede etiquetar como una situación intermedia entre el tipo H1 y el H3, que corresponden a una distribución estrecha de poros y a poros en forma de rendija, respectivamente (Sing y col., 2008; [n.118]).

El resto de información que se extrae de los ensayos de fisisorción de nitrógeno se encuentra resumido en la Tabla XIII, donde se indican los valores de la superficie BET, el tamaño medio de poro y el volumen de poros de los catalizadores.

Tabla XIII: Datos de los catalizadores

Catalizador A	
Volumen de poro	0.24 cm <sup>3</sup> /g
Superficie BET	66.1 m <sup>2</sup> /g
Diámetro de poro	1.66 10 <sup>-9</sup> m
Catalizador B	
Volumen de poro	0.22 cm <sup>3</sup> /g
Superficie BET	65.2 m <sup>2</sup> /g
Diámetro de poro	1.40 10 <sup>-9</sup> nm

#### 4.1.2. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X realizados sobre los catalizadores se han llevado a cabo empleando radiación K $\alpha$  de Mg. El registro de espectros se ha obtenido con un paso de energía de 90 y de 20 eV para los espectros generales, trabajando con alta resolución en el caso de las especies de interés.

Para obtener los espectros de las especies de interés, se acumularon espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, en función de las intensidades de los picos. Como consecuencia de la acumulación de cargas positivas durante la adquisición de los espectros se provoca un desplazamiento de los picos. Para compensar ese desplazamiento se utilizó el pico correspondiente a C.1s como patrón de referencia.

Según las características, posiciones exactas, separaciones y perfiles de los picos espectrales, se identifican los estados químicos de los elementos (Marcus y Hinnen, 1997; [n.81], Wagner y col., 1979; [n.128]). Para ello, las áreas de los picos fotoeléctricos Ti.2p<sup>3/2</sup>, V.2p<sup>3/2</sup>, O.1s y W.4f<sup>7/2</sup> se integran tras suavizar el espectro, empleando una línea base del tipo *Shirley* no-lineal, ajustando cada pico con una mezcla de funciones *Gaussiana-Lorentziana*.

Mediante esta técnica también es posible realizar un análisis semicuantitativo a partir de las áreas de los picos, utilizando la ecuación siguiente:



$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{(I_a/Fs_a)}{(I_b/Fs_b)} \quad \text{Ec. 74}$$

donde  $I_i$  es el área del pico fotoeléctrico del elemento  $i$  y  $Fs_i$  es el factor de sensibilidad de ese pico, que depende tanto de factores del elemento, como son radio iónico y orbital de salida del electrón, así como de una serie de factores del instrumento, como son su geometría y flujo de rayos-X.

Los análisis realizados en ambos catalizadores comerciales muestran una composición similar para los dos casos, ya que ambos se tratan de catalizadores del tipo  $V_2O_5-WO_3$  con un soporte de  $TiO_2$  que se han depositado sobre una estructura de cordierita. La Figura 52 representa un espectro XPS correspondiente al wolframio. El análisis de la señal que se obtiene permite obtener los estados de oxidación del metal y la cantidad relativa de cada uno de esos estados.

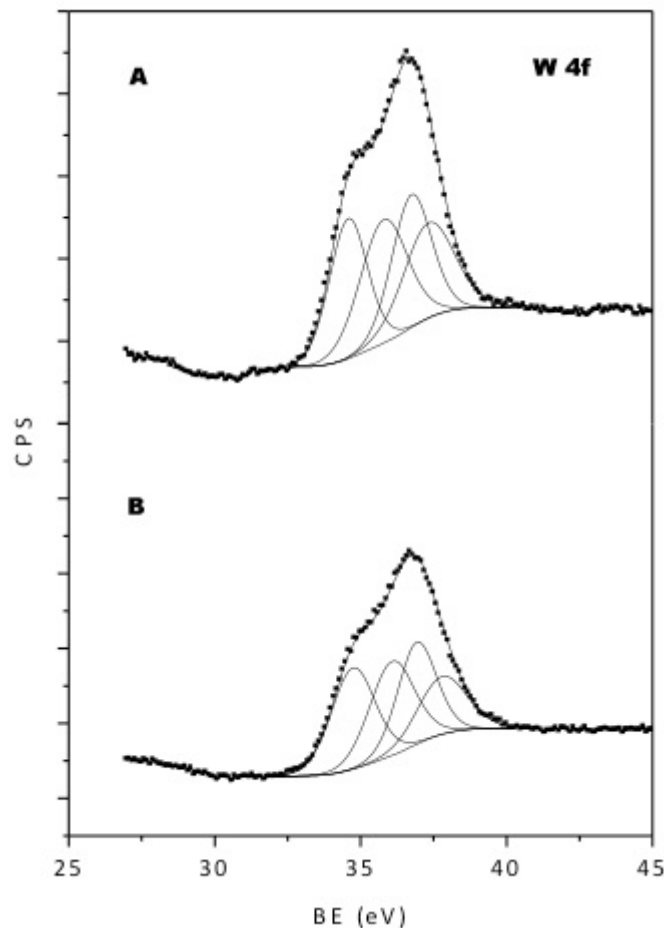


Figura 52. Espectros XPS del wolframio para ambos catalizadores.

La Tabla XIV muestra los porcentajes de los diferentes iones y su correspondiente estado de oxidación para cada uno de los catalizadores comerciales analizados.

Tabla XIV: Porcentajes para los iones catalíticos

		Catalizador A		
		especies	energía de ligadura (eV)	%
Vanadio		V <sup>5+</sup>	516.8	57
		V <sup>4+</sup>	515.7	43
Wolframio		W <sup>6+</sup>	35.8	52
		W <sup>5+</sup>	34.6	48
Titanio		Ti <sup>4+</sup>	458.3	-
		Catalizador B		
		especies	energía de ligadura (eV)	%
Vanadio		V <sup>5+</sup>	516.8	65
		V <sup>4+</sup>	515.5	35
Wolframio		W <sup>6+</sup>	36.1	49
		W <sup>5+</sup>	34.7	51
Titanio		Ti <sup>4+</sup>	458.4	-

La abundancia de cada uno de los iones que componen los catalizadores presenta diversas variaciones. En el caso del wolframio, este elemento se encuentra en ambos catalizadores dividido prácticamente a partes iguales entre los estados de oxidación +5 y +6, aunque el estado más abundante es distinto en cada uno de ellos.

En cuanto al vanadio, las diferencias son más elevadas aunque no se consideran significativas al no sobrepasar el 10%. La fracción de vanadio en su forma oxidada (+5) es superior para el catalizador B, lo que implica un mayor número de centros en los que el amoníaco puede adsorberse durante la primera etapa de saturación.

#### 4.1.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Los ensayos de microscopía electrónica de barrido realizados en los catalizadores aportan información sobre su morfología. Para cada uno de ellos se muestran las microfotografías a dos niveles de resolución en las Figura 53 y Figura 54.

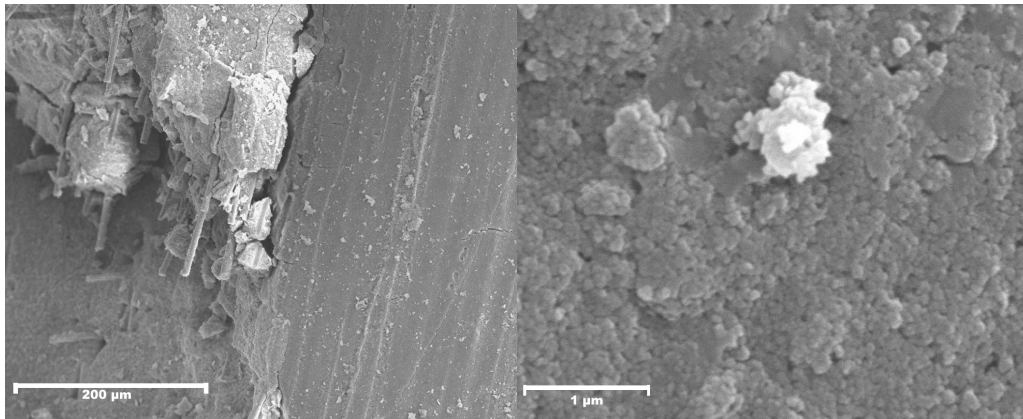


Figura 53. Micrografías de barrido del catalizador A.

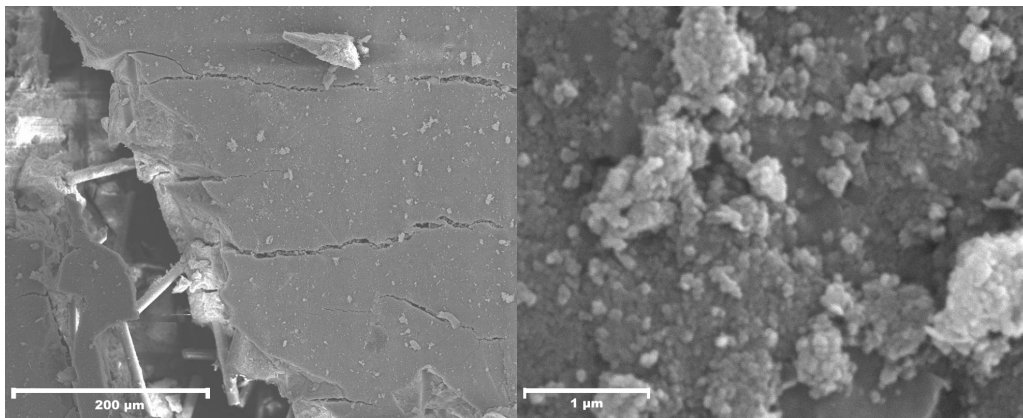


Figura 54. Micrografías de barrido del catalizador B.

En las micrografías con una resolución menor (izda.) se observa principalmente la cordierita, el componente principal del monolito cerámico que da estructura a los catalizadores, mientras que en las micrografías de mayor resolución (dcha.) resaltan con claridad sobre el resto de estructuras las partículas metálicas, que aparecen en un color más claro y brillante.

El microscopio de barrido con el que se realizan las microfotografías tiene acoplado un módulo para detectar los electrones secundarios (EDX) que permite realizar un análisis semicuantitativo de la muestra. Enfocando el haz de electrones sobre un punto de la muestra y analizando la respuesta con el detector secundario



La presencia de aluminio y silicio se debe a la cordierita, mientras que la cantidad de titanio en la superficie corresponde al soporte del catalizador, óxido de titanio. Por último, el vanadio y wolframio corresponden a la especie activa, óxido de vanadio y el promotor, óxido de wolframio, respectivamente. El oxígeno se encuentra unido a los diversos metales. Los valores obtenidos para los dos catalizadores comerciales son muy similares.

#### 4.1.4. Ensayos de temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

Como se ha comentado en el apartado de metodología experimental (3.1.3.2) los ensayos de desorción de amoníaco a temperatura programada ofrecen información acerca de la cantidad y la fuerza de los centros activos disponibles en el catalizador.

En el protocolo que se ha seguido para realizar estos ensayos, la muestra, una vez se ha limpiado su superficie, se satura en amoníaco a baja temperatura para que todos los centros activos del catalizador queden recubiertos. Al aplicar una rampa de calentamiento constante en un flujo continuo del gas portador (He) se consigue que el amoníaco retenido se vaya desorbiendo de manera gradual en función de la temperatura. La forma de la gráfica obtenida en el espectrómetro de masas aporta la información necesaria para caracterizar el catalizador.

Los resultados de estos ensayos, para el caso del catalizador A, se muestran en la Figura 56.

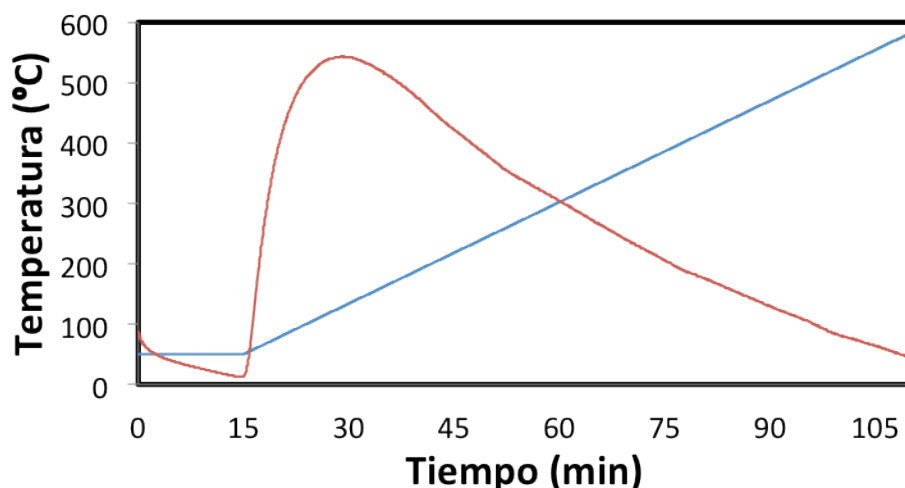


Figura 56. Ensayo de TPD de amoníaco para el catalizador A. Los datos muestran la temperatura (—) a lo largo del proceso y la intensidad de la señal que corresponde al NH<sub>3</sub> (—).

Los resultados muestran un amplio pico de desorción con colas asimétricas, con un máximo de desorción en torno a los 120°C. El catalizador A tienen, por tanto, diversos centros activos con distinta energía de ligadura, lo que implica una gran versatilidad a la hora de buscar condiciones de operación entre los 200 y los 400°C.

En la Figura 57 se exponen los resultados del ensayo de desorción de amoníaco con la temperatura para el catalizador B.

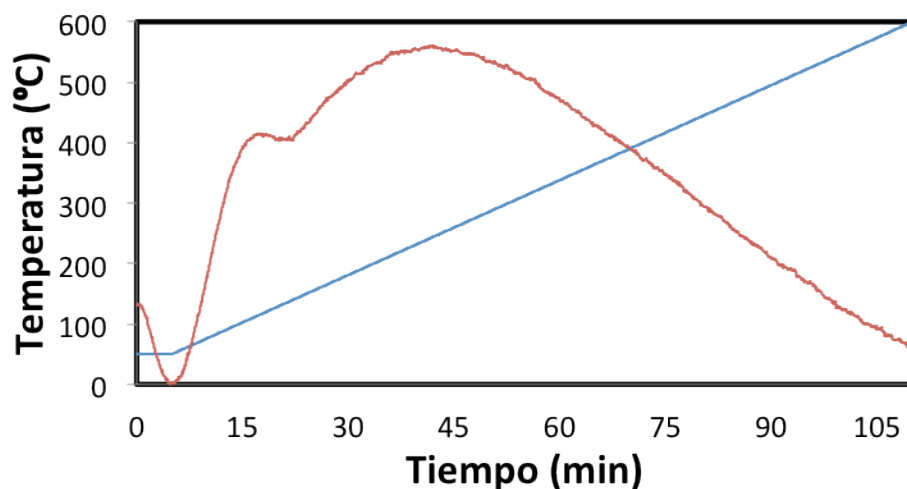


Figura 57. Ensayo de TPD de amoníaco para el catalizador B. Los datos muestran la temperatura (—) a lo largo del proceso y la intensidad de la señal que corresponde al  $\text{NH}_3$  (—).

La gráfica muestra, al igual que en el caso del catalizador A, un amplio perfil de desorción de amoníaco con colas asimétricas. La principal diferencia que existe entre ambos catalizadores radica en la temperatura a la que se encuentra el máximo de desorción, ya que en el catalizador B está en torno a los 200°C. Asimismo, en el perfil de desorción aparece un pequeño pico a baja temperatura, alrededor de los 100°C, que implica la existencia de centros activos de baja energía.

La cantidad de centros activos que presentan ambos catalizadores en el intervalo de operación, entre 200 y 400°C, favorece la posibilidad de modificar las condiciones de operación sin perder eficiencia en la etapa de adsorción.

## 4.2. Estudios cinéticos en un reactor de lecho fijo isoterma

Con el fin de obtener los parámetros cinéticos básicos de la reacción de reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  se llevan a cabo experimentos en el reactor tubular isoterma de pequeño tamaño descrito en el apartado 3.2.1. El catalizador se añade

en forma particulada, tras moler el monolito a una granulometría entre 250 y 355  $\mu\text{m}$ . Se usa el catalizador en esta forma para minimizar los efectos difusionales. Asimismo, el reactor de lecho fijo que se utiliza posee un diámetro interno pequeño,  $\frac{3}{8}$  de pulgadas, con el fin de reducir los perfiles de temperatura radiales.

En primer lugar, se coloca un tapón de lana de acero en la parte inferior del tubo de acero para que el lecho catalítico mantenga la posición y no sea arrastrado por el gas. Sobre ese tapón, de unos 5 mm de espesor, se añaden 0.5 g de muestra de catalizador particulado por ensayo. Se incorpora un termopar para medir la temperatura en la superficie del lecho catalítico y se agregan bolas de vidrio de 1 mm de diámetro para formar un lecho inerte y completar la configuración del reactor. Se puede ver la disposición general del sistema en la Figura 37 (pág. 63).

El lecho inerte de bolas de vidrio se utiliza para precalentar y homogeneizar la alimentación antes de alcanzar el lecho catalítico. En los ensayos denominados como *en blanco*, la única variación existente es la no presencia de catalizador en el reactor.

El reactor se carga con una muestra nueva en cada uno de los experimentos, usando para cada una de las cargas el mismo protocolo de operación, para minimizar los efectos derivados de la manipulación del reactor y del catalizador sobre el resultado del ensayo.

El espectrómetro de masas se ha calibrado para medir las concentraciones de cada uno de los compuestos de manera continua. Asimismo, se ha determinado el tiempo muerto del dispositivo experimental, resultando siempre inferior a los **30 segundos**. Tanto los estudios del calibrado del detector como los ensayos de tiempo muerto se encuentran expuestos en los anexos, en las secciones 8.1.2.2 y 8.2.1, respectivamente.

#### 4.2.1. Ensayos de adsorción y desorción

##### 4.2.1.1. Adsorción y desorción de monóxido de nitrógeno (NO)

Según el mecanismo propuesto, el monóxido de nitrógeno reacciona desde la fase gas con amoníaco que se encuentra adsorbido sobre la superficie del catalizador. Con el fin de comprobar que este mecanismo de reacción es el adecuado, se realizan experimentos en los que se introduce como único reactivo el NO. Se pretende determinar si existe un equilibrio de adsorción/desorción del NO sobre el catalizador.

Se estudian tres flujos de alimentación a cinco temperaturas para cada uno de los dos catalizadores comerciales, siendo un total de 30 experimentos. En la Figura 58, se observa la respuesta del reactor en un ensayo de adsorción de NO sobre el catalizador A a 250°C, para dos flujos totales de alimentación distintos (1 y 2 LN/min) y una concentración de NO de entrada de 500 ppmV.

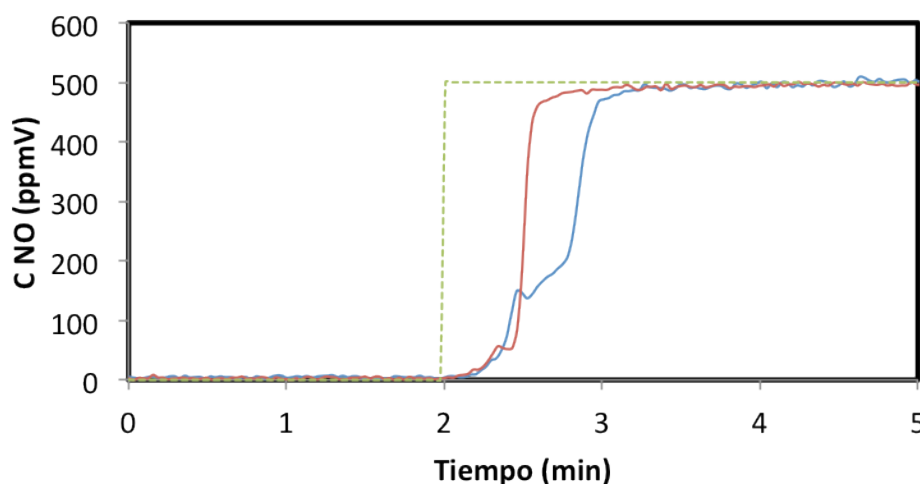


Figura 58. Adsorción de NO a 250°C para dos flujos distintos. Las líneas continuas corresponden a las señales de salida de NO para los flujos totales de alimentación de 1 (—) y 2 (—) LN/min, mientras que la línea punteada corresponde a la entrada de NO al sistema (---).

Teniendo en cuenta los valores de tiempo muerto que se han determinado en el apartado 4.2 para este dispositivo experimental (en torno a los 30 s), la respuesta del sistema ante un escalón de concentración de NO es prácticamente instantánea. A medida que el flujo aumenta el sistema responde de una manera más rápida. Este comportamiento, observado en ambos catalizadores, permite concluir que el monóxido de nitrógeno prácticamente no se adsorbe sobre el catalizador, lo que confirma la suposición formulada en el mecanismo del modelo cinético.

#### 4.2.1.1. *Adsorción y desorción de amoníaco (NH<sub>3</sub>)*

El mecanismo de reacción propuesto para la reducción selectiva catalítica (SCR) de NO<sub>x</sub> con amoníaco consiste en una primera etapa en la que el amoníaco se adsorbe sobre la superficie del catalizador para luego reaccionar desde la superficie del mismo con el NO<sub>x</sub> de la fase gas. Los parámetros cinéticos de las etapas de adsorción y desorción de amoníaco se determinan a través de experimentos específicos en los que se realiza una etapa de limpieza del lecho, aumentando la temperatura y pasando un gas por la superficie del mismo, tras lo cual se satura el lecho con amoníaco y se evalúa la respuesta del sistema. Una vez



saturado se elimina la corriente de amoniaco de nuevo y se observa la desorción existente a la temperatura de operación. Se evalúa la señal de respuesta del sistema ante las perturbaciones generadas y se ajusta esa señal al modelo propuesto.

En todos los experimentos de adsorción realizados, se emplea el siguiente protocolo de operación. Se carga el reactor tubular de lecho fijo con 0.5 g de catalizador y se le aplica un programa de calentamiento hasta los 500°C a un flujo total de alimentación constante. Tras la etapa de limpieza del catalizador se descende la temperatura hasta la de operación correspondiente al ensayo que se está realizando. Se deja que la señal del espectrómetro de masas se estabilice y se introduce un escalón de concentración de amoniaco al sistema, manteniendo el flujo total de alimentación constante. Se sigue inyectando amoniaco al sistema de manera constante hasta que el lecho catalítico se satura completamente, momento en el que la concentración de amoniaco a la salida del sistema se iguala a la de entrada. Una vez saturado el lecho catalítico, se suprime el aporte de amoniaco al sistema y se observa la etapa de desorción de amoniaco. Cuando la señal del amoniaco vuelve a ser nula, lo que significa que se ha desorbido todo el amoniaco posible a esta temperatura, se aplica una rampa de temperatura hasta los 500°C para evaluar la cantidad de amoniaco que se desorbe a una temperatura superior a la del experimento. En la Figura 59, se muestra uno de los experimentos realizados a modo de ejemplo. Las condiciones de operación son 250°C, con un flujo de alimentación de 1 LN/min y un escalón de amoniaco de 286 ppmV, utilizándose en esta prueba el catalizador A.

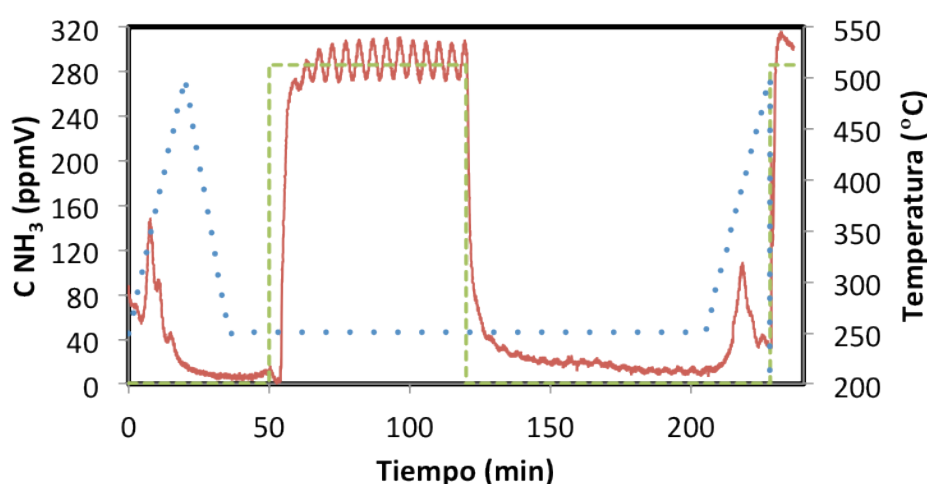


Figura 59. Adsorción y desorción de NH<sub>3</sub> (286 ppmV) a un flujo de 1 LN/min y 250°C (Cat. A). Las series de datos se corresponden con la salida de NH<sub>3</sub> del sistema (—), la entrada del NH<sub>3</sub> al sistema (---) y la temperatura del experimento (•••).

En este experimento se pueden diferenciar claramente las distintas etapas del proceso. Hasta el minuto 45 el sistema se está acondicionando, en un primer momento se sube la temperatura para limpiar la superficie y se sigue la señal de salida para determinar el momento en el que se estabiliza. Una vez alcanzada la temperatura de operación, y con la señal estable (minuto 50), se introduce un escalón con la concentración de amoníaco que corresponde al experimento que se realiza y se mantiene durante 70 minutos. El lecho se satura totalmente y, en el minuto 120, se corta la entrada de amoníaco al sistema y se observa la etapa de desorción. Tras obtener de nuevo una señal de salida estable, se vuelve a aumentar la temperatura para evaluar la cantidad de amoníaco que ha quedado adsorbido de manera más fuerte sobre el catalizador. De esta manera, en el minuto 220, aparece un pico de desorción. Justo al final del ensayo la temperatura cae drásticamente. Este cambio en la temperatura se debe al *bypass* que se realiza al final de cada ensayo, para calibrar el detector de masas.

El resumen de las condiciones de operación probadas con cada uno de los catalizadores para la determinación de los parámetros de adsorción y desorción se muestra en la Tabla XVI. Se combinan las condiciones de operación de manera individual para obtener el estudio completo de cada una de las variables, lo que hace un total de 72 pruebas por catalizador.

Tabla XVI: Condiciones probadas para los ensayos de adsorción de amoníaco

Gases portadores	Gas analizado: NH <sub>3</sub>					
	Aire			Nitrógeno		
Concentraciones (ppmV)	288			582		
Flujo total (LN/min)	1	2		3		
Temperaturas (°C)	150	220	250	280	300	320

Los resultados obtenidos de estos experimentos permiten calcular la capacidad de adsorción de los catalizadores utilizados y determinar los valores de los parámetros que regulan los procesos de adsorción y desorción.

#### Capacidad de adsorción del catalizador

La cantidad máxima de amoníaco que puede adsorberse en la superficie del catalizador por unidad de masa del mismo se denomina capacidad ( $\Omega$ ). El valor que se obtiene es función del número de centros activos presentes en la superficie

del sólido y no varía, salvo que la estructura porosa del sistema se modifique y alguno de los centros activos se vuelva inaccesible. Los ensayos de adsorción y desorción realizados permiten calcular el valor de la capacidad, ya que el catalizador se satura totalmente en cada uno de los experimentos.

La expresión utilizada para calcular la capacidad del catalizador, mostrada en el capítulo 3.4.1, es:

$$\Omega = \sum(\Delta t) (C_{\text{NH}_3,\text{in}} - C_{\text{NH}_3}) \cdot \frac{\tilde{m} \cdot \rho_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}}} \quad \text{Ec. 41}$$

El parámetro se calcula midiendo el área entre las señales correspondientes a la inyección teórica de amoniaco en el sistema y la de salida que recoge el detector, como se muestra en la Figura 60, a partir de los datos extraídos de la Figura 59. Se ha modificado la escala del eje de las abscisas, centrándose en la etapa de saturación, para tener una mejor apreciación de la zona.

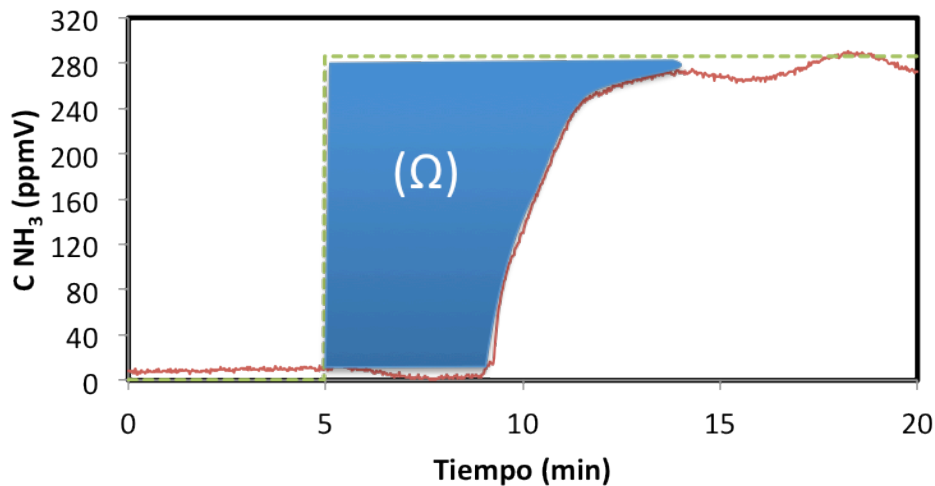


Figura 60. Gráfico explicativo de los cálculos de la capacidad del catalizador. Las series se corresponden con la salida de  $\text{NH}_3$  del sistema (—) y con la entrada del  $\text{NH}_3$  (---).

En la Tabla XVII se presentan los valores de las capacidades medias calculadas para los catalizadores, así con las desviaciones estándar de las medidas, siendo los valores calculados similares para ambos catalizadores.

Tabla XVII: Capacidades obtenidos para ambos catalizadores

	Catalizador A	Catalizador B
$\Omega$ (moles $\text{NH}_3/\text{kg cat.}$ )	0.376	0.415
Desviación estándar	0.122	0.151

Parámetros cinéticos

Ya se ha comentado que se han propuesto distintos modelos cinéticos para la reacción SCR (Pinoy y Hosten, 1993; [n.103], Ingemar y col., 1994; [n.58], Koebel y Elsener, 1998; [n.68]). El modelo que se ha usado en este trabajo se ha descrito en diferentes estudios, como en (Tronconi y col., 1996; [n.125], Lietti y col., 1997; [n.75]), y tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie del catalizador.

La adsorción de amoníaco ocurre según un proceso con energía de activación prácticamente despreciable, mientras que la desorción de amoníaco sí tiene una energía de activación apreciable que, además, depende de la concentración superficial de amoníaco adsorbido. Por eso se utiliza una isoterma del tipo Temkin (Lietti y col., 1998; [n.76]) (los ajustes utilizando la isoterma de Langmuir dio ajustes mucho peores). Las ecuaciones correspondientes, mostradas en el apartado de modelización (3.4.1), se resumen en las siguientes expresiones:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c_{\text{NH}_3,i} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \Omega \quad \text{Ec. 42}$$

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta_{\text{NH}_3} \Omega; \quad k_{\text{des}} = k_{0,\text{des}} e^{-E_{\text{a,des}}/R \cdot T_s} \quad \text{Ec. 43}$$

La expresión tipo Temkin que se ha usado para evaluar la energía de desorción se reduce a

$$E_{\text{a,des}} = E_{\text{a0,des}} (1 - \beta \cdot \theta_{\text{NH}_3}^\sigma) \quad \text{Ec. 43}$$

Se ha utilizado un programa de ajuste, creado en MATLAB<sup>®</sup>, para obtener los valores de las constantes cinéticas que proporcionan el mejor resultado, las cuales se muestran en la Tabla XVIII.

**Tabla XVIII: Constantes cinéticas de adsorción ( $k_{\text{ads}}$ ), factor preexponencial de desorción ( $k_{0,\text{des}}$ ), energía de activación de la etapa de desorción ( $E_{0,\text{des}}$ ) y parámetro de la isoterma de Temkin ( $\beta$ )**

	Catalizador A		Catalizador B	
	Valor	Desviación	Valor	Desviación
$k_{\text{ads}}$ [m <sup>3</sup> /(mol·s)]	1.61	0.37	1.60	0.41
$k_{0,\text{des}}$ (s <sup>-1</sup> )	2.11	0.04	36.78	13.14
$E_{0,\text{des}}$ (J/mol)	4.95 10 <sup>4</sup>	6.31 10 <sup>3</sup>	9.08 10 <sup>4</sup>	7.53 10 <sup>3</sup>
$\beta$	0.44	0.06	0.57	0.02

La principal diferencia entre ambos catalizadores es el factor pre-exponencial de la constante de desorción, que es apreciablemente mayor en el caso del catalizador B, pero la desviación es también más elevada. El resto de constantes y desviaciones son más similares en ambos catalizadores, encontrándose siempre en el mismo orden de magnitud.

Los valores obtenidos en el ajuste son parecidos a los observados por otros autores para catalizadores similares (Lietti y col., 1997; [n.75], Marin y col., 2009; [n.82], Berger y col., 2008; [n.13]), salvo para el caso de los factores pre-exponenciales de las constantes cinéticas de desorción, en los que los valores son en general significativamente menores, aunque también se han publicado (Lietti y col., 1998; [n.76]) valores más cercanos a los obtenidos en esta tesis doctoral.

En la Figura 61 se muestra un ejemplo del buen ajuste a los resultados experimentales obtenido usando los parámetros calculados. Se incluyen dos ejemplos, una para cada uno de los dos catalizadores, manteniendo las mismas condiciones de operación (3 LN/min de flujo total y 250°C de temperatura).

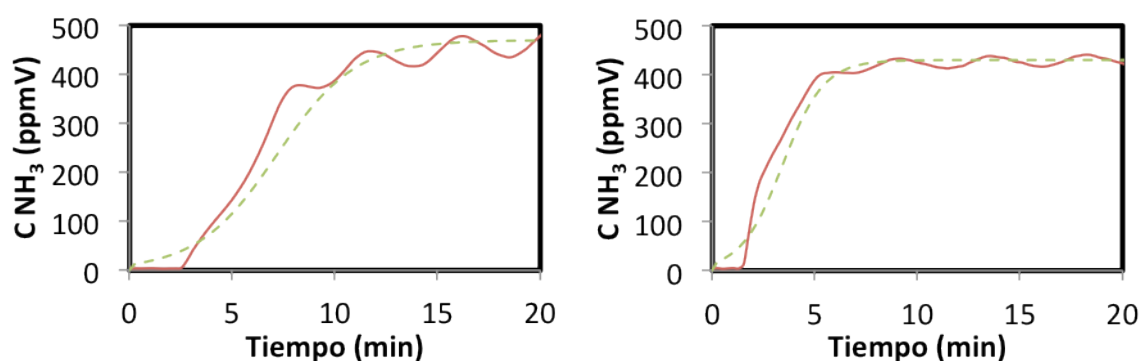


Figura 61. Comparativa entre los resultados experimentales (—) y los del modelo (---) para ambos catalizadores (Cat. A, izda., Cat. B, dcha.).

#### 4.2.2. Cinética de reacción

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos de adsorción y desorción para ambos catalizadores se ha realizado el estudio de la reacción entre el amoníaco adsorbido y el monóxido de nitrógeno en fase gas. Se han llevado a cabo experimentos para determinar los valores de las constantes cinéticas, así como para evaluar la influencia de las variables de operación sobre el rendimiento general del proceso.

Las variaciones en los experimentos de reacción realizados se centran en las concentraciones de los reactivos y en las condiciones del lecho catalítico en el

momento de empezar la reacción. Se han probado distintas relaciones entre el amoníaco y el monóxido de nitrógeno en la alimentación y se ha comparado el rendimiento de la conversión cuando el lecho se encuentra totalmente saturado, parcialmente saturado o sin amoníaco adsorbido.

Los resultados experimentales se han ajustado a un mecanismo Eley-Rideal propuesto por varios autores (Gálvez y col., 2008; [n.45], Pinoy y Hosten, 1993; [n.103]), asumiendo comportamiento isoterma. Para llevar a cabo ese ajuste se ha escrito un programa en MATLAB®, en el que se han modificado las condiciones de entrada en función del tipo de experimento realizado.

Las ecuaciones que regulan la cinética de reacción han sido expuestas en el apartado de modelización (3.4.1):

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} c_{\text{NO},i} \theta_{\text{NH}_3} \Omega; \quad k_{\text{red}} = k_{0,\text{red}} e^{-E_{a,\text{red}}/R \cdot T_s} \quad \text{Ec. 44}$$

Los balances de materia correspondientes a cada uno de los dos componentes en la fase gas, así como el balance de materia en la fase sólida son:

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -v \frac{dC_{\text{NO}}}{dz} - r_{\text{red}}; \quad \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -v \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} + r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} \quad \text{Ec. 45}$$

$$\Omega \frac{d\theta_{\text{NH}_3}}{dt} = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} - r_{\text{red}} \quad \text{Ec. 46}$$

En las Figura 62 y Figura 63 se muestran, como ejemplo, dos experimentos de reducción con las mismas condiciones de operación, uno para cada uno de los catalizadores. La relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  se acerca a la unidad (450 ppmV de  $\text{NH}_3$  y 500 ppmV de  $\text{NO}$ ), trabajando a un flujo total de 2 LN/min y a una temperatura de reacción de 300°C. Las condiciones del lecho catalítico en el momento de comenzar la reacción son de saturación total.

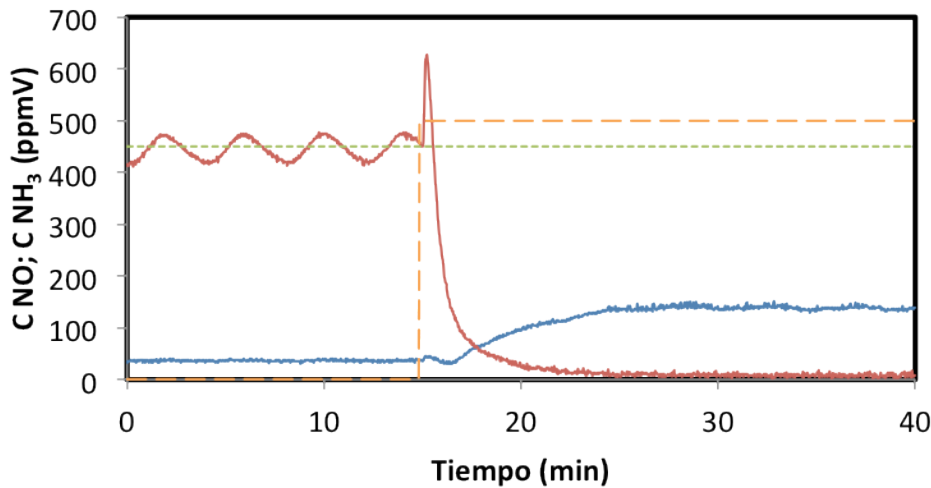


Figura 62. Reducción con el Cat. A (2 LN/min, 300°C). Las líneas punteadas corresponden con la entrada de los reactivos, tanto el  $\text{NH}_3$  (---) como el NO (---), mientras que las líneas continuas corresponden con la salida de  $\text{NH}_3$  (—) y del NO (—).

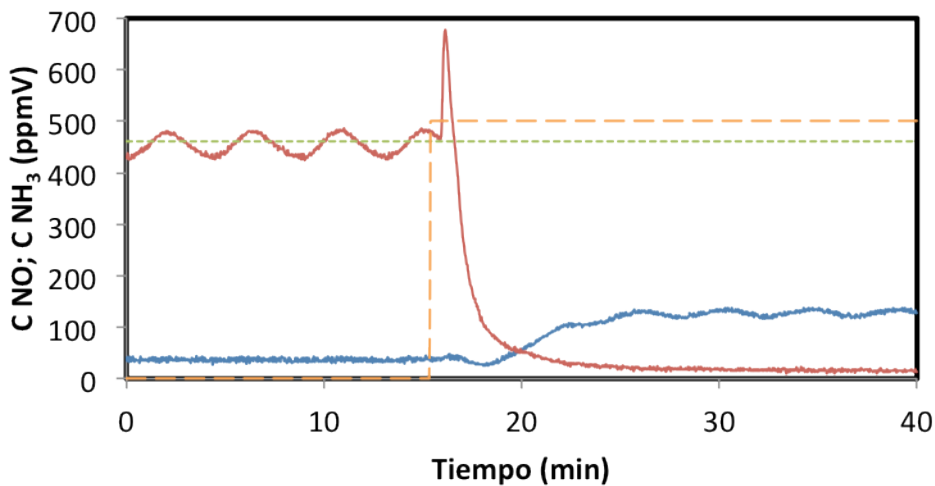


Figura 63. Reducción con el Cat. B (2 LN/min, 300°C). Las líneas punteadas corresponden con la entrada de los reactivos, tanto el  $\text{NH}_3$  (---) como el NO (---), mientras que las líneas continuas corresponden con la salida de  $\text{NH}_3$  (—) y del NO (—).

En ambas figuras se observa una primera zona que corresponde con el final de la etapa de saturación de  $\text{NH}_3$ . En el minuto 15, se añade un escalón de NO y, a partir de ese momento, la señal de  $\text{NH}_3$  cae al mismo tiempo que la del NO aumenta. El seguimiento de ambas señales aporta los datos necesarios para ajustar los parámetros cinéticos. La conversión de NO se calcula con respecto a cantidad de NO añadida al sistema a partir del minuto 15 utilizando la expresión que se muestra a continuación:

$$x_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO, salida}}}{C_{\text{NO, entrada}}} \times 100 \quad \text{Ec. 75}$$

No se encuentran diferencias apreciable en el comportamiento de los dos catalizadores comerciales utilizados en los ensayos de reacción, tal y como se observa en las figuras anteriores. Para los dos casos expuestos, las conversiones de NO se encuentran en torno al 80% y la salida de NH<sub>3</sub> fuera del sistema es prácticamente nula.

La Tabla XIX muestra las condiciones de reacción que han sido probadas en cada uno de los catalizadores comerciales. Se han combinado de manera independiente cada uno de los valores de las variables de operación, con el fin de obtener un estudio exhaustivo del sistema. En los ensayos en los que el gas portador es el nitrógeno se han reducido el número de temperaturas probados a cuatro valores (150, 220, 280 y 350°C).

Tabla XIX: Condiciones de operación probadas para los ensayos de reacción

Gases portadores	Gases analizados: NO, NH <sub>3</sub>									
	Aire					Nitrógeno				
Concentraciones NH <sub>3</sub> (ppmV)	288	450	582	1182						
Concentración NO (ppmV)	500									
Flujo total (LN/min)	1	2	3							
Temperaturas (°C)	150	170	190	220	250	280	300	320	350	

La determinación de los parámetros que regulan la etapa de reacción se escribió con MATLAB®, ajustando los datos experimentales con respecto al modelo propuesto. Los resultados de esos ajustes se resumen en la Tabla XX.

Tabla XX: Parámetros cinéticos de reacción para ambos catalizadores

	Catalizador A		Catalizador B	
	Valor	Desviación	Valor	Desviación
$k_{0,red}$ [m <sup>3</sup> /(mol·s)]	3.60 10 <sup>6</sup>	2.40 10 <sup>6</sup>	6.06 10 <sup>4</sup>	2.72 10 <sup>4</sup>
$E_{a,red}$ (J/mol)	6.30 10 <sup>4</sup>	9.45 10 <sup>3</sup>	5.26 10 <sup>4</sup>	2.80 10 <sup>3</sup>

El valor del factor pre-exponencial de la constante de reacción para el catalizador B tiene un valor dos órdenes de magnitud menor con respecto al ajustado para el catalizador A. Esta diferencia en el ajuste se explica al evaluar de



manera conjunta el total de los parámetros que se ajustan. Las diferencias observadas en los valores de los parámetros de adsorción y desorción conllevan modificaciones en los valores de reacción.

De nuevo los valores que han sido obtenidos en el ajuste son similares a los que se han encontrado en la bibliografía (Lietti y col., 1997; [n.75], Marin y col., 2009; [n.82], Berger y col., 2008; [n.13]) en estudios en los que se utilizan catalizadores similares.

### 4.2.3. Influencia de las variables de operación

Una vez determinados los parámetros cinéticos del proceso SCR se ha llevado a cabo, en el mismo dispositivo experimental, un estudio detallado orientado a evaluar la influencia que tienen las variables del sistema en el rendimiento del proceso.

#### 4.2.3.1. *Influencia de la temperatura*

Una de las principales variables en este tipo de reacciones es la temperatura.. En estudios anteriores (Heck, 1999; [n.51]) se describe un comportamiento general en la conversión de NO con la temperatura, al aumentarla hay un máximo de conversión y, al seguir aumentándola, la conversión comienza a disminuir debido a la oxidación del amoníaco.

Para evaluar el efecto de la temperatura, se ha modificado ésta mientras se mantienen constantes la concentración de entrada de los reactivos y el flujo total de alimentación, estudiándose al menos tres temperaturas de entrada para cada uno de los tres flujos de alimentación utilizados.

Como ejemplo de los experimentos correspondientes al catalizador A, se toman los realizados a un flujo de 3 LN/min, utilizando una relación entre las concentraciones de amoníaco y monóxido de nitrógeno de uno. En estos experimentos se parte de un lecho catalítico totalmente saturado y, tras asegurar la saturación total, se introduce un escalón de NO en la alimentación, siguiendo de manera continua la respuesta del sistema. Tal y como se observa en la Figura 64, el tiempo cero coincide con la introducción del escalón de NO en el reactor.

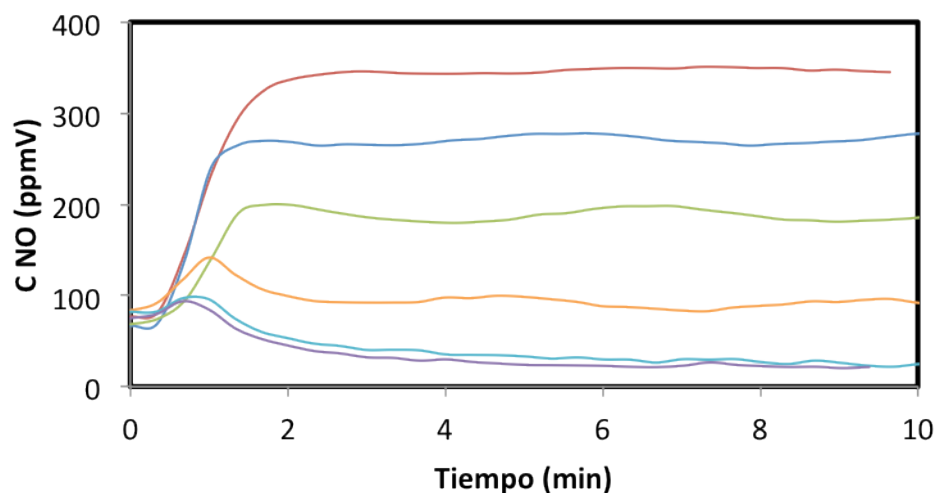


Figura 64. Evolución del NO (Cat. A, 3 LN/min,  $\text{NH}_3/\text{NO}\approx 1$ ) a distintas temperaturas. Las series de datos se corresponden con la señal de salida de NO a 150 (—), 170 (—), 190 (—), 220 (—), 280 (—) y 320 (—) °C respectivamente.

Se ha encontrado que, para ambos catalizadores, las temperaturas de operación han de situarse por encima de los 190°C para obtener una conversión adecuada del NO, debido a que es necesaria una temperatura mínima para que funcionen de manera eficiente. Una vez superada, la conversión aumenta al subir la temperatura. Los cambios que provoca el aumento de temperatura en la conversión para los valores bajos (entre 150°C y 190°C) son mucho mayores que los que se observan en los experimentos a temperaturas mayores (entre 220°C y 320°C). Este fenómeno puede explicarse debido a que a temperaturas de operación elevadas comienza a tener importancia la reacción secundaria de oxidación del amoníaco. En estudios realizados con catalizadores similares (Alemany y col., 1995; [n.3]) se muestra la relación entre la conversión de NO y la temperatura para catalizadores con distintas cargas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y de  $\text{WO}_3$ , encontrándose las temperaturas de máxima conversión en un intervalo similar al que se ha descrito en este trabajo.

#### 4.2.3.2. *Efecto del tiempo espacial*

Otra de las variables estudiadas es el tiempo espacial, relacionado con el flujo total de alimentación. Se han realizado experimentos en los que la temperatura de operación y la concentración de los reactivos se mantiene constante, modificando el calor del flujo total de alimentación. El resumen de las condiciones de operación probadas se ha mostrado en la Tabla XIX (pág. 110).

En la Figura 65 se presenta un ejemplo del efecto del tiempo espacial sobre el sistema. En este caso se estudia la reducción de NO añadiendo un escalón de 500

ppmV de este compuesto y 286 ppm de  $\text{NH}_3$  (relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  igual a 0.6) a un lecho totalmente saturado de  $\text{NH}_3$ .

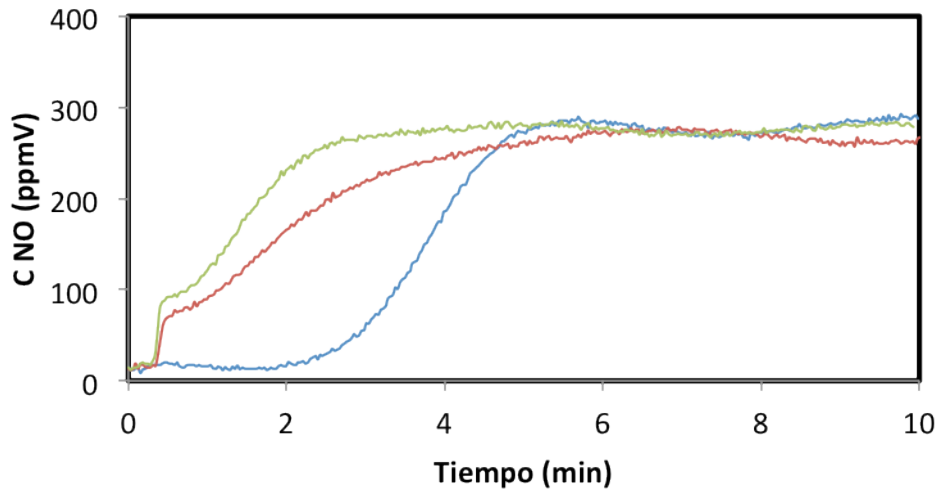


Figura 65. Evolución del NO (Cat. B, 250°C,  $\text{NH}_3/\text{NO}\approx 0.6$ ) a distintos flujos. Las series de datos corresponden a la salida de NO para los flujos totales de alimentación de 1 (—), 2 (—) y 3 (—) LN/min.

Los resultados de los experimentos, que fueron de nuevo muy similares para los dos catalizadores estudiados, muestran que el aumento del flujo total de alimentación (disminución del tiempo espacial del componente en el reactor) modifica el comportamiento del sistema en el estado transitorio, pero produce un estado estacionario final muy similar en todos los casos. La respuesta del sistema es más rápida a medida que el tiempo espacial se hace menor (flujos de alimentación mayores). Este comportamiento puede ser importante para la operación del reactor de flujo inverso, ya que en las modificaciones del tiempo de conmutación, para el cual la alimentación cambia de sentido ( $t_{sw}$ ), tienen que ser tenidas en cuenta las diferentes dinámicas del sistema en función del flujo total de alimentación del experimento.

El efecto del tiempo espacial en la etapa de adsorción se estudia observando la evolución de la concentración de amoníaco con el tiempo durante la etapa de adsorción para un flujo de alimentación variable, una temperatura constante y una concentración de amoníaco constante.

En la Figura 66, se comparan los resultados de adsorción para el caso en el que la concentración de amoníaco es 286 ppmV y la temperatura es de 250°C sobre el catalizador B.

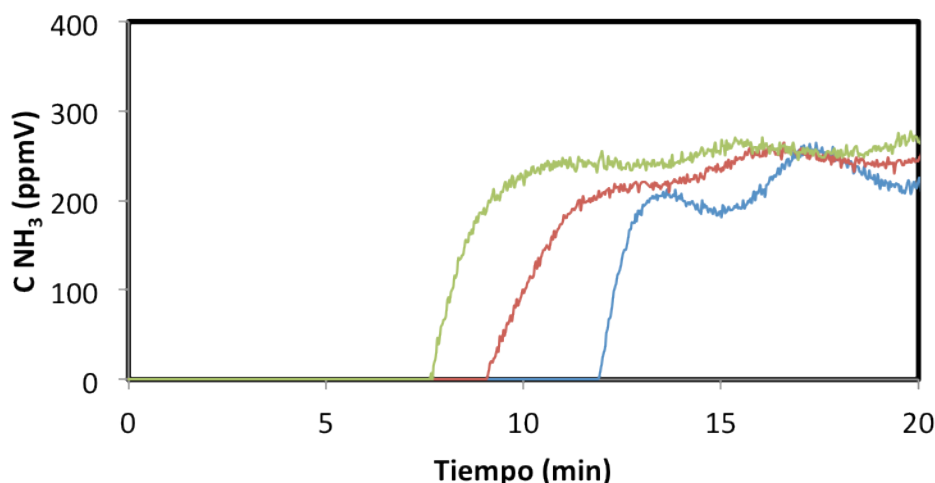


Figura 66. Etapa de adsorción de  $\text{NH}_3$  (Cat. B,  $250^\circ\text{C}$ ) a distintos flujos. Las series de datos corresponden a la salida de NO para los flujos totales de alimentación de 1 (—), 2 (—) y 3 (—) LN/min.

Como puede observarse, la respuesta del sistema en la etapa de adsorción es distinta en función del flujo de alimentación utilizado, el tiempo necesario para alcanzar la saturación del lecho aumenta a medida que el flujo total de alimentación desciende, como podía esperarse. Ambos catalizadores comerciales se comportan de manera similar en estos experimentos.

Las modificaciones que se observan en el tiempo de saturación tienen que ser tomadas en cuenta a la hora de diseñar los experimentos que se realizan en el reactor a escala de planta piloto, ya que el tiempo necesario para que el lecho catalítico alcance un valor de saturación determinado es función del flujo alimentado. Se han publicado comportamientos similares en cuanto al efecto del tiempo espacial en los estudios realizados por otros autores para diversos catalizadores SCR (Froment y Bischoff, 1979; [n.44], Ke y col., 2007; [n.66], Irfan y col., 2008; [n.62]).

#### 4.2.3.3. *Efectos de la concentración de oxígeno*

El oxígeno participa en la reacción en varios procesos. El mecanismo de reacción propuesto para el sistema SCR (Figura 48, pág. 80) supone que el vanadio en su estado más oxidado (+5) se une con el amoníaco y reacciona con el monóxido de nitrógeno, pasando a su estado reducido (+4). El oxígeno participa en la reoxidación del metal para que continúe participando en la reacción.

Asimismo, el oxígeno participa en reacciones secundarias que provocan un descenso en el rendimiento general del proceso, entre esas reacciones se encuentra

la oxidación del amoníaco a monóxido de nitrógeno, reduciendo la cantidad de uno de los reactivos a la vez que aumenta la cantidad de contaminante a tratar.

Para evaluar los efectos de la concentración de oxígeno en la operación SCR se han llevado a cabo experimentos en los que se modifica la concentración de oxígeno en la mezcla, con tres concentraciones distintas. Los valores de cada una de las variables que han sido combinados de manera individual en los experimentos realizados en este estudio se muestran en la Tabla XXI.

Tabla XXI: Resumen de las condiciones de operación para el estudio del O<sub>2</sub>

Concentración de oxígeno	Gases analizados: NO, NH <sub>3</sub>		
	0 % (Sólo N <sub>2</sub> )	8% (balance N <sub>2</sub> )	21% (balance N <sub>2</sub> )
Concentraciones NH <sub>3</sub> (ppmV)	286		
Concentración NO (ppmV)	500		
Temperaturas (°C)	150	250	300
Flujo de alimentación (LN/min)	1	2	3

Como ejemplo de los resultados obtenidos al trabajar con una concentración de oxígeno igual a cero, en la Figura 67 se muestra un ensayo para el catalizador B a una temperatura de operación de 150°C y para una relación NH<sub>3</sub>/NO del 0.6.

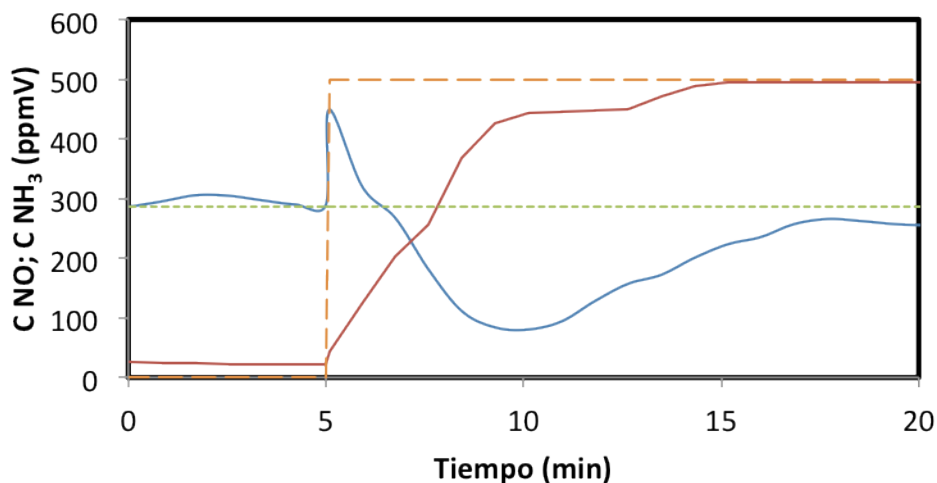


Figura 67. Reacción con el catalizador B (1 LN/min, 250°C) con 0% de oxígeno. Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del NH<sub>3</sub> (—) y del NO (—), mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de los reactivos al sistema, NH<sub>3</sub> (---) y NO (---).

La evolución de  $\text{NH}_3$  a la salida presenta un pequeño pico al principio, debido a desorción de amoníaco producida al disminuir la presión parcial de amoníaco en el gas alimentado. Después, la concentración de amoníaco disminuye, debido a la reacción con NO. Al principio, la mayor parte del NO alimentado reacciona, pero esta cantidad reaccionada disminuye gradualmente, y la concentración de NO a la salida aumenta, al disminuir el número de centros activos  $\text{V}^{5+}$  sobre los que se adsorbe el amoníaco. El aumento gradual de la concentración de NO es menor que en los experimentos de adsorción de NO indicados anteriormente (4.2.1.1).

Para que la reacción se siga produciendo, los centros de vanadio han de ser reoxidados. Los estudios publicados muestran una diferencia apreciable en el rendimiento del proceso en función de la concentración de  $\text{O}_2$ . Por esto se realizan pruebas con dos concentraciones distintas, 8% y 21%, que corresponden a la concentración habitual en las chimeneas de salida de las centrales térmicas y la que existe en el aire, respectivamente.

La Figura 68 muestra la concentración de NO a la salida del reactor en función de la concentración de oxígeno para el catalizador A, en experimento llevado a cabo a  $250^\circ\text{C}$ , con flujo total de alimentación 2 LN/min y relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  igual a 0.6.

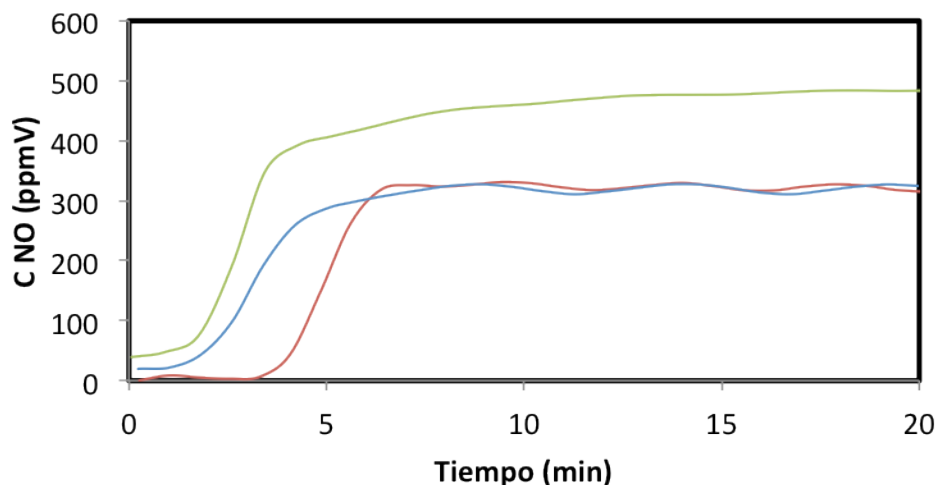


Figura 68. Evolución del NO en función de la concentración de oxígeno (1 LN/min,  $250^\circ\text{C}$ ). Las series de datos corresponden a los experimentos llevados a cabo con 21% (—), 8% (—) y 0% (—) de oxígeno respectivamente.

En el experimento en el que no se aporta oxígeno, la conversión es cero a partir del minuto 15, mientras que en los casos en los que sí se alimenta la

conversión es apreciable y no hay una diferencia sustancial en la conversión en estado estacionario para ambas concentraciones de oxígeno.

En los estudios de (Do, 1998; [n.37]) se evaluaron la influencia del oxígeno (hasta un 8% en volumen) sobre la conversión de NO, encontrando que la conversión tiende hacia un valor constante para valores superiores al 5%.

A la vista de estos resultados, y de los referenciados en los estudios de la bibliografía, a partir de este punto se ha decidido trabajar con 21% de oxígeno.

#### 4.2.3.4. Oxidación del amoniaco

Como se ha comentado en el apartado anterior (4.2.3.3) el oxígeno es necesario para que la reacción catalítica tenga lugar, sin embargo, su presencia también afecta negativamente al sistema, ya que participa en reacciones secundarias como la oxidación del amoniaco. La ecuación por la cual se oxida el amoniaco se muestra a continuación:



El efecto directo que genera la oxidación del amoniaco es un cambio en la concentración de entrada de amoniaco efectiva para la reducción del NO, modificando la relación de alimentación  $\text{NH}_3/\text{NO}$ . Esto puede afectar negativamente al rendimiento general del proceso.

Varios autores han propuesto un mecanismo de reacción en el que se tiene en cuenta la reacción de oxidación del amoniaco (Ciardelli y col., 2004; [n.30], Qingya y col., 2006; [n.106]), añadiendo una ecuación más al sistema de ecuaciones que definen el sistema. La expresión usada para este propósito se muestra a continuación.

$$r_{ox} = k_{ox} \theta_{\text{NH}_3} \quad k_{ox} = k_{0,ox} e^{-E_{a,ox}/R \cdot T_s} \quad \text{Ec. 77}$$

Se asume que la oxidación de amoniaco a temperatura ambiente es despreciable. Si esto es así, la concentración de amoniaco a la salida en los experimentos de adsorción será igual a la de entrada, una vez que se ha saturado el lecho.

Para determinar la importancia de este efecto en nuestros dispositivos experimentales, se han llevado a cabo diversos experimentos. En primer lugar,

como ya se ha comentado al describir los protocolos de operación, se realiza un *bypass* de la alimentación al final de cada uno de los ensayos, enviando el gas al detector a temperatura ambiente, midiendo la concentración de amoniaco de entrada al sistema. De esta forma, se comprueba si una parte del amoniaco que atraviesa el reactor ha reaccionado.

En la Figura 69 se muestra un ejemplo de ese tipo de ensayo, para un flujo de 3 LN/min, a distintas temperaturas de operación (150, 250, 300 y 350°C), alimentando una concentración de amoniaco de 286 ppmV durante la adsorción y 286 ppmV de NH<sub>3</sub> y 500 ppmV de NO durante la etapa de reacción para el catalizador B.

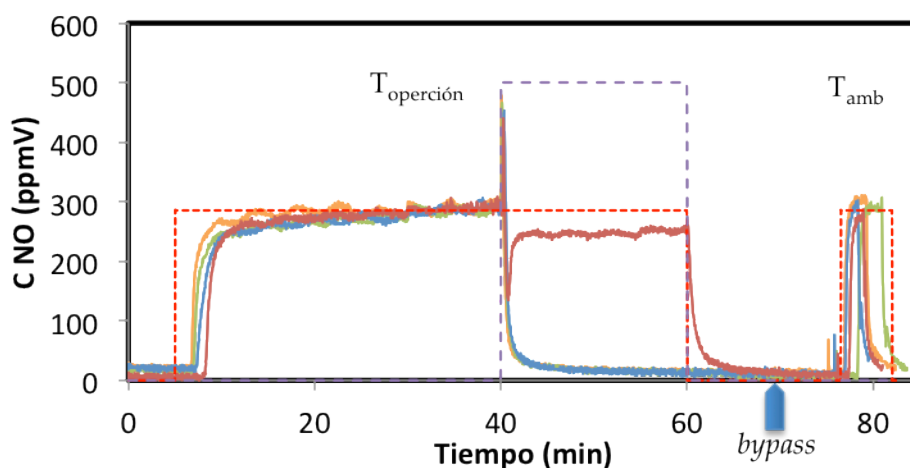


Figura 69. Señal de amoniaco durante las etapas de adsorción y reacción con *bypass* a distintas temperaturas (Cat. B, 3 LN/min, NH<sub>3</sub>/NO≈0.6). Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del NH<sub>3</sub> para las temperaturas 150 (—), 250 (—), 300 (—) y 350 (—) °C, mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de reactivos al sistema, NH<sub>3</sub> (---) y NO (---).

Como se observa, la señal que se obtiene para el amoniaco en la etapa de adsorción, una vez saturado el lecho a la temperatura de operación (valor del amoniaco entre los minutos 35 y 40), tiene la misma intensidad que la que corresponde al *bypass*, evaluada a temperatura ambiente (minuto 80 del experimento). Este resultado indica que para temperaturas de operación entre 150 y 350°C, el amoniaco prácticamente no se oxida.

Otro método para evaluar la posible oxidación de amoniaco es mediante la observación de las señales de los productos secundarios que se pueden formar. En este caso se miden las señales que corresponden al monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno y monóxido de dinitrógeno (NO, NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O) durante el proceso de adsorción de amoniaco.



En la Figura 70 se muestra la señal de NO a lo largo del mismo ensayo de adsorción y reacción con el catalizador B que se ha mostrado en la Figura 69.

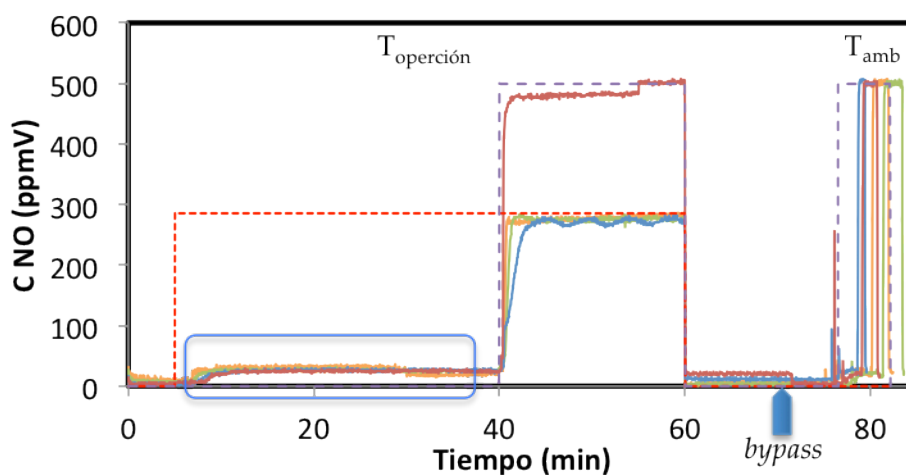


Figura 70. Señal de NO durante las etapas de adsorción y reacción con *bypass* a distintas temperaturas (Cat. B, 3 LN/min,  $\text{NH}_3/\text{NO} \approx 0.6$ ). Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  para las temperaturas 150 (—), 250 (—), 300 (—) y 350 (—) °C, mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de reactivos al sistema,  $\text{NH}_3$  (---) y NO (---).

Se observa un pequeño aumento en la concentración de NO durante la etapa de saturación de amoníaco (marcado con recuadro azul en la Figura 70), que ha de deberse a la oxidación del amoníaco en las condiciones de operación, ya que en ese tiempo solo se alimenta al sistema amoníaco y aire.

Las medidas de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  para estos experimentos dan una relación señal/ruido demasiado baja, por lo que no se puede determinar la presencia y concentración de estos gases. De todas maneras, la formación de estos compuestos a partir del amoníaco es minoritaria con respecto a la formación de NO. El catalizador A muestra el mismo comportamiento que el catalizador B.

Estos resultados hacen necesarios estudios más detallados sobre las condiciones en las que la oxidación de amoníaco es significativa, y, si estos casos se encuentran dentro de los intervalos de operación probados, valorar la introducción de un nuevo término en los modelos matemáticos.

Los nuevos experimentos planteados se centran en la etapa de saturación del lecho catalítico con amoníaco. Por un lado se aumentó la resolución del espectrómetro de masas, usando para ello un fotomultiplicador para incrementar los valores de intensidad para las señales de salida y modificando el modo de medida, pasando a trabajar con una configuración que permite evaluar las

concentraciones de manera continua, analizando la señal de intensidad recibida y dando valores de concentración. Por otro lado se realizaron nuevos experimentos en los que se limpió la superficie del catalizador aumentando la temperatura hasta los 500°C para después bajarla a la temperatura de operación. Se trabajó a distintas temperaturas (180, 200, 250 y 300°C) y flujos de alimentación (1, 2 y 3 LN/min), siguiendo las señales de salida tanto del NO como de los demás gases secundarios ( $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ).

La Figura 71 muestra los resultados para el catalizador A, con un flujo total de alimentación de 2 LN/min, ante un escalón de amoníaco de 500 ppmV, a las temperaturas de 180, 250 y 300°C.

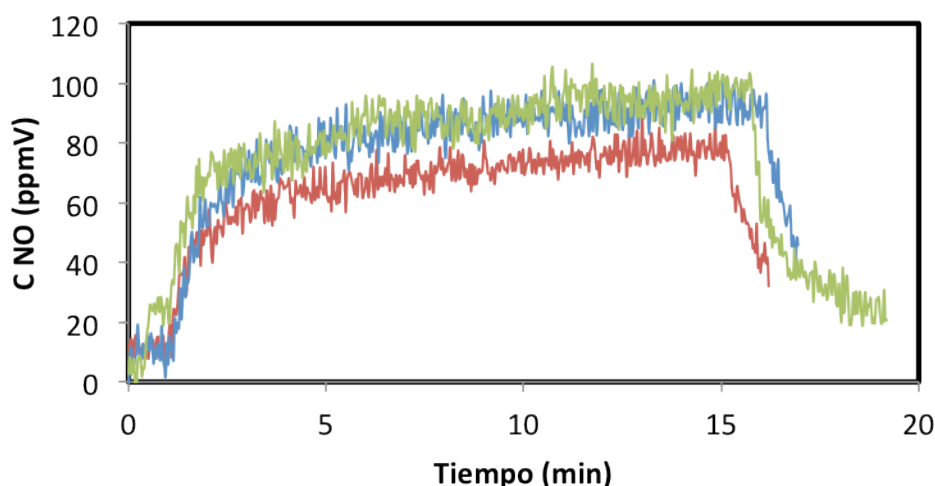


Figura 71. Oxidación de amoníaco a diferentes temperaturas (Cat. A, 2 LN/min, 500 ppmV  $\text{NH}_3$ ). Las series de datos corresponden a la señal de salida de NO a 180 (—), 250 (—) y 300 (—) °C.

Como se observa en la figura, la introducción de un escalón de concentración de amoníaco de 500 ppmV en el reactor da lugar a una señal de NO que oscila entre las 80 y 100 ppmV en función de la temperatura de operación, lo que implica que la cantidad de amoníaco oxidada en cada los experimentos es del orden del 20% de la alimentación, valor que no puede ser despreciado para los experimentos de reacción. También se concluye que la temperatura de operación influye poco en el grado de oxidación del amoníaco, especialmente entre 250 y 300°C.

En cuanto a las señales de  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , se aprecia una pequeña modificación sobre la línea base para el primero de los compuestos, mientras que el  $\text{N}_2\text{O}$  no muestra ningún cambio. En la Figura 72 se muestra la señal de intensidad medida para el caso del  $\text{NO}_2$  en las mismas condiciones de operación. La figura muestra la respuesta del sistema en intensidad de señal y no en concentración de  $\text{NO}_2$  ya que los cambios generados son muy bajos.

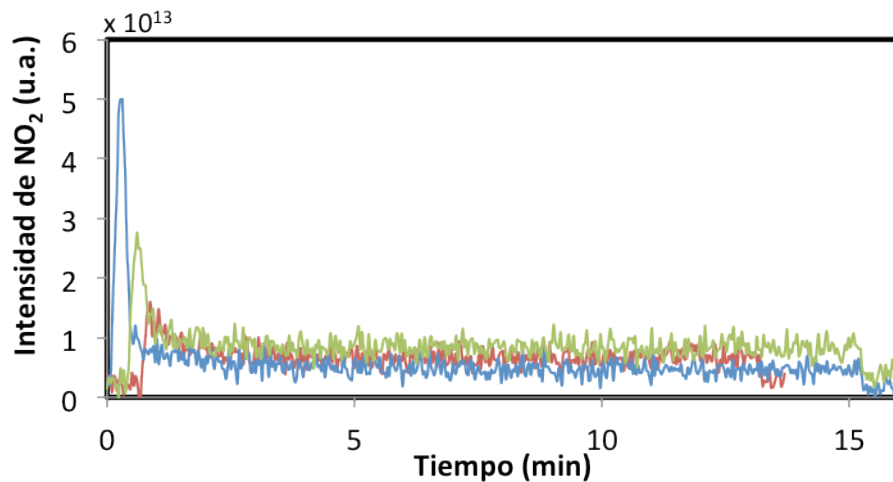


Figura 72. Señal de respuesta del sistema para el  $\text{NO}_2$  a distintas temperaturas (Cat. A, 2 LN/min, 500 ppmV  $\text{NH}_3$ ). Las series de datos se corresponden con la señal de salida del  $\text{NO}_2$  a 180 (—), 250 (—) y 300 (—) °C.

En cuanto a los ensayos realizados para las mismas condiciones de operación con un reactor en blanco (sin presencia de catalizador), los resultados muestran las mismas tendencias y los mismos valores de oxidación que en el caso de las pruebas con el reactor cargado con catalizador.

En los ensayos realizados a temperatura ambiente se ha estudiado la influencia de los gases portadores, además de la influencia de la concentración de entrada de amoníaco y el flujo de alimentación al sistema.

Se ha estudiado la influencia en la oxidación de amoníaco del oxígeno y nitrógeno haciendo experimentos con alimentación de aire de compresor (que se ha usado en los experimentos anteriores), aire sintético de cilindro, suministrado por la empresa PRAXAIR®, y nitrógeno puro. En la Figura 73 se muestra la concentración de NO de salida para los experimentos a 1 LN/min y con una concentración de entrada de amoníaco de 500 ppmV.

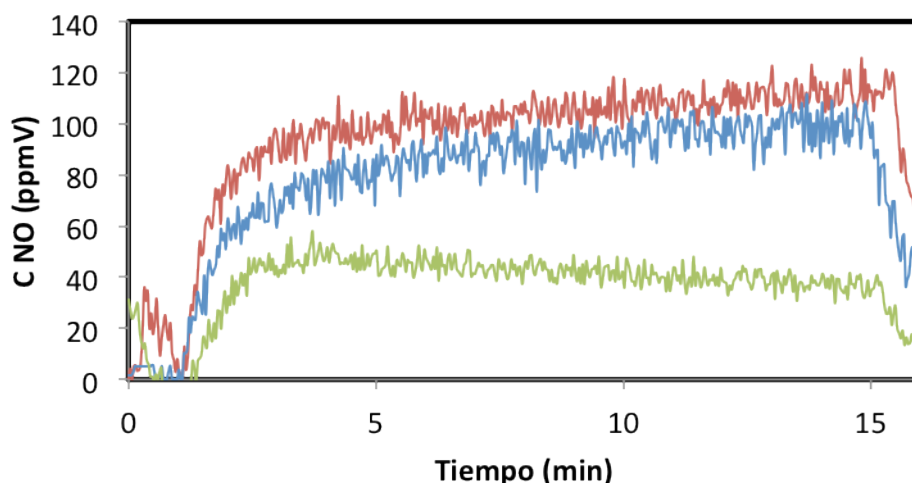


Figura 73. Oxidación de amoniaco a temperatura ambiente (Cat. A, 1 LN/min, 500 ppmV  $\text{NH}_3$ ). Las series de datos corresponden a los experimentos en los que se usa como gas portador la bala de aire (—), el compresor (—) o el nitrógeno (—).

Aparece NO en el sistema, incluso en el caso de utilizar nitrógeno puro como gas portador (línea verde en la figura anterior), que probablemente procede del gas alimentado. El experimento se repitió usando otro cilindro de mezcla amoniaco-aire recién suministrado, obteniéndose resultados similares. La señal de NO es superior para los casos de aire de compresor y aire embotellado, pero muy similar entre ellos. Se concluye que los componentes minoritarios que acompañan al oxígeno y al nitrógeno en el aire comprimido no afectan a la oxidación del amoniaco de forma relevante.

Estos experimentos indican que el amoniaco se oxida en cantidad apreciable, y que la extensión de la oxidación depende poco de la temperatura de operación, de la composición y caudal del gas portador, y del catalizador utilizado. También se observa que la mezcla amoniaco-aire utilizada contiene NO.

Del estudio de la oxidación del amoniaco se puede inferir que la corriente de amoniaco que se alimenta al reactor posee un cierto grado de impurezas en forma de NO, ya que hay un aumento de la concentración de NO en la salida al trabajar tanto a temperatura ambiente como en una corriente sin oxígeno. Además, una pequeña porción del amoniaco parece que se oxida a NO en presencia de oxígeno, aunque la cantidad no ha podido ser separada de la cantidad que se debe a las impurezas de la propia bala de  $\text{NH}_3$ . Al ser un valor prácticamente constante, según sea la concentración de alimentación de amoniaco, se ha decidido modelizar el sistema descontando de los valores de la concentración de amoniaco a la entrada la fracción que se descompone, modificando los valores de la relación

$\text{NH}_3/\text{NO}$  en la alimentación. Al realizar este ajuste no es necesario introducir una nueva ecuación cinética en el sistema que regule el grado de oxidación del  $\text{NH}_3$ .

#### 4.2.3.5. Relación $\text{NH}_3/\text{NO}$

La proporción de los reactivos que se introducen al reactor es un parámetro que ha sido estudiado con el fin de optimizar el aporte de amoníaco al sistema para conseguir el máximo rendimiento posible. La reacción estándar-SCR de amoníaco con el monóxido de nitrógeno tiene una estequiometría 1:1, por lo que una relación entre ambos reactivos de 1 en principio sería la más adecuada y la que proporcionaría la mayor conversión, pero teniendo en cuenta que hay diversas variables que afectan a las reacciones secundarias, es necesario estudiar en detalle el efecto de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$ .

El valor de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  en los primeros experimentos realizados se calculaba como la correspondiente a la entrada de los reactivos al sistema, pero tras el estudio de oxidación de amoníaco, ya que se han detectado la presencia de impurezas en la bala de  $\text{NH}_3$ , además de que pequeña fracción de  $\text{NH}_3$  que se oxida, se recalcularon las relaciones de entrada de los reactivos, siendo esta nueva relación ajustada la que se expone en todos los estudios realizados a partir de este punto.

Los experimentos realizados consisten en introducir un escalón de concentración conocida de  $\text{NO}$  en el sistema, aportando de manera escalonada concentraciones crecientes de  $\text{NH}_3$ . Los valores de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  que se obtienen en cada una de esas etapas varía entre 0.3 a 1.2. Una vez estabilizada la señal del  $\text{NO}$  en cada uno de los escalones se calcula la conversión y se vuelve a aumentar la concentración de entrada de  $\text{NH}_3$ , manteniendo el flujo total de alimentación constante. Los valores de las relaciones  $\text{NH}_3/\text{NO}$  utilizados, así como el resto de los valores de las variables de operación se muestran en la Tabla XXII.

Tabla XXII: Condiciones de operación en el estudio de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$

	Gases analizados: $\text{NO}$ , $\text{NH}_3$				
	250		300		
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	250		300		
Relación $\text{NH}_3/\text{NO}$	0	0.3	0.6	0.8	1.2
Flujo total (LN/min)	1		2		

La concentración de NO en todo momento es de 500 ppmV. En la Figura 74 se representan los resultados de uno de los experimentos llevados a cabo, concretamente el realizado con un flujo de 2 LN/min para el catalizador B a 250°C.

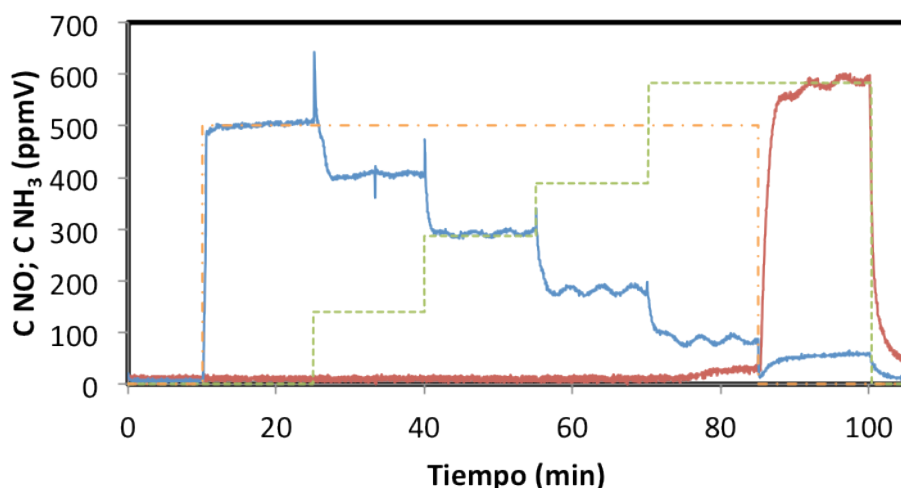


Figura 74. Reacción con el Cat. B a distintas relaciones  $\text{NH}_3/\text{NO}$  (2 LN/min y 250°C). Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  (—) y del NO (—), mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de los reactivos al sistema,  $\text{NH}_3$  (---) y NO (---).

Como se observa en la figura anterior, la concentración de NO a la salida va disminuyendo al aumentar la concentración de amoníaco a la entrada. Entre el minuto 85 y el 100 se alimenta amoníaco sin introducir NO. La cantidad de NO que se forma se utiliza para realizar las compensaciones pertinentes con respecto a la oxidación del  $\text{NH}_3$ , comentadas en el apartado 4.2.3.4 y calcular las conversiones de NO. En la Tabla XXIII se exponen las conversiones de NO en función de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  para cada uno de los experimentos realizados.

Tabla XXIII: Conversión del NO en función de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  para todos los experimentos

Temperatura	Catalizador A				Catalizador B			
	250°C		300°C		250°C		300°C	
Flujo (LN/min)	1	2	1	2	1	2	1	2
Relación $\text{NH}_3/\text{NO}$	$x_{\text{NO}}$							
0.3	0.17	0.14	0.18	0.18	0.20	0.18	0.20	0.16
0.6	0.42	0.38	0.42	0.42	0.41	0.39	0.42	0.40
0.8	0.63	0.60	0.67	0.66	0.65	0.61	0.65	0.61
1.2	0.87	0.81	0.92	0.90	0.85	0.82	0.87	0.83

Se observa que al aumentar el valor de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  la conversión del NO se incrementa. Para los valores cercanos a la relación 1 las conversiones se encuentran en torno al 75-80% en función de las condiciones de operación. Las relaciones superiores muestran conversiones de hasta el 90% del NO alimentado, aunque no se observa amoníaco en la salida. Esto se debe a la reacción de oxidación del amoníaco con aire, que se ha comentado, y a que parte del amoníaco queda retenido en la superficie del catalizador y no participa en la reacción a la temperatura de operación.

Se han llevado a cabo experimentos complementarios en los que se fija la relación entre ambos reactivos en 1, compensando previamente los cambios en la concentración de  $\text{NH}_3$  derivados de la oxidación a NO. Como muestra de los resultados de estos experimentos se adjunta la Figura 75, en la que se utiliza el catalizador A para llevar a cabo la reacción a 2 LN/min y 250°C.

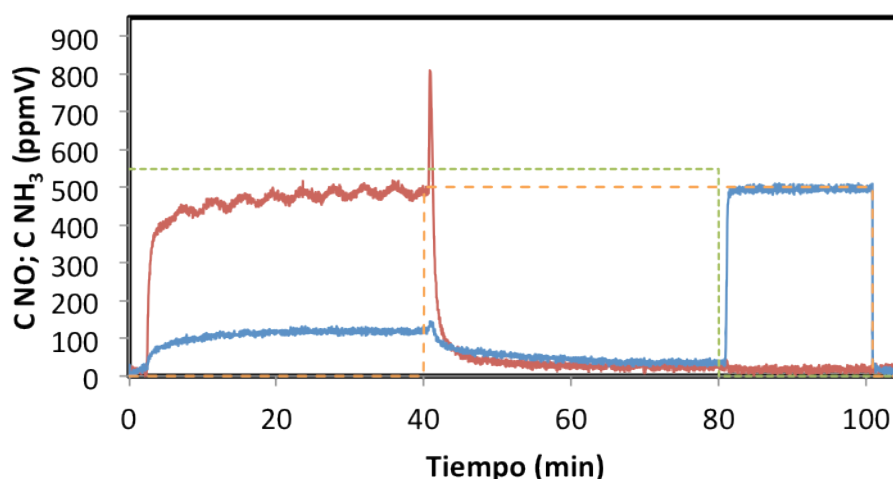


Figura 75. Reacción con la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  igual a uno (Cat. A, 2 LN/min y 250°C). Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  (—) y del NO (—), mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de los reactivos al sistema,  $\text{NH}_3$  (---) y NO (---).

Al añadir  $\text{NH}_3$  al sistema, la señal de NO también aumenta debido a la oxidación de una pequeña porción del amoníaco y a las impurezas presentes en la bala de  $\text{NH}_3$ . A partir del minuto 40 se añade una cantidad de NO tal que la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$ , teniendo en cuenta el  $\text{NH}_3$  que se ha transformado, es uno. En ese momento se observa la bajada de concentración, tanto para el  $\text{NH}_3$  como para el NO. La conversión de NO medida tras alcanzar el estado estacionario para este caso se sitúa en torno al 90%.

Uniando los valores de conversión que se han mostrado en la Tabla XXIII, junto con los extraídos de los experimentos realizados con una relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$

igual a uno, en la Figura 76 aparecen las conversiones para cada uno de los catalizadores en los casos analizados.

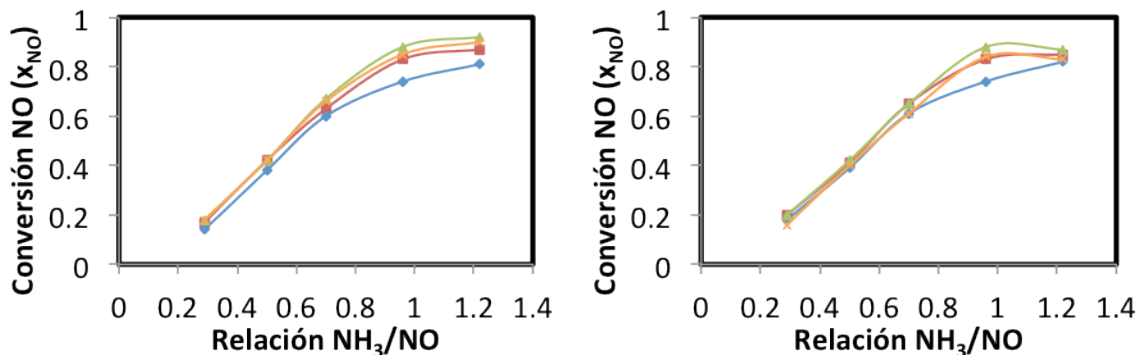


Figura 76. Relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  vs. Conversión de NO para ambos catalizadores (Cat. A a la izda. y Cat. B a la dcha.). Las series de datos corresponden a 1 LN/min y 250°C (—), 2 LN/min y 250°C (—), 1 LN/min y 300°C (—) y 2 LN/min y 300°C (—).

El comportamiento de ambos catalizadores es muy similar en los casos estudiados. Las conversiones aumentan al aumentar la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$ , alcanzando un valor cercano al máximo, en torno a la unidad. Cuando se trabaja con concentraciones relativas de amoníaco superiores a la unidad, la conversión se mantiene prácticamente constante. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por otros autores (Sing y col., 2008; [n.118]).

Se han utilizado los valores de los parámetros obtenidos en los ajustes cinéticos de la adsorción, desorción y reducción, introduciéndolos en el modelo de reacción propuesto, con el fin de evaluar si el conjunto de parámetros arroja resultados similares a los obtenidos en los experimentos en cuanto a conversión final de NO y a los perfiles de concentración a la salida. En las simulaciones realizadas se ha contemplado la modificación de la concentración de entrada de amoníaco al sistema en función de los resultados obtenidos en el apartado de oxidación del amoníaco (4.2.3.4).

Los casos probados han mostrado que el conjunto de parámetros obtenidos propone soluciones muy parecidas a las obtenidas en los experimentos, manteniendo los valores de conversión de NO en torno a los valores experimentales.



### 4.3. Validación del modelo dinámico en un reactor de lecho fijo isoterma

Tras conocer los valores de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción del monóxido de nitrógeno y establecer la influencia de las variables de operación sobre el proceso, se llevan a cabo experimentos en los que se utiliza un reactor de lecho fijo a escala piloto. Las pruebas realizadas en este dispositivo se dirigen principalmente a la optimización de parámetros que han de introducirse en el modelo matemático.

#### 4.3.1. Puesta a punto. Ensayos previos

El reactor de lecho fijo a escala de planta piloto usado en esta parte del proyecto es el dispositivo descrito en el apartado 3.2.2 y que consiste en un tubo de acero al que se le acopla un horno cerámico tubular para conseguir alcanzar una operación isoterma.

El reactor se carga desde la parte superior, primero con un lecho de bolas de vidrio, y después con el catalizador monolítico. El sistema de control de temperatura del horno está dividido en dos secciones, cada una de ellas con un termopar para controlar la temperatura en esa sección. La parte inferior del horno se encarga de precalentar la alimentación para que alcance la temperatura de operación. La resistencia que calienta esa sección está rodeando al reactor a la altura del lecho inerte de bolas de vidrio. El termopar de control se coloca en el punto medio del reactor, por encima de la posición de la resistencia y en contacto con la superficie metálica del reactor. En cuanto a la parte superior, su función es la de mantener la alimentación y el monolito del reactor a la temperatura de operación. La resistencia se encuentra a la altura del lecho catalítico mientras que el termopar de control de temperatura se encuentra en el punto medio de la resistencia, en contacto con la pared del reactor. Las medidas de temperatura en el interior del reactor se realizan por medio de dos termopares que se sitúan en el centro de la superficie del lecho monolítico, uno en su parte inferior y el otro en la superior.

Para comprobar la isoterma del sistema se han llevado a cabo pruebas de control de temperatura del horno, fijando los valores para cada una de las dos secciones que lo componen y monitorizando las temperaturas en el interior del reactor para un flujo de alimentación determinado. Se pretende obtener el mismo valor de temperatura a lo largo de todo el lecho catalítico. Se ha comprobado que

para conseguir esto, los valores de consigna de los dos controladores de temperatura han de ajustarse adecuadamente para cada flujo de alimentación. En los anexos (8.2.2) se muestran estas pruebas de manera más detallada.

#### 4.3.2. Experimentos de adsorción y reacción

El siguiente paso en el estudio de la reacción SCR en la unidad experimental de lecho fijo a escala de planta piloto, es realizar pruebas de adsorción de amoníaco y de reacción con NO para los flujos de alimentación propuestos.

Al cargar el catalizador en este reactor en forma de monolito se hacen patentes los efectos difusionales, que antes habían sido despreciados por el hecho de trabajar con catalizador molido a un tamaño suficientemente pequeño.

Debido a que todos los resultados obtenidos en el reactor a escala de laboratorio fueron muy similares para los dos catalizadores, tanto en los estudios de caracterización como en los de reacción y de influencia de las variables de operación, se ha decidido utilizar únicamente el catalizador A en todos los estudios posteriores.

El mecanizado de los catalizadores para obtener un cilindro del diámetro adecuado para introducirlo en el reactor es un proceso muy delicado al ser la estructura de cordierita muy frágil. Los bloques monolíticos poseen distintos tamaños, siendo el catalizador A suministrado en cubos de 15 cm de lado, y el catalizador B en cubos de 25 cm de lado. Debido al tamaño de las secciones en las que se divide el horno, es necesario realizar un corte adicional en el monolito del catalizador B para reducir su longitud y ajustarlo al tamaño de la sección, lo que provocó en todos los casos roturas parciales de la estructura. Por ello, se utilizó el catalizador A en el resto de estudios.

En la Figura 77 se muestra una fotografía con dos módulos de los catalizadores y con los cilindros, resultantes su mecanización, que se introducen en el reactor. Se aprecia claramente la diferencia en el tamaño de los módulos.

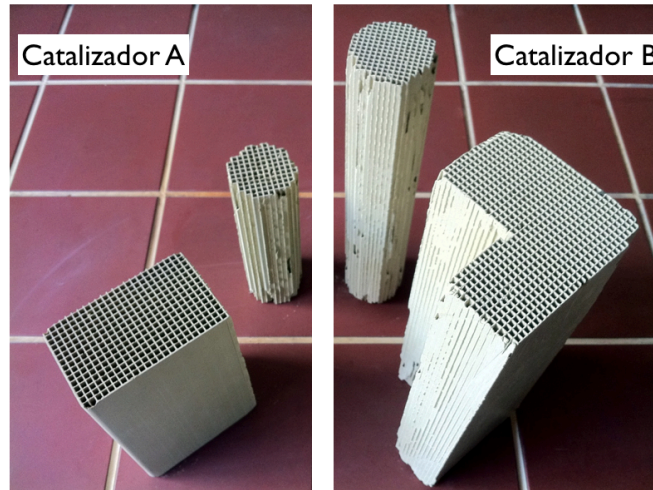


Figura 77. Fotografía de los monolitos antes y después de la mecanización de los mismos.

Las primeras pruebas realizadas en el reactor isoterma a escala de planta piloto son las de medida del tiempo muerto del dispositivo experimental. De manera análoga a lo realizado en el reactor a escala de laboratorio se llevaron a cabo ensayos en los que se introduce una perturbación de concentración conocida en el reactor y se evalúa la respuesta del sistema. Estos experimentos se llevan a cabo con un reactor en el que se introduce un trazador inerte, de tal modo que la configuración del sistema es la misma que para los ensayos de reacción. Se han probado varios flujos de alimentación (anexos 8.2.2) y el tiempo muerto medio del sistema es de **1 minuto aproximadamente**. Este tiempo muerto del sistema se sustrae de las señales de respuesta en los experimentos.

Los primeros experimentos SCR que se han planteado se corresponden con pruebas de adsorción de amoníaco. Estos experimentos de adsorción se utilizan para ajustar los valores de los parámetros difusionales, comprobando asimismo la capacidad del catalizador predicha por el modelo para la masa de monolito introducida, al comparar los resultados con las simulaciones.

En la Tabla XXIV se muestran las condiciones de operación que se han estudiado.

Tabla XXIV: Condiciones de operación para la adsorción de amoníaco en el reactor isoterma

	Gases analizados: NO, NH <sub>3</sub>			
Flujo total de alimentación (LN/min)	8	10	12	14
Temperatura de operación (°C)	180	240	340	

Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 78, que se corresponde con la señal de respuesta de amoniaco en los procesos de adsorción y desorción para un flujo total de alimentación de 12 LN/min y una temperatura de operación de 240°C.

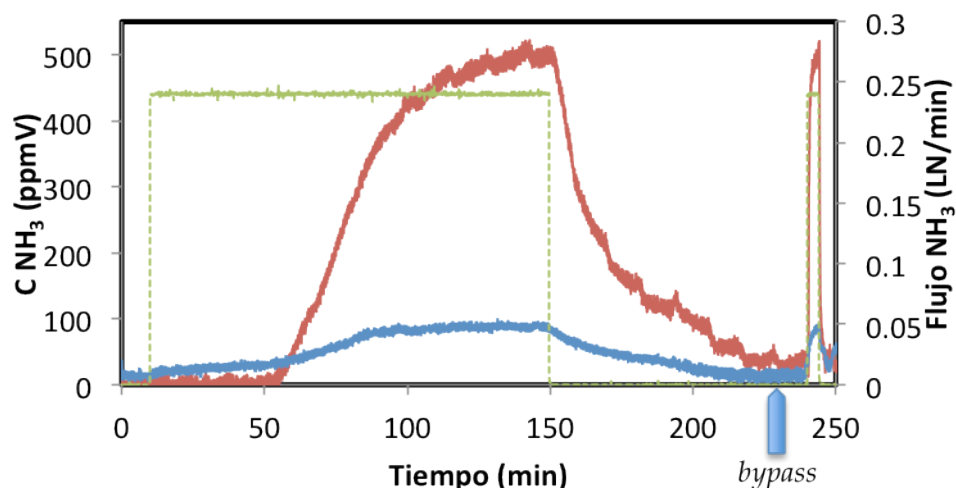


Figura 78. Ejemplo de experimento de adsorción en el lecho fijo isoterma a escala piloto. Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  (—) y del NO (—), mientras que la línea punteada se corresponde con la entrada de  $\text{NH}_3$  al sistema (---).

Se observa como en este dispositivo experimental vuelve a haber un incremento en la concentración de NO a la salida en el momento en el que se introduce el  $\text{NH}_3$ , aún cuando no se ha añadido ninguna corriente de NO, lo que indica la oxidación de  $\text{NH}_3$ . Como se ha encontrado una oxidación parcial del amoniaco introducido durante la etapa de adsorción, se comprobó si un cambio en la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  afecta a la conversión de NO. Para ello se han realizando experimentos alimentando el reactor con amoniaco y NO con tres relaciones  $\text{NH}_3/\text{NO}$  (0.8, 1.0 y 1.2) para tres temperaturas y tres flujos totales de alimentación (Tabla XXV). Las condiciones de operación probadas en este estudio son las mismas que más adelante se utilizan para los experimentos de reducción. En la Figura 79 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos para una temperatura de 250°C y flujo total de alimentación 12 LN/min.

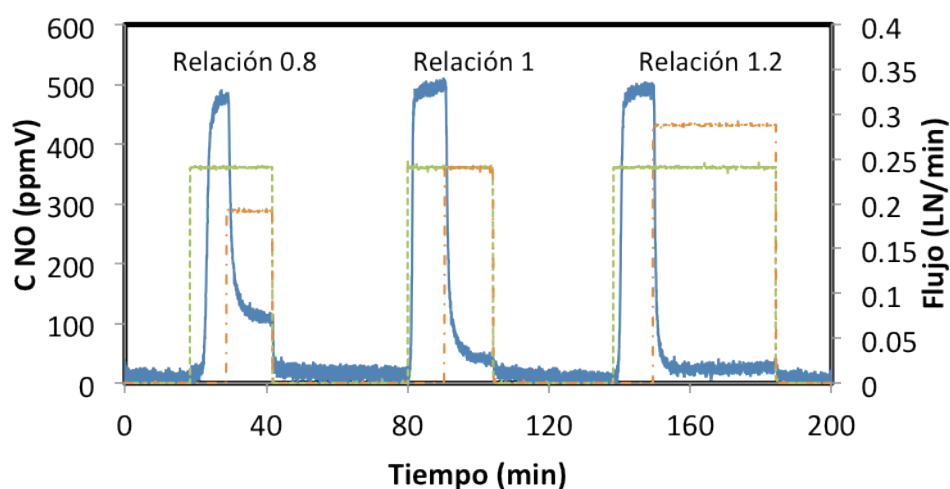


Figura 79. Evolución de la señal de NO en función de la relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  (12 LN/min y  $250^\circ\text{C}$ ). La línea sólida corresponde a la señal de salida del NO (—), mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de los reactivos al sistema, NO (---) y  $\text{NH}_3$  (- - -).

La diferencia que se observa en la conversión de NO para las relaciones de 1 y 1.2 es mínima. En ambos casos la conversión se encuentra por encima del 90%. El aporte en exceso de  $\text{NH}_3$  al sistema no implica una mejora en la conversión final de NO, al igual que ocurría en el reactor a escala de laboratorio. Las relaciones  $\text{NH}_3/\text{NO}$  ya se encuentran compensadas para eliminar el efecto de las impurezas y la oxidación de amoníaco. De nuevo se opta por trabajar a una relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  igual a la unidad, minimizando el consumo de los reactivos en los experimentos posteriores, lo que disminuye los costes de operación.

A continuación se han realizado experimentos con relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  igual a 1 y tres flujos y tres temperaturas distintas, como se indica en la Tabla XXV.

Tabla XXV: Condiciones de operación para la reacción en el lecho fijo isoterma ( $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ )

Flujo de alimentación (LN/min)	Gases analizados: NO, $\text{NH}_3$		
	8	10	12
Temperatura de operación ( $^\circ\text{C}$ )	180	240	300

Para cada una de las combinaciones de temperatura y flujo de alimentación se miden las tres respuestas del sistema siguientes. En primer lugar, se sigue la respuesta del sistema al añadir los dos reactivos al mismo tiempo., partiendo de un lecho libre de amoníaco. En segundo lugar, se introduce sólo el monóxido de nitrógeno y, una vez que la concentración de salida es igual a la de entrada, se

añade el amoniaco. Por último, se pre-satura parcialmente el catalizador con amoniaco antes de añadir el monóxido de nitrógeno.

A continuación se presentan los resultados que corresponden a las pruebas en las que se añaden ambos reactivos de manera simultánea para 300°C (Figura 80) y en los que se añade primero el monóxido de nitrógeno y, una vez que la señal de salida de NO es igual a la de entrada, se añade el amoniaco para un flujo constante de alimentación de 10 LN/min (Figura 81).

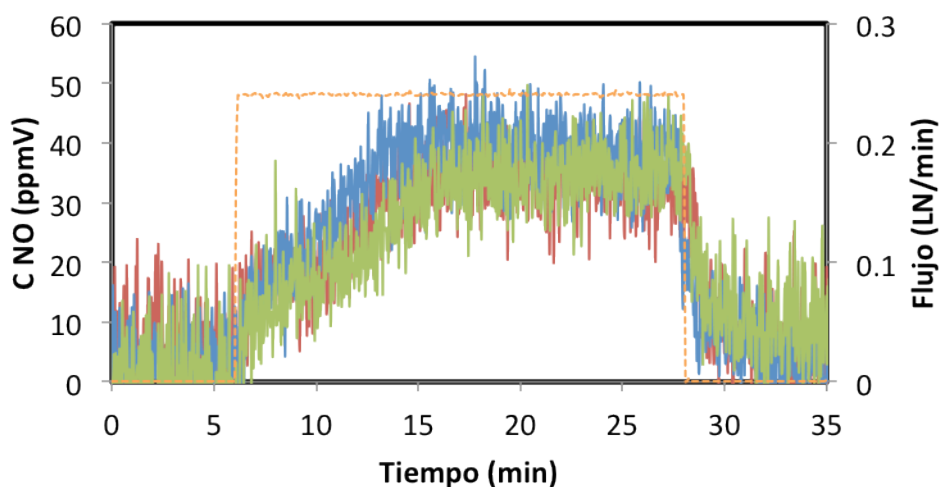


Figura 80. Respuesta del reactor de lecho fijo monolítico isoterma a 300°C (ambos reactivos se alimentan a la vez). Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del NO para los flujos de 8 (—), 10 (—) y 12 (—) LN/min, mientras que la línea punteada se corresponde con la señal de entrada del NO (---).

Las diferencias encontradas en los distintos experimentos para una temperatura constante son muy pequeñas, como se observa en la Figura 80. Al añadir simultáneamente ambos reactivos la conversión de NO supera en todos los casos el 90% y la señal de  $\text{NH}_3$  a la salida del sistema es inapreciable.

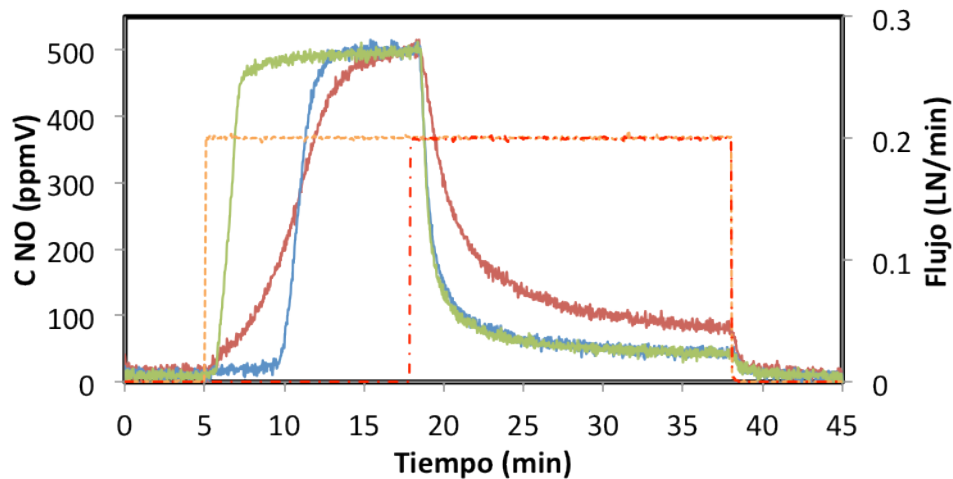


Figura 81. Respuesta del reactor de lecho fijo monolítico isoterma a 10 LN/min (primero se alimenta NO y, una vez igualadas las concentraciones de entrada y salida, se añade el  $\text{NH}_3$ ). Las líneas continuas corresponden a las señales de salida del NO a 180 (—), 250 (—) y 300 (—) °C, mientras que las líneas punteadas se corresponden con la entrada de los reactivos al sistema,  $\text{NH}_3$  (---) y NO (---).

En los experimentos a flujo constante, la temperatura de operación influye sobre la conversión final de NO, habiendo una diferencia entre los experimentos realizados a temperaturas menores de 200°C, en los que la conversión no supera el 80%, y los que se llevan a cabo por encima de esa temperatura, con conversiones de alrededor del 90%.

Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos para el reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. Tal y como se comentó en la Figura 64 (pág. 112), la operación SCR no ofrece conversiones de NO elevadas para temperaturas inferiores a los 200°C, presentando un mejor comportamiento para los experimentos llevados a cabo a temperaturas superiores a 200°C. De hecho, las diferencias en la conversión de NO para temperaturas por encima de los 220°C son muy pequeñas, al igual que lo que se ha comprobado en el reactor de lecho fijo a escala de planta piloto. Los estudios realizados en esta tesis doctoral comprenden pruebas realizadas con valores de temperatura hasta los 350°C.

#### 4.3.3. Ajustes de los parámetros del modelo

Los resultados de los experimentos en la unidad de lecho fijo isoterma a escala de planta piloto se han analizado para optimizar los valores de las propiedades físicas del monolito (espesor de la capa de *washcoating*, porosidad del lecho, tortuosidad y porosidad interna), de modo que el modelo proporcione el mejor ajuste a los resultados experimentales. Los valores iniciales de las propiedades físicas utilizados en estos ajustes se han obtenido a partir de los

experimentos de caracterización de los catalizadores (apartado 3.1.2), así como de los valores estándar referenciados para este tipo de catalizadores (Froment y Bischoff, 1979; [n.44]). El ajuste de los parámetros se realiza mediante simulaciones, que incluyen los experimentos de adsorción de amoníaco y los experimentos de reacción. Se hace simulaciones cambiando los valores de los parámetros que se quieren ajustar, y se comparan las simulaciones resultantes con los resultados experimentales, seleccionándose los valores de los parámetros que proporcionan mejor ajuste.

El ajuste de los parámetros se realiza mediante simulaciones, que incluyen tanto los experimentos de adsorción de amoníaco como los experimentos de reacción. En estas simulaciones se ha utilizado los parámetros cinéticos intrínsecos determinados en la sección 4.2. El procedimiento seguido es el siguiente: primero se llevan a cabo simulaciones cambiando los valores de los parámetros que se desea ajustar, y luego se compara el resultado de las simulaciones con los experimentos correspondientes para seleccionar el valor de los parámetros que proporcionan un mejor ajuste.

El espesor de la capa de *washcoating* inicial se toma como la media entre los valores para los canales de monolito medidos con las microfotografías tomadas con el estereomicroscopio (Figura 32, pág. 56). El valor medido es de  $1.2 \cdot 10^{-4}$  m.

Respecto de la porosidad del lecho (relación entre la superficie que ocupa el monolito con respecto al área total de la sección transversal del tubo del reactor), en la Figura 82 se observa que pequeñas variaciones en la porosidad del lecho producen variaciones en la curva de saturación de amoníaco para los experimentos de adsorción. La porosidad del lecho afecta al proceso de adsorción de manera significativa, ya que cuanto mayor es la fracción de la superficie que ocupa el catalizador, más centros activos hay en el reactor. En la Figura 82, cada línea azul corresponde a una simulación con un valor diferente de la porosidad del lecho, mientras que la línea granate corresponde al resultado experimental para esas condiciones de (en este caso la alimentación total 12 LN/min y la temperatura de operación 240°C).



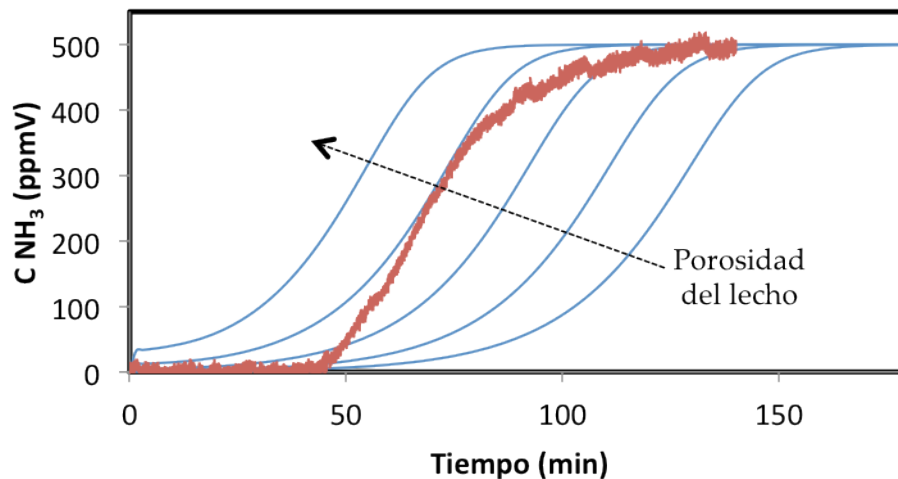


Figura 82. Efecto de la porosidad del lecho en el proceso de adsorción de amoníaco. Las líneas azules (—) corresponden a simulaciones, mientras que la línea granate (—) es el experimento (12 LN/min, 240°C, entrada de  $\text{NH}_3$  de 500 ppmV). La porosidad varía entre 0.75 y 0.95.

Otro de los parámetros que se han ajustado es la tortuosidad de la estructura porosa del recubrimiento (*washcoating*). En la Figura 83 se muestran las simulaciones y el resultado experimental para un flujo total de 8 LN/min y una temperatura de operación de 240°C.

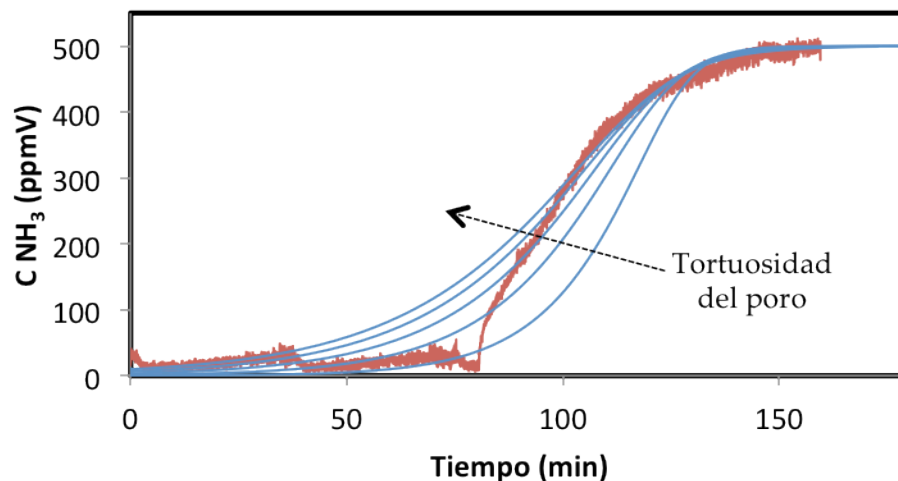


Figura 83. Efecto de la tortuosidad del lecho en el proceso de adsorción de amoníaco. Las líneas azules (—) corresponden a simulaciones, mientras que la línea granate (—) es el experimento (8 LN/min, 240°C, entrada de  $\text{NH}_3$  de 500 ppmV). La tortuosidad varía entre 2 y 5

La tortuosidad afecta a la pendiente de la curva de saturación, ya que cuanto más compleja sea la estructura interna del entramado de poros mayor será el tiempo necesario para que las moléculas alcancen los centros activos.

Los resultados obtenidos para variaciones de la porosidad interna del catalizador respecto del valor obtenido por fisisorción de nitrógeno y contrastado

con la bibliografía (Ingham y Pop, 2002; [n.59]) se muestran en la Figura 84 se (flujo de alimentación total 10 LN/min y 180°C).

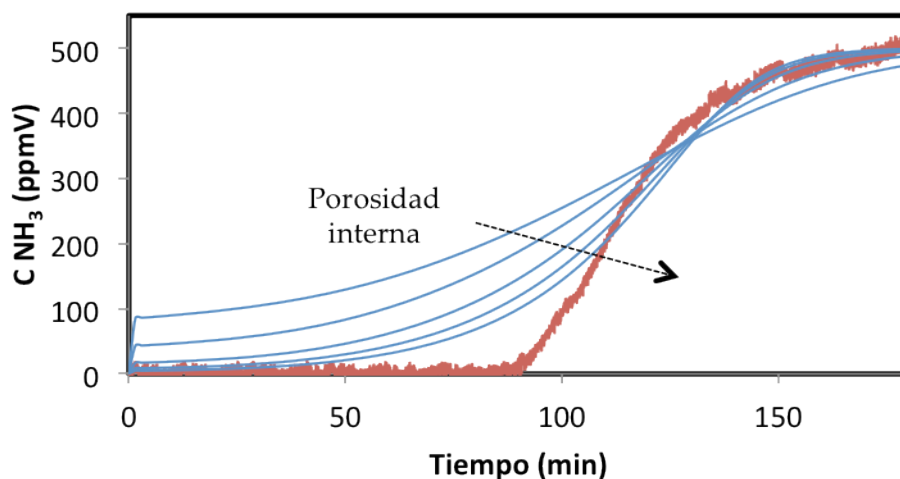


Figura 84. Efecto de la porosidad interna del catalizador en el proceso de adsorción de amoníaco. Las líneas azules (—) corresponden a simulaciones, mientras que la línea granate (—) es el experimento (10 LN/min, 180°C, entrada de  $NH_3$  de 500 ppmV). La porosidad varía entre 0.4 y 1.

Al aumentar la porosidad interna de catalizador, el amoníaco puede acceder de manera más fácil a los centros activos, haciendo que la pendiente de la curva de saturación sea más grande. En la Figura 84 se observa cómo las simulaciones no llegan a ajustarse totalmente a los resultados experimentales. Esto se debe a que, para el caso mostrado, los intervalos de variación que se han propuesto para las variaciones de la porosidad interna han llegado al máximo. Si se superaran estos valores se podría obtener un mejor ajuste de la señal, pero se perdería el significado físico.

El valor del espesor de la capa de *washcoating* se obtiene al medir los espesores en un canal de monolito por medio de las fotografías realizadas con el estereomicroscopio. Ligeras variaciones en el espesor de esa capa afectan a la cantidad de centros activos presentes en el monolito. Un ejemplo del efecto que produce sobre las simulaciones se observa en la Figura 85, en la que se comparan los valores de las simulaciones con el experimento de adsorción de amoníaco a 14 LN/min y 180°C.

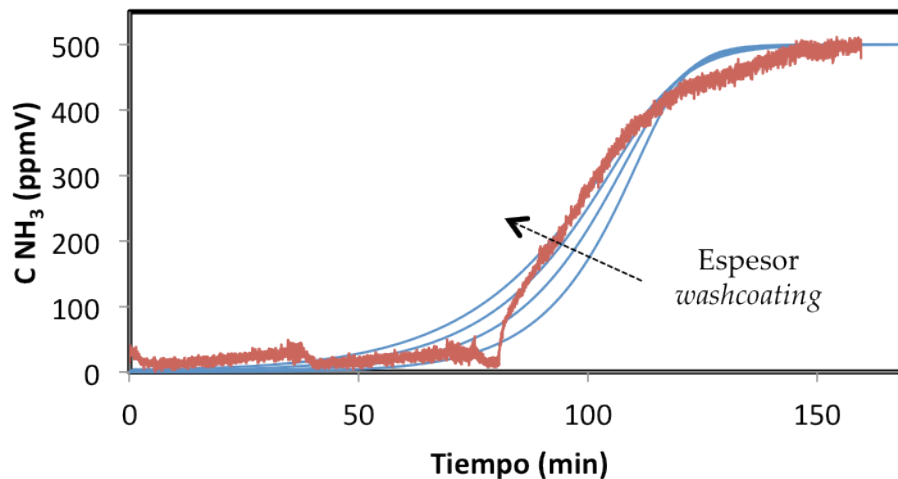


Figura 85. Efecto del espesor de la capa de *washcoating* en la adsorción de amoníaco. Las líneas azules (—) corresponden a simulaciones, mientras que la línea granate (—) es el experimento (14 LN/min, 180°C, entrada de NH<sub>3</sub> de 500 ppmV). El espesor varía entre 0.8 y 1.4 x10<sup>-4</sup> m.

A medida que el espesor de la capa de *washcoating* crece, la cantidad de centros activos en el catalizador también aumenta. En la figura anterior se observa cómo la respuesta del sistema no es la esperada. Esto es debido a que, aunque hay mayor cantidad de centros activos, el acceso a los mismos se ve afectado por los demás parámetros evaluados, como es el caso de la porosidad interna, aumentando la resistencia difusional interna.

También se ha evaluado la influencia de los parámetros mencionados en el proceso de reacción, tanto para el caso en el que se añaden ambos reactivos al mismo tiempo como en los casos en los que se alimentan de manera secuencial.

En la Figura 86 se muestra la respuesta del sistema en la reacción con amoníaco tras una inyección de NO a 300°C y con un flujo total de alimentación de 10 LN/min, en función de la porosidad interna, mientras que en la Figura 87 se comparan los valores del espesor de la capa de *washcoating* para las mismas condiciones de operación.

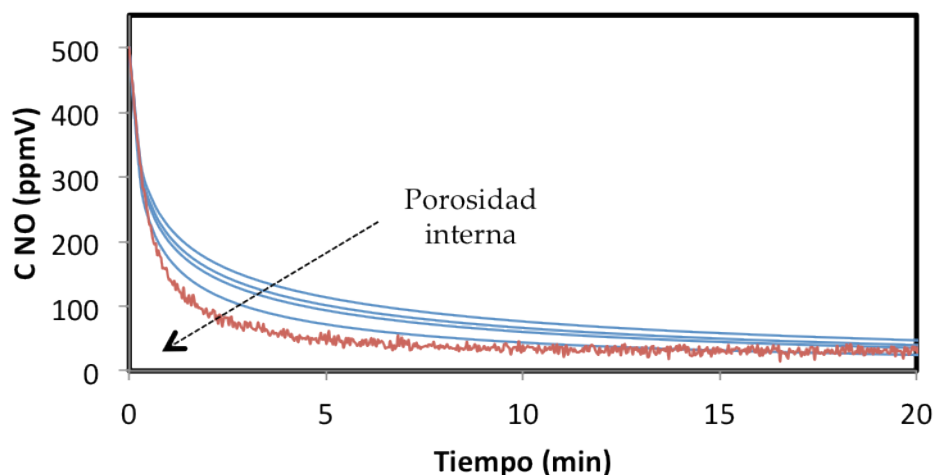


Figura 86. Efecto de la porosidad interna en la reacción con  $\text{NH}_3$  tras una inyección de NO. Las líneas azules (—) corresponden a simulaciones, mientras que la línea granate (—) es el experimento (10 LN/min,  $300^\circ\text{C}$ , entrada de  $\text{NH}_3$  de 500 ppmV y relación  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ ).

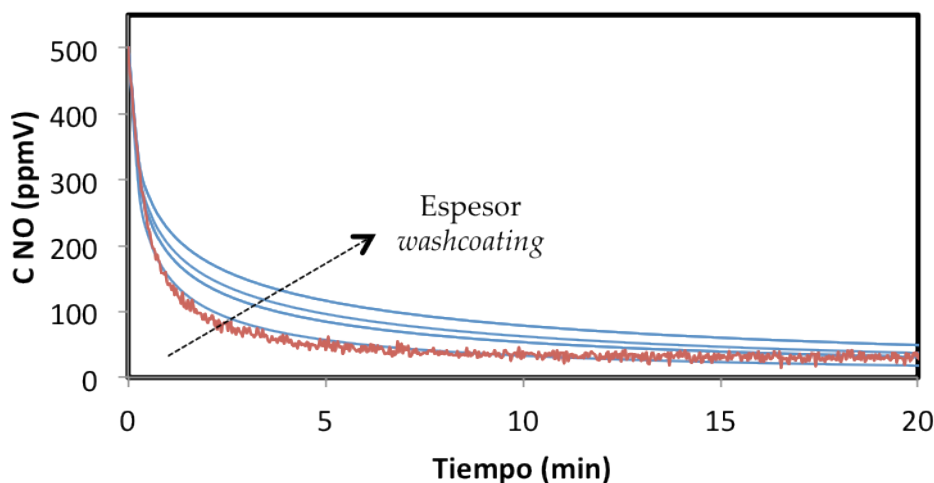


Figura 87. Efecto del espesor del *washcoating* en la reacción con  $\text{NH}_3$  tras una inyección de NO. Las líneas azules (—) corresponden a simulaciones, mientras que la línea granate (—) es el experimento (10 LN/min,  $300^\circ\text{C}$ , entrada de  $\text{NH}_3$  de 500 ppmV y relación  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ ).

En ambas gráficas se observa que el aumento en el valor del parámetro estudiado provoca un aumento en la velocidad de reacción, consumiéndose de manera más rápida el NO y acercando la respuesta de las simulaciones a los resultados experimentales.

Una vez analizados los resultados de las simulaciones para los parámetros en las distintas condiciones de operación, se han seleccionado los valores de los parámetros que proporcionan los mejores ajustes, que se recogen en la Tabla XXVI, y que se utilizarán en las simulaciones de flujo inverso.

Tabla XXVI: Valores optimizados de los parámetros

Parámetro	Valor
Porosidad del lecho	0.88
Esesor del <i>washcoating</i> (m)	$1.23 \cdot 10^{-4}$
Tortuosidad	3.22
Porosidad interna	0.45

En todos los casos se han rechazado opciones en las que el significado físico de los parámetros se había perdido o los valores que diferían de manera apreciable con los medidos sobre el propio monolito.

#### 4.4. Ensayos de reacción en un reactor de flujo inverso isoterma

Los trabajos con reactores de flujo inverso a escala de planta piloto o industrial no abundan en la literatura, pudiéndose encontrar información sobre el diseño y operación de estos sistemas en estudios como (Nieken y col., 1994; [n.93], Nijdam y Vandergeld, 1997; [n.95], Ben-Tullilah y col., 2003; [n.12], Matros y col., 1993; [n.88]). Se han estudiado distintos tipos de reacción, con distintos catalizadores y con tamaños de reactor desde los 30 cm de longitud hasta valores de más de un metro. Los resultados y discusiones remarcan este tipo de reactores como opciones a tener en cuenta en determinados sistemas.

En este capítulo se detallan los experimentos realizados en la unidad de flujo inverso isoterma, comparando la eficacia del dispositivo con la del reactor de lecho fijo y evaluando el rendimiento de las dos configuraciones de alimentación de amoniaco propuestas.

##### 4.4.1. Control de la temperatura en la unidad de flujo inverso

Al igual que con el reactor de lecho fijo a escala de planta piloto, para operar en régimen isoterma las temperaturas de control de los hornos han tenido que ser optimizadas. Se ha observado que es necesario mantener constante la diferencia entre la temperatura de control de la secciones superior e inferior de cada unidad. Las pruebas llevadas a cabo y los valores de las temperaturas de control obtenidas

en función del flujo de alimentación estudiado se encuentran detalladas en los anexos (8.2.3)

#### 4.4.2. Estudios de reacción

Se han realizado una serie de experimentos en los que se evalúa el funcionamiento del dispositivo experimental con diversas configuraciones y condiciones de operación.

En primer lugar, se ha determinado el tiempo muerto del sistema. En este caso se ha introducido un escalón de NO y se ha medido el tiempo que transcurre hasta que la señal de NO es detectada por el espectrómetro de masas. Los detalles se incluye en los anexos (8.2.3).

En segundo lugar, se han realizado experimentos para las condiciones que se indican en la Tabla XXVII. De entre todas las combinaciones posibles se ha desechado aquellas para las que no se consigue comportamiento isotérmico.

Tabla XXVII: Condiciones de operación para la reacción en el RFR isoterma ( $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ )

	Gases analizados: NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>		
Flujo de alimentación (LN/min)	5	10	15
Configuración de la entrada de NH <sub>3</sub>	Cocorriente	Alimentación central	
Tiempo de conmutación (s)	50	100	300
Temperatura de operación (°C)	200		300

El propósito de estos ensayos de reacción es evaluar la eficacia del sistema y comparar dos formas de alimentar amoniaco al sistema: mezclado con el NO, o por separado en el punto medio del equipo (entre las dos secciones que lo componen), que denominaremos *alimentación central*. La alimentación central ha sido estudiada por medio de simulación (Snyder y Subramaniam, 1998; [n.121]). Los resultados más relevantes muestran una mejora en la cantidad de amoniaco retenida en el lecho al inyectar el amoniaco en medio del reactor. Asimismo, el sistema se muestra más flexible ante las posibles fluctuaciones en la concentración de NO en la alimentación.

#### 4.4.2.1. Selección de la configuración óptima de la alimentación de $\text{NH}_3$

Los experimentos enfocados al estudio de la reacción SCR en el dispositivo de flujo inverso isoterma se han dividido en función de la configuración de la alimentación del amoníaco al sistema, ya sea de manera conjunta junto con el monóxido de nitrógeno (*cocorriente*) o por separado entre las dos unidades que componen el dispositivo (*alimentación central*). Se han estudiado las diferencias derivadas de este cambio de configuración en experimentos de adsorción y desorción de amoníaco y de reacción de amoníaco con monóxido de nitrógeno. Además, se ha comprobado la respuesta del sistema ante una perturbación en la concentración de entrada del monóxido de nitrógeno.

El primer paso para comenzar los experimentos consiste en precalentar el lecho hasta la temperatura de operación. Una vez estabilizada la temperatura se programa el tiempo de conmutación que se va a utilizar y se espera a alcanzar el estado pseudoestacionario. Tras esta etapa de preparación del sistema se puede comenzar con el ensayo propuesto, fijando los flujos de los reactivos. Las condiciones de operación que se han probado, siempre que permitan la operación isoterma del reactor, son las indicadas en la Tabla XXVII. Los experimentos de adsorción han mostrado comportamientos diferentes en función de las condiciones y configuraciones estudiadas. En la Figura 88 se muestra la etapa de adsorción de amoníaco para los experimentos realizados a  $200^\circ\text{C}$ , con una alimentación total de  $10 \text{ LN/min}$  y un tiempo de conmutación de  $100 \text{ s}$  para las dos configuraciones de inyección de amoníaco probadas.

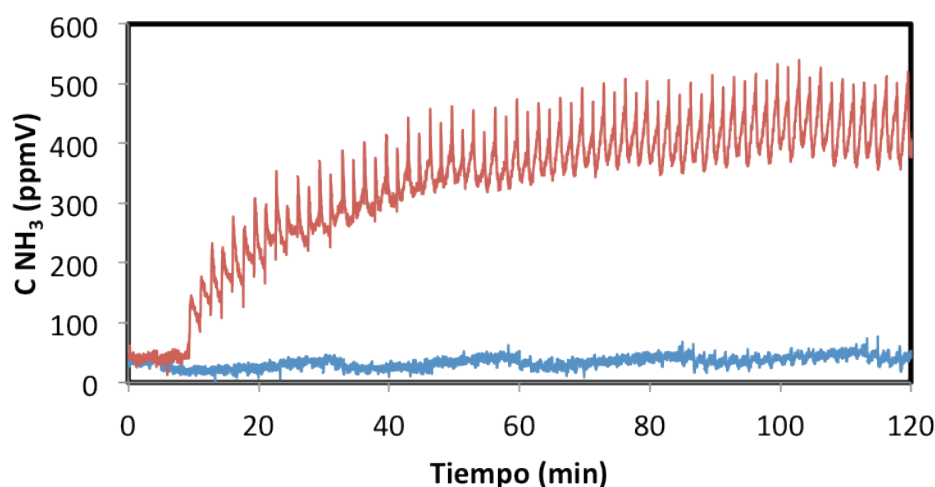


Figura 88. Comparación de la adsorción para las dos configuración de inyección de  $\text{NH}_3$  ( $10 \text{ LN/min}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100 \text{ s}$ ). Las líneas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  para los configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

Al inyectar el amoniaco en el centro, la señal de amoniaco a la salida es prácticamente nula a lo largo de todo el experimento, mientras que cuando se introduce en cocorriente al cabo de pocos minutos aparece amoniaco en la corriente de salida. En cocorriente, la cantidad de amoniaco adsorbido ha resultado mucho menor que la capacidad correspondiente a la masa de monolito del reactor. Esto se explica porque la adsorción se realiza únicamente en la sección más cercana a la entrada del lecho, desaprovechando prácticamente el resto de la longitud del lecho. Los resultados se encuentran en concordancia con los estudios de simulaciones propuestas por (Snyder y Subramaniam, 1998; [n.121]).

La Figura 89 muestra los resultados de simulación para las mismas condiciones de la Figura 88. La tendencia de los resultados es la misma que la observada experimentalmente, especialmente para el amoniaco alimentado en el centro del reactor. Para la alimentación en cocorriente, aunque el comportamiento es cualitativamente similar, los resultados experimentales muestran que el amoniaco empieza a salir antes de lo indicado por la simulación

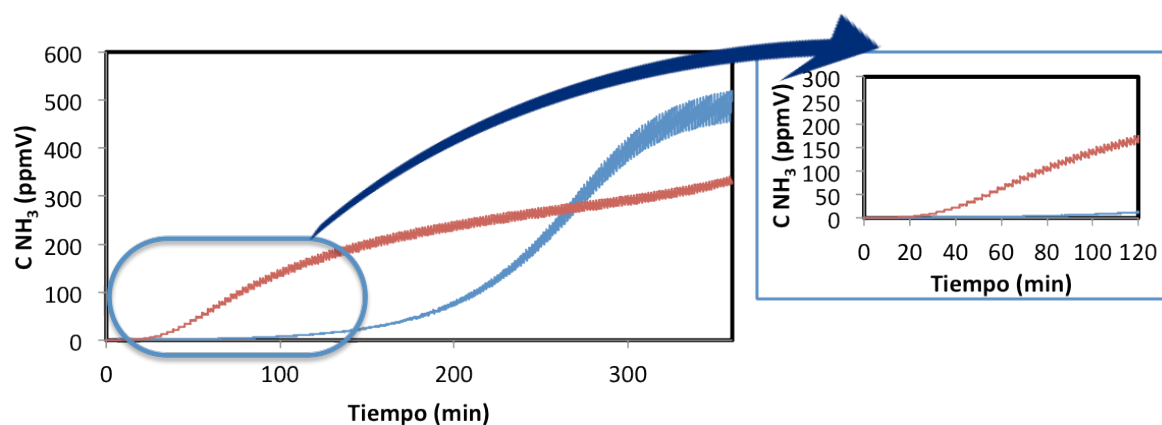


Figura 89. Resultados de la simulación de la etapa de adsorción para las dos configuraciones de inyección de  $\text{NH}_3$  (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$  y  $t_{\text{sw}} = 100$  s). Las líneas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  para los configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—)

Por medio de simulaciones es posible calcular parámetros de operación que dan información interesante y que no son fácilmente medibles experimentalmente. Entre esas variables se encuentra la fracción de lecho catalítico ocupado con el adsorbato (en este caso el  $\text{NH}_3$ ). En la Figura 90, se muestran los perfiles de fracción de ocupación del lecho por amoniaco ( $\theta_{\text{NH}_3}$ ) para distintos tiempos de adsorción y para las mismas condiciones de operación que las del experimento de la Figura 88 (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}} = 100$  s).



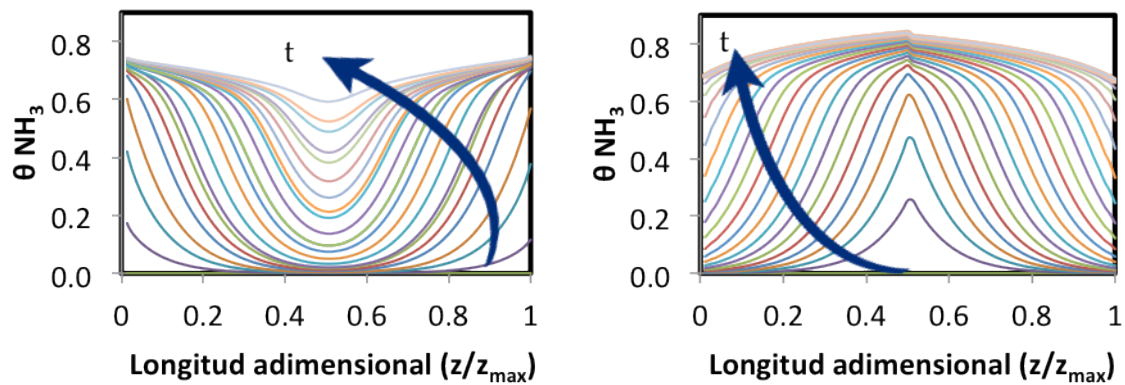


Figura 90. Curvas de la evolución de la fracción de lecho ocupado para las dos configuración de inyección de  $\text{NH}_3$  (cocorriente (izda.) y alimentación central (dcha.)). Las condiciones de las simulaciones son 10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$  y  $t_{\text{sw}} = 100$  s.

Se observa claramente la diferencia entre ambas configuraciones. En el caso de la configuración en cocorriente a medida que pasa el tiempo la ocupación en los dos extremos del reactor (longitudes 0 y 0.25 m) se acerca a la ocupación total, mientras que la zona media del reactor muestra una fracción ocupada muy baja. Por ello, sale amoniaco del sistema desde tiempos cortos, cuando el flujo atraviesa esas zonas al salir, y la cantidad de amoniaco que sale al exterior aumenta al transcurrir el tiempo. Además, la curva de amoniaco a la salida del sistema tiene una pendiente más suave, ya que la variación de la ocupación de centros activos en la zona de los extremos del reactor va siendo cada vez menor.

Por otro lado, en la configuración con alimentación central, la fracción del lecho ocupada por el amoniaco se encuentra principalmente en el centro del reactor, dejando los extremos con una ocupación muy baja. Esto implica una menor salida de amoniaco en las primeras etapas de adsorción, con un frente mucho más pronunciado en el momento en el que los extremos comienzan a llenarse.

La cantidad de NO que aparece en la salida del sistema durante los experimentos de adsorción de amoniaco presenta un comportamiento diferente en función de la configuración de alimentación de  $\text{NH}_3$  utilizada, como muestra la Figura 91 para  $300^\circ\text{C}$ , tiempo de conmutación 100 s y flujos de alimentación 5, 10 y 15 LN/min.

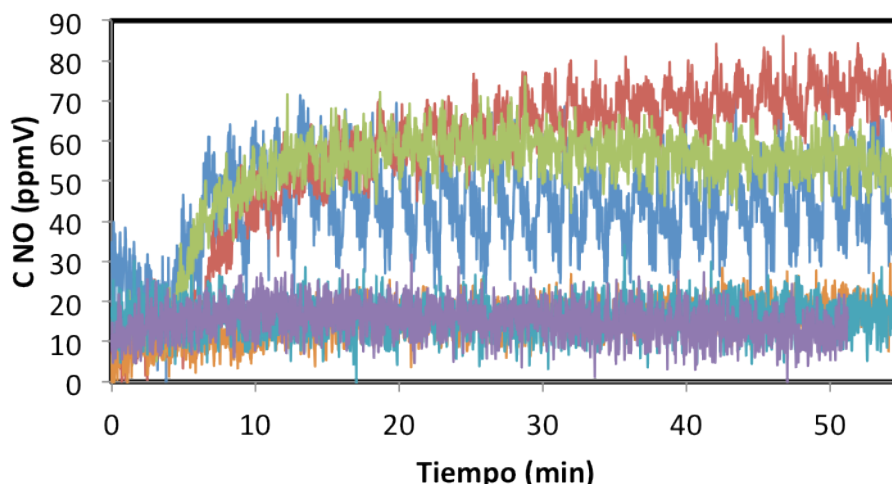


Figura 91. Comparativa de la señal de NO en la etapa de adsorción de  $\text{NH}_3$  ( $300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s). Las líneas corresponden a la salida del NO para la configuración *cocorriente* (5 (—), 10 (—) y 15 (—) LN/min) y para la configuración *alimentación central* (5 (—), 10 (—) y 15 (—) LN/min).

Se observa que en los experimentos en *cocorriente* la cantidad de NO emitido es sustancialmente mayor que para alimentación central. El comportamiento de los experimentos con *alimentación central* puede deberse a que el NO desaparece al reaccionar con el  $\text{NH}_3$  previamente adsorbido en el sistema.

El comportamiento del sistema en la reacción SCR también varía en función de la configuración de alimentación de amoníaco. La reacción del monóxido de nitrógeno con el amoníaco se ha estudiado alimentando la mezcla amoníaco-NO en tres condiciones iniciales distintas: con el lecho catalítico parcialmente saturado (alimentando  $\text{NH}_3$ -aire entre una y dos horas antes de comenzar la etapa de reacción); tras alimentar NO-aire al lecho para eliminar todo el amoníaco que pudiera haber quedado retenido; y alimentando la mezcla amoníaco-NO sin ninguna alimentación previa.

Como ejemplo de los resultados de reacción obtenidos con el lecho catalítico parcialmente saturado de amoníaco, en las Figura 92 y Figura 93 se presentan las señales de respuesta correspondientes al amoníaco y al NO, respectivamente, para los experimentos realizados con tiempo de conmutación 100 s, flujo total de alimentación 10 LN/min y  $200^\circ\text{C}$ , modificando únicamente la posición de la entrada del amoníaco.

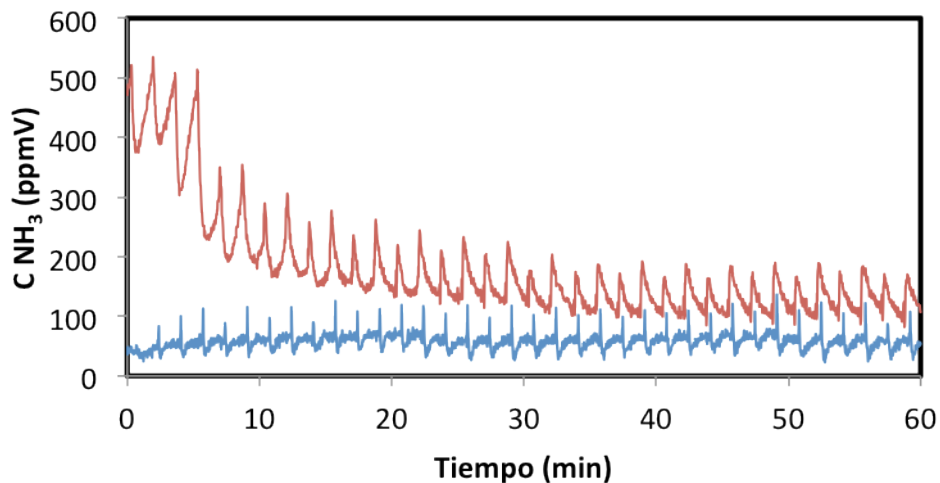


Figura 92. Respuesta de la señal de  $\text{NH}_3$  con el lecho presaturado (10 LN/min,  $t_{\text{sw}} = 100$  s,  $200^\circ\text{C}$ ) para ambas configuraciones de inyección de  $\text{NH}_3$ . Las líneas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  para las configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

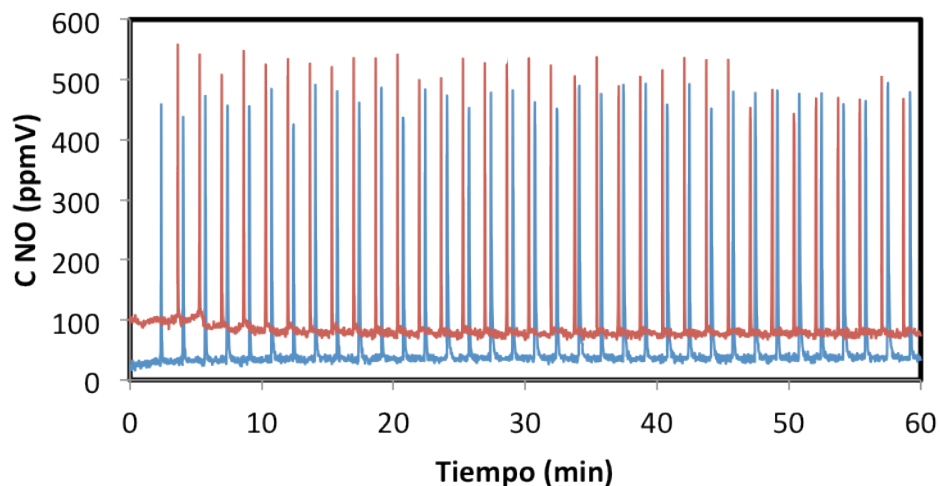


Figura 93. Respuesta de la señal de NO con el lecho presaturado (10 LN/min,  $t_{\text{sw}} = 100$  s,  $200^\circ\text{C}$ ) para ambas configuraciones de inyección de  $\text{NH}_3$ . Las líneas corresponden a las señales de salida del NO para las configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

El lecho pre-saturado con amoníaco y alimentado en *cocorriente* muestra inicialmente una concentración de amoníaco elevada a la salida, que se explica teniendo en cuenta los resultados de adsorción de amoníaco para la misma configuración. Para el ensayo con *alimentación central*, la concentración de amoníaco a la salida es mucho menor (aproximadamente 500 ppmV para *cocorriente*, y 50 ppmV para *alimentación central*). Una vez alcanzado el estado pseudoestacionario (a partir del minuto 40 de reacción), los cambios en el sentido del flujo provocan un pico de concentración de amoníaco mayor y con una dinámica más lenta en el caso de la operación *cocorriente* que con *alimentación central*.

La Figura 93 muestra que la conversión de monóxido de nitrógeno es mayor, y más estable en el caso de la configuración *alimentación central*, para la que se consiguen conversiones superiores al 90%, frente al 80% en los primeros minutos, aumentando después ligeramente para la configuración *cocorriente*. En cuanto a los estudios de reacción, en los que se parte de un lecho al que se ha alimentado previamente monóxido de nitrógeno, también han mostrado diferentes comportamientos en función de la configuración de alimentación utilizada. En las Figura 94 y Figura 95 se muestran los resultados para flujo total de alimentación 5 LN/min, tiempo de conmutación 100 s y temperatura de operación 200°C.

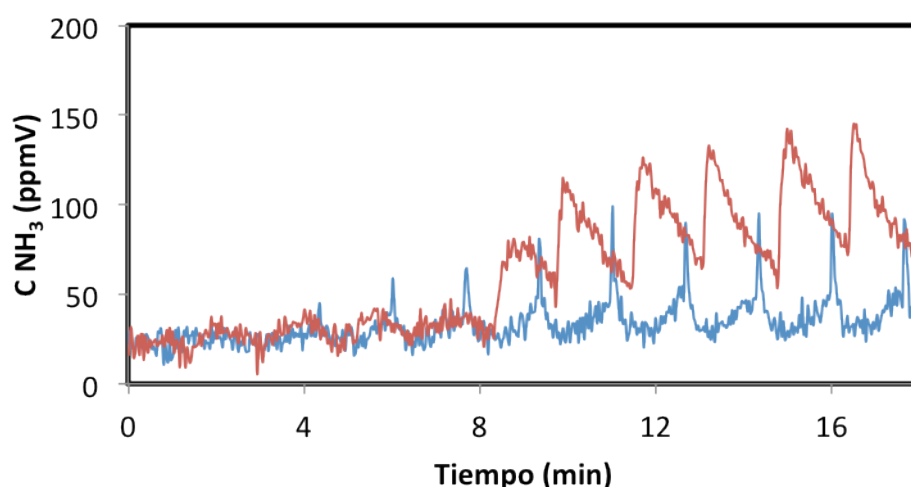


Figura 94. Respuesta de la señal de  $\text{NH}_3$  con el lecho saturado en NO (5 LN/min,  $t_{\text{sw}}=100$  s, 200°C) para ambas configuraciones de inyección de  $\text{NH}_3$ . Las líneas corresponden a las señales de salida del  $\text{NH}_3$  para las configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

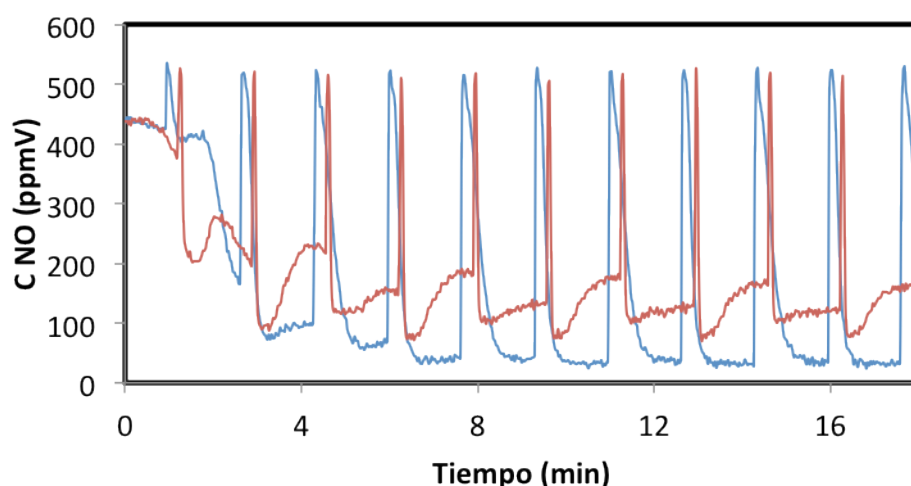


Figura 95. Respuesta de la señal de NO con el lecho saturado en NO (5 LN/min,  $t_{\text{sw}}=100$  s, 200°C) para ambas configuraciones de inyección de  $\text{NH}_3$ . Las líneas corresponden a las señales de salida del NO para las configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

Las dos señales de salida del  $\text{NH}_3$  se comportan de manera similar durante los primeros minutos. Para tiempos superiores a aproximadamente 8 min, la señal en la configuración de *alimentación central* se mantiene aproximadamente constante, aunque aumenta el pico que corresponde al cambio de sentido del flujo de entrada, mientras que para la configuración *cocorriente* la concentración de  $\text{NH}_3$  a la salida aumenta y se observan perfiles de ciclos similares a los de la Figura 92.

La respuesta del NO para ambas configuraciones es similar a la del lecho parcialmente saturado con  $\text{NH}_3$ . La dinámica en ambos casos es muy similar, y la conversión de NO en el estado pseudoestacionario para *alimentación central* es alrededor del 90%, y para *cocorriente* en torno al 80%.

En estos experimentos se ha observado que una fracción muy pequeña del NO se oxida a  $\text{NO}_2$  en las condiciones de operación estudiadas. Esta fracción no supera en ningún caso el 2% del NO introducido al sistema, por lo que no se tiene en cuenta en los cálculos. Como ejemplo, en la Figura 96 se muestran las señales de salida del  $\text{NO}_2$  para los ensayos realizados a  $200^\circ\text{C}$ , con tiempo de computación de 100 s y flujos de alimentación 5, 10 y 15 LN/min.

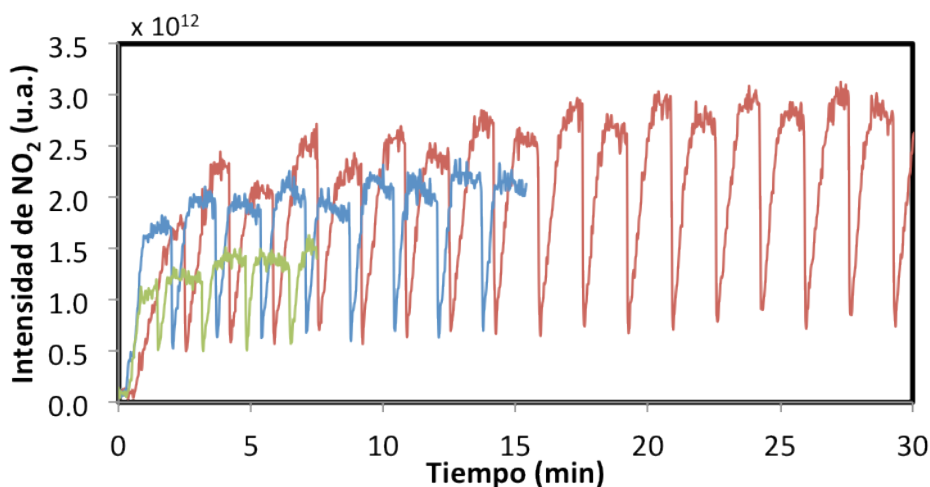


Figura 96. Señales de respuesta del  $\text{NO}_2$  para las etapas de saturación de NO realizados a  $200^\circ\text{C}$  y con un  $t_{sw} = 100$  s. Las series de datos se corresponden con la señal de salida de  $\text{NO}_2$  a 5 (—), 10 (—) y 15 (—) LN/min.

La forma de la curva es similar para los tres flujos de alimentación probados, coincidiendo el incremento de la señal de NO con la introducción de  $\text{NH}_3$  en el sistema en todos los casos. La concentración de  $\text{NO}_2$  disminuye al aumentar el caudal, aunque en todos los casos es muy pequeña.

La Figura 97 muestra las señales de intensidad de  $\text{NO}_2$  a la salida del sistema para dos temperaturas de operación y las dos configuraciones de alimentación de  $\text{NH}_3$ , para flujo de alimentación 5 LN/min, y tiempo de conmutación 50 s.

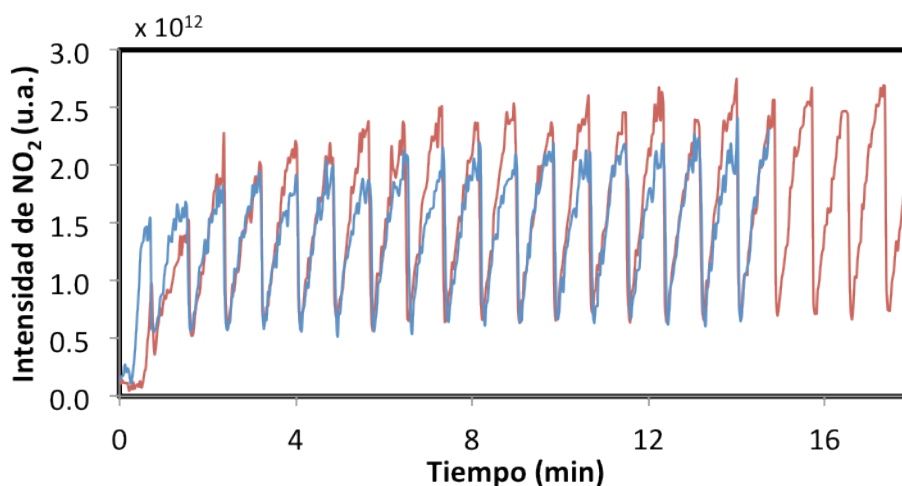


Figura 97. Señales de respuesta del  $\text{NO}_2$  para las etapas de saturación de NO realizados a 5 LN/min y con un  $t_{\text{sw}} = 50$  s. Las líneas corresponden a las señales de salida del  $\text{NO}_2$  para los configuraciones *cocorriente* a 200°C (—) y *alimentación central* a 300°C (—).

Los resultados en ambos casos son similares, y de nuevo la cantidad de  $\text{NO}_2$  formado es mínima.

Por último se han realizado experimentos en los que se introducen de manera simultánea los dos reactivos al sistema, sin pre-alimentar ninguno al sistema. Como ejemplo de los resultados obtenidos se muestran en las Figura 98 y Figura 99, las señales de salida de amoniaco y NO para los experimentos realizados a 10 LN/min, con tiempo de conmutación 100 s a 200°C.

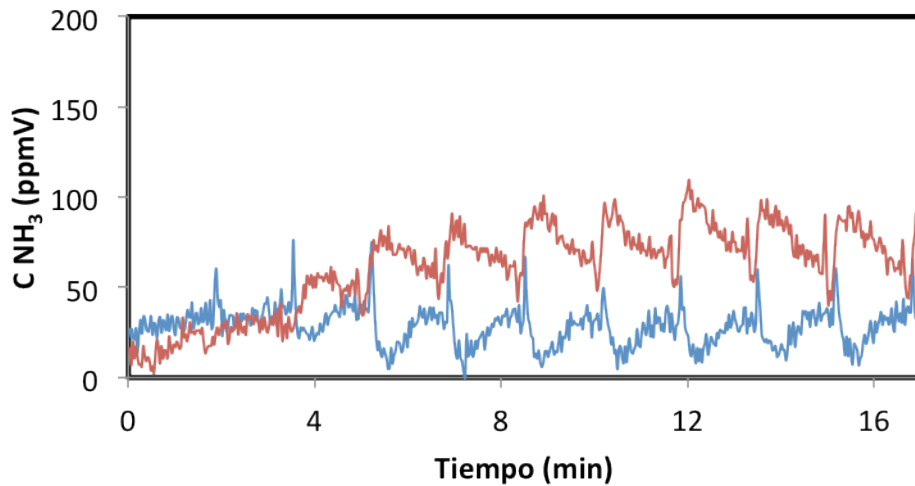


Figura 98. Respuesta de la señal de NH<sub>3</sub> para la reacción con ambos reactivos a la vez (10 LN/min,  $t_{sw}=100$  s, 200°C) para ambas configuraciones de inyección de NH<sub>3</sub>. Las líneas corresponden a la salida del NH<sub>3</sub> para las configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

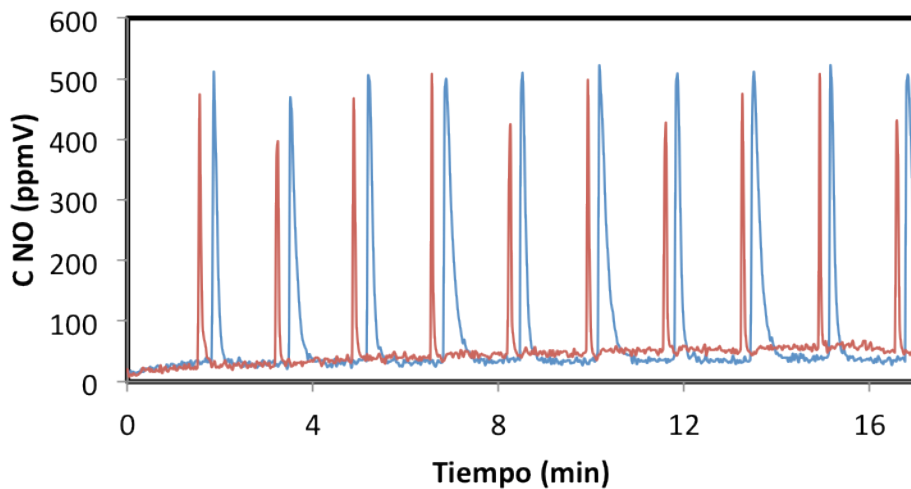


Figura 99. Respuesta de la señal de NO para la reacción con ambos reactivos a la vez (10 LN/min,  $t_{sw}=100$  s, 200°C) para ambas configuraciones de inyección de NH<sub>3</sub>. Las líneas corresponden a la salida del NO para las configuraciones de *alimentación central* (—) y *cocorriente* (—).

Las tendencias son las mismas que las observadas en los experimentos anteriores. La conversión de NO es ligeramente superior, y la concentración de amoníaco a la salida inferior en los experimentos realizados con la configuración *alimentación central*. Se han realizado pruebas en las que se añaden los dos reactivos (NO y NH<sub>3</sub>) al sistema de manera simultánea, mostrando los resultados las mismas tendencias con respecto al tipo de alimentación que se utiliza que las obtenidas en los casos anteriores.



#### 4.4.2.2. *Respuesta del sistema ante perturbaciones en la concentración*

Se han realizado experimentos con el fin de evaluar la respuesta del reactor de flujo inverso isoterma ante perturbaciones en la alimentación. La perturbación consiste en un cambio en el flujo de alimentación de amoníaco una vez alcanzado el estado pseudoestacionario de reacción, eliminándolo del sistema.

Se han planteado dos situaciones distintas con respecto al estado inicial del lecho catalítico. Por un lado se ha operado con el lecho parcialmente saturado de amoníaco, para lo que se introduce amoníaco en el sistema durante un tiempo fijo, sin llegar a saturación total. A continuación, y sin dejar de alimentar amoníaco, se introduce NO en proporción estequiométrica. Por otro lado, se opera alimentando al sistema inicialmente una corriente de NO, hasta que la señal de salida se corresponde con la señal de entrada, de manera que todo el  $\text{NH}_3$  disponible sobre el catalizador se haya eliminado. A continuación, y sin dejar de introducir NO, se añade amoníaco en proporción estequiométrica.

Finalmente, en ambos casos, y una vez que se estabilizan las señales de salida con alimentación de los dos reactivos, se corta la entrada de  $\text{NH}_3$  y se sigue la señal de NO hasta que ésta alcanza el valor de la alimentación. Las condiciones de operación estudiadas se muestran en la Tabla XXVIII.

**Tabla XXVIII: Condiciones de operación para los ensayos de respuesta ante perturbaciones en el RFR isoterma ( $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ )**

Flujo de alimentación (LN/min)	Gases analizados: NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>		
	5	10	15
Configuración de la entrada de NH <sub>3</sub>	Cocorriente	Alimentación central	
Tiempo de conmutación (s)	50	100	300
Temperatura de operación (°C)	200		300

Entre las combinaciones de condiciones de operación posibles, se han desechado las que corresponden a operación que no puede considerarse isoterma, como con los anteriores ensayos de reacción (tiempos de conmutación elevados al tratar flujos de alimentación de 15 LN/min).

La Figura 100 compara los resultados obtenidos para la señal de salida del NO al trabajar en *cocorriente* con el lecho pre-saturado de amoníaco con los tres



flujos de alimentación ensayados (5, 10 y 15 LN/min), manteniendo constante el tiempo de conmutación (50 s) y la temperatura de operación (200°C).

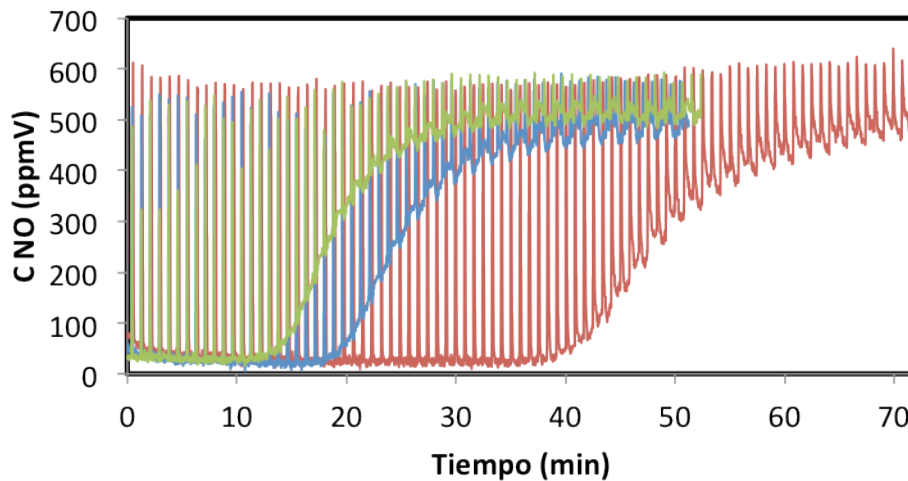


Figura 100. Respuesta del sistema ante una perturbación en la señal de entrada de NO partiendo de un lecho parcialmente saturado ( $t_{sw} = 50$  s, 200°C, *cocorriente*). Las señales de salida del NO corresponden a los experimentos a 5 (—), 10 (—) y 15 (—) LN/min, respectivamente.

Como puede verse en la figura anterior, y como podía esperarse, cuanto mayor es el flujo total de alimentación, se produce el aumento de la concentración de salida de NO para tiempos más cortos, debido a que se alimenta más NO y se consume antes el amoníaco adsorbido.

En cuanto al comportamiento del sistema en función de la temperatura de operación la Figura 101 muestra las respuestas del sistema para los experimentos llevados a cabo con el mismo flujo total de alimentación (10 LN/min) y tiempo de conmutación 100 s a dos temperaturas distintas (200 y 300°C). En los experimentos expuestos se trabaja con la configuración de *alimentación central* y se parte del lecho parcialmente saturado.

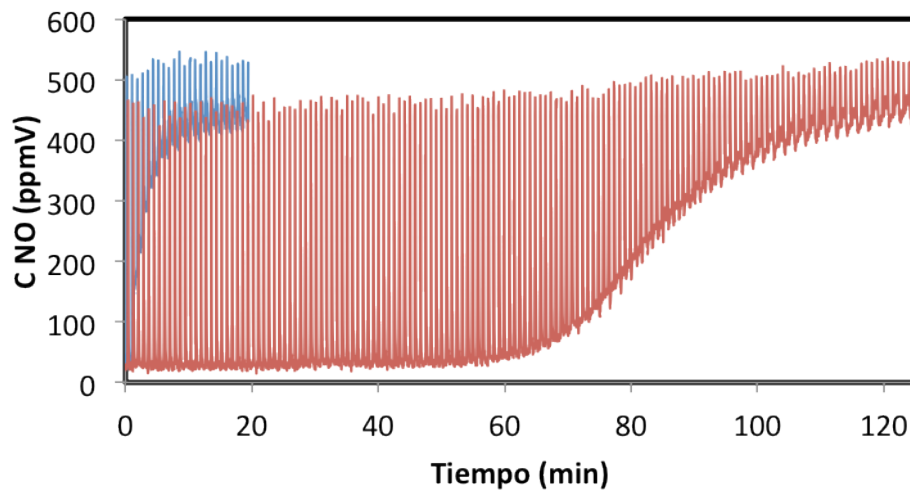


Figura 101. Respuesta del sistema ante una perturbación en la señal de entrada de NO partiendo de un lecho parcialmente saturado ( $t_{sw} = 100$  s, 10 LN/min, *alimentación central*). Las señales de salida del NO corresponden a los experimentos a 200 (—) y 300 (—) °C, respectivamente.

Como se observa en la figura anterior, la temperatura de operación tiene un efecto importante sobre la respuesta dinámica de salida del NO. El tiempo que transcurre desde que se corta el amoníaco hasta que aumenta la concentración de salida de NO es mucho menor para los experimentos realizados a la temperatura superior, debido a que la cantidad de amoníaco contenido en el lecho es apreciablemente menor. Este comportamiento se ha observado en todos los casos estudiados, tanto en los ensayos que parten de un lecho parcialmente saturado como en los que se parte de un lecho limpio.

Los resultados obtenidos al comparar las dos condiciones iniciales (lecho parcialmente saturado con amoníaco o lecho libre de amoníaco adsorbido) se representan en la Figura 102, en la que se muestran las señales de salida de NO para el mismo flujo total de alimentación (10 LN/min) y temperatura de operación (200°C). En ambos experimentos se trabaja con la alimentación en cocorriente.

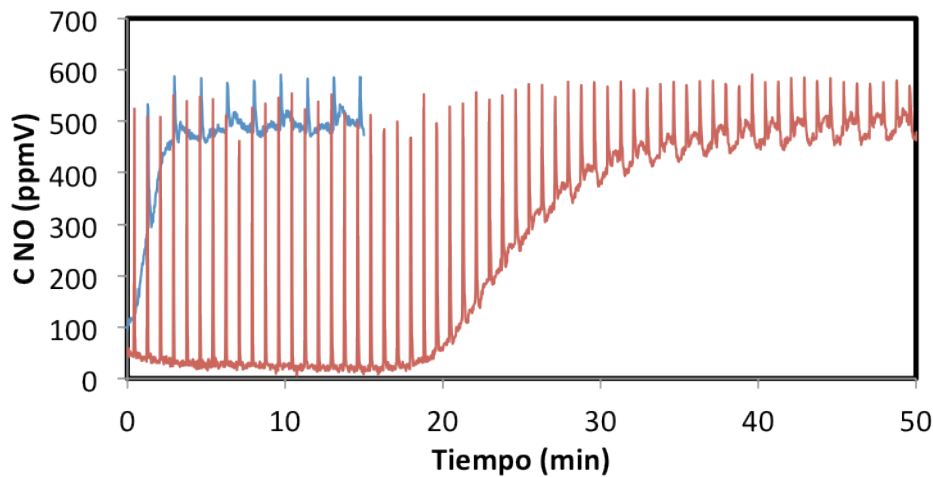


Figura 102. Respuesta del sistema ante una perturbación en la señal de entrada de NO (10 LN/min, *alimentación central*). Las condiciones iniciales se corresponden con un lecho parcialmente saturado ( $t_{sw}=50$  s) (—) y con un lecho sin  $\text{NH}_3$  adsorbido ( $t_{sw}=100$  s) (—).

La concentración de NO a la salida crece para tiempos menores en los casos en los que inicialmente el lecho no tiene amoniaco inicialmente. Estos resultados indican que la etapa de presaturación es importante para mantener los valores de la conversión de NO ante perturbaciones en el sistema.

Estos ensayos también muestran la diferencia de comportamiento del sistema al modificar la configuración de alimentación del amoniaco. En la Figura 103 se presentan los resultados para los ensayos en los que el lecho inicialmente no tiene  $\text{NH}_3$  adsorbido comparando las dos configuraciones de alimentación. Los flujos de alimentación en ambos casos son 10 LN/min, el tiempo de conmutación 50 s, y la temperatura  $300^\circ\text{C}$ .

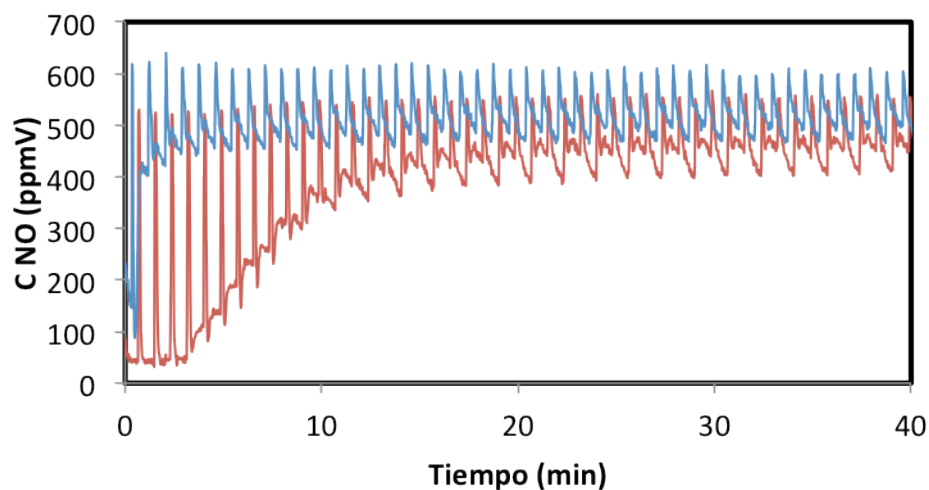


Figura 103. Respuesta del sistema ante una perturbación en la señal de entrada de NO ( $300^\circ\text{C}$ , 10 LN/min,  $t_{sw}=50$  s, lecho sin  $\text{NH}_3$  adsorbido). Las condiciones corresponden con la configuración de *alimentación central* (—) y con la configuración *cocorriente* (—).

La configuración que ofrece una mejor respuesta, al igual que en los ensayos de reacción mostrados en el apartado (4.4.2.1), es la *alimentación central*, ya que en todos los casos ensayados el tiempo que el sistema mantiene altas conversiones de NO es superior.

Como resumen de los resultados obtenidos en el estudio de respuesta del sistema ante perturbaciones se incluyen en la siguiente tabla (Tabla XXIX) los valores que corresponden al tiempo que transcurre entre el momento en el que corta la señal de amoniaco y el momento en el que la concentración de la salida se iguala a la de la alimentación. Antes de empezar la reacción, el lecho se presatura con amoniaco.

Tabla XXIX: Tiempo de repuesta del sistema ante perturbaciones en la alimentación partiendo de un lecho parcialmente saturado

		Tiempo de respuesta del sistema hasta igualar la concentración de NO de entrada							
		Configuración							
		Cocorriente			Alimentación central				
		Flujo de alimentación(LN/min)							
			5	10	15	5	10	15	
Temperatura (°C)	200	Tiempo de conmutación(s)	50	70.1	37.0	31.6	180	124	67.5
		100	62.5	38.2	24.3*	144	123	37.8*	
		300	40.8	35.8*	**	149	125*	**	
	300	50	3.93	1.64	1.33	14.2	6.07	5.26	
		100	2.09	2.27	1.89*	14	7.52	3.74*	
		300	2.12	3.21*	**	10.4	8.35*	**	

\* Experimentos en el límite del comportamiento isoterma

\*\* Experimentos en los que la premisa de isothermidad no se cumple

En los datos de la tabla se observan dos tendencias bien marcadas, salvo por algunas discrepancias. Por un lado, el tiempo de respuesta del sistema es menor cuanto mayores son el tiempo de conmutación o el flujo de alimentación. Por otro lado se observa como la temperatura afecta drásticamente al tiempo de respuesta, descendiendo en más de diez veces los valores al pasar de 200 a 300°C. Por último, la configuración de *alimentación central* ofrece tiempos de respuesta

sustancialmente mayores que los experimentos llevados a cabo con configuración *cocorriente*.

En la Tabla XXX se adjuntan los valores obtenidos en los experimentos en los que el lecho catalítico se encuentra sin amoniaco adsorbido antes de la etapa de reacción y la posterior perturbación

Tabla XXX: Tiempo de repuesta del sistema ante perturbaciones en la alimentación partiendo de un lecho sin amoniaco adsorbido

		Tiempo de respuesta del sistema hasta igualar la concentración de NO de entrada							
		Configuración							
		Cocorriente			Alimentación central				
		Flujo de alimentación(LN/min)							
			5	10	15	5	10	15	
Temperatura (°C)	200	Tiempo de conmutación(s)	50	3.30	2.71	1.10	12.9	8.12	4.76
		100	3.29	2.57	1.95*	8.85	5.40	3.28*	
		300	2.75	3.51*	**	4.18	3.94*	**	
	300	50	1.60	1.49	0.56	8.81	4.30	2.74	
		100	1.34	1.28	0.95*	3.82	3.01	2.05*	
		300	0.94	0.34*	**	3.76	3.23*	**	

\* Experimentos en el límite del comportamiento isotermo

\*\* Experimentos en los que la premisa de isothermidad no se cumple

Los datos de la Tabla XXX muestran las mismas tendencias que en los experimentos en los que el lecho catalítico se encuentra presaturado con amoniaco, ya que los tiempos de respuesta son menores al aumentar el flujo de alimentación y el tiempo de conmutación. Además, los tiempos de respuesta son sustancialmente menores al aumentar la temperatura y al operar con la configuración *cocorriente* en lugar de *alimentación central*. Con respecto a los resultados obtenidos para las condiciones iniciales en las que el lecho se encuentra presaturado con amoniaco (Tabla XXIX), los tiempos de respuesta son también menores.

Se ha observado un aumento en la señal de  $\text{NO}_2$  cada vez que la concentración de  $\text{NO}$  en el sistema aumenta en todos los ensayos realizados. Como ejemplo se muestra en la Figura 104 los resultados de dos experimentos, el primero partiendo del lecho parcialmente saturado, a  $200^\circ\text{C}$ , y el segundo sin amoniaco adsorbido, a  $300^\circ\text{C}$ . El flujo de alimentación ( $10 \text{ LN/min}$ ), tiempo de conmutación ( $t_{\text{sw}} = 50 \text{ s}$ ) y la configuración de alimentación de amoniaco (*alimentación central*) son iguales para los dos casos.

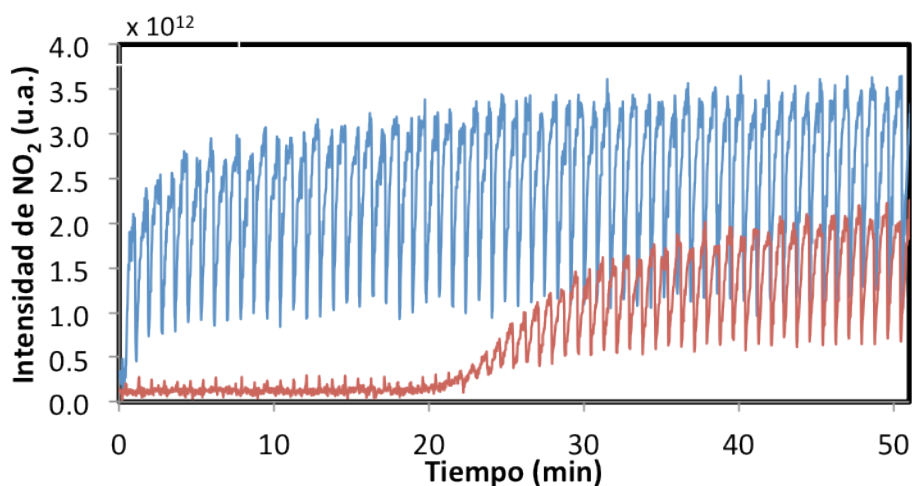


Figura 104. Señal de  $\text{NO}_2$  ante una perturbación en la señal de entrada de  $\text{NO}$  ( $10 \text{ LN/min}$ ,  $t_{\text{sw}} = 50 \text{ s}$ , *alimentación central*). Las señales de salida del  $\text{NO}_2$  corresponden a un lecho parcialmente saturado a  $200^\circ\text{C}$  (—) y a un lecho sin  $\text{NH}_3$  adsorbido a  $300^\circ\text{C}$  (—).

La señal de respuesta que corresponde al  $\text{NO}_2$  es mayor en los ensayos a mayor temperatura, debido a que la oxidación del  $\text{NO}$  se ve favorecida con la temperatura. De todos modos, las concentraciones son muy bajas y se puede considerar que no afectan al proceso SCR.

En resumen, los resultados muestran una mejor respuesta a las perturbaciones con la configuración de *alimentación central*. Tanto el tiempo hasta que se observa un aumento en la concentración de  $\text{NO}$  a la salida como la pendiente de la señal de concentración de  $\text{NO}$  muestran que es ventajoso trabajar con esta configuración.

### 4.4.3. Simulaciones para el estudio de las variables de operación

#### 4.4.3.1. Validación del modelo matemático

Antes de estudiar el comportamiento del reactor mediante simulaciones, es necesario comprobar si la cinética de reacción propuesta (apartado 4.2.2) y los parámetros ajustados para la unidad de lecho fijo a escala de planta piloto (apartado 4.3.3) son apropiados. Para ello se realizan una serie de simulaciones para condiciones que corresponden a experimentos realizados, y se comparan los resultados obtenidos con los experimentales. Se adjuntan a continuación figuras en las que se puede comprobar la concordancia entre simulaciones y experimentos. Las condiciones de operación se indican en los pies de cada figura (Figura 105 a la Figura 108).

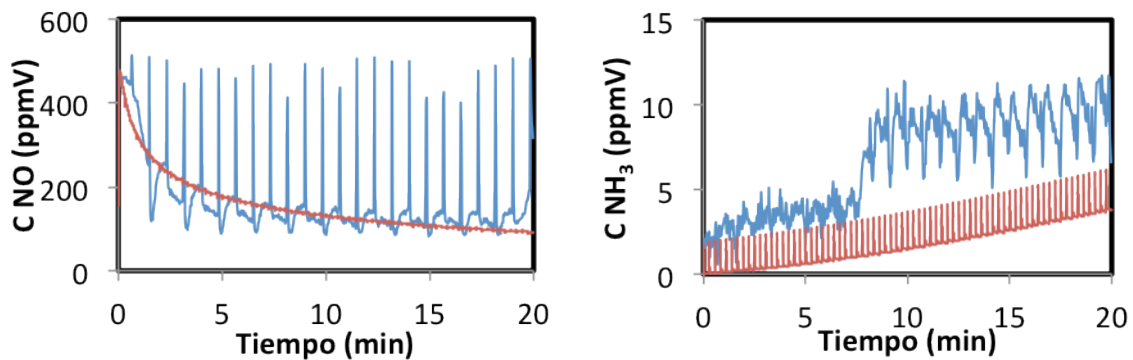


Figura 105. Concentraciones a la salida del reactor de NO (izda.) y  $\text{NH}_3$  (dcha.) para 10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=50$  s y *cocorriente*. Las líneas se corresponden con los datos experimentales (—) y los resultados de las simulaciones (—).

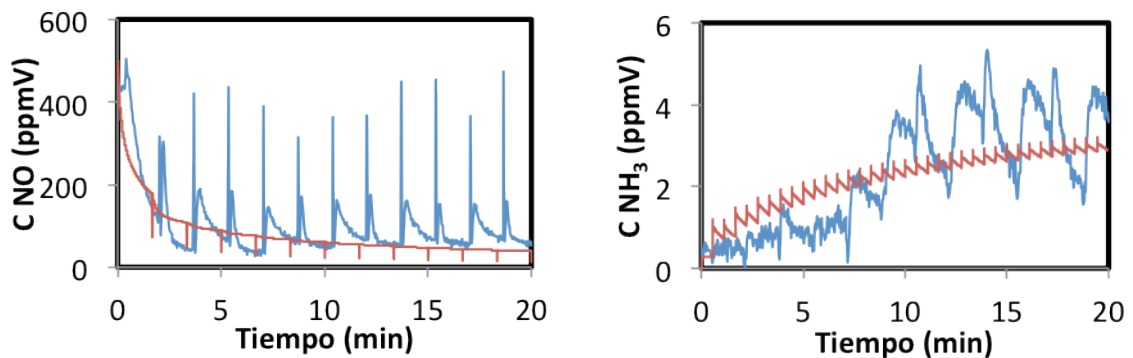


Figura 106. Concentraciones a la salida del reactor de NO (izda.) y  $\text{NH}_3$  (dcha.) para 15 LN/min,  $300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s y *cocorriente*. Las líneas se corresponden con los datos experimentales (—) y los resultados de las simulaciones (—).

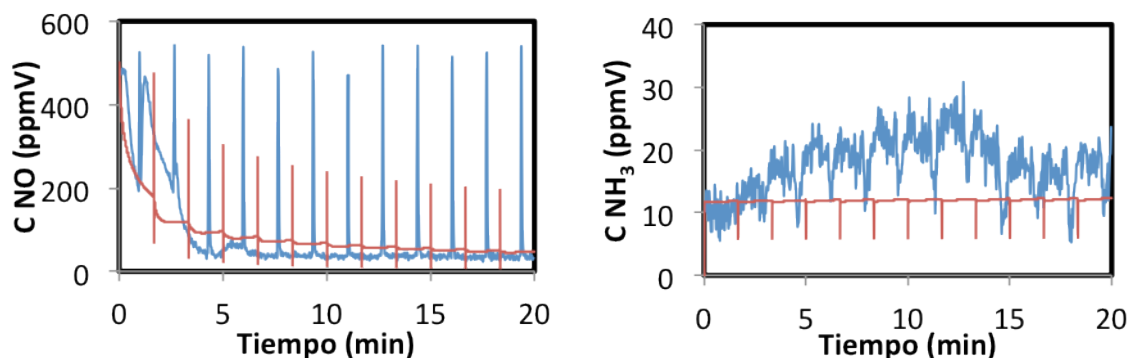


Figura 107. Concentraciones a la salida del reactor de NO (izda.) y  $\text{NH}_3$  (dcha.) para 15 LN/min,  $300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s y *alimentación central*.. Las líneas se corresponden con los datos experimentales (—) y los resultados de las simulaciones (—).

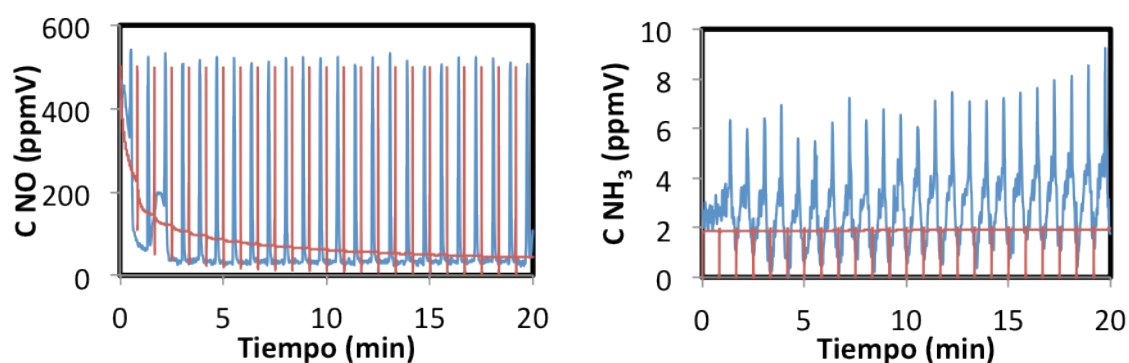


Figura 108. Concentraciones a la salida del reactor de NO (izda.) y  $\text{NH}_3$  (dcha.) para 10 LN/min,  $300^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=50$  s y *alimentación central*.. Las líneas se corresponden con los datos experimentales (—) y los resultados de las simulaciones (—).

El ajuste es en general bueno, especialmente para la concentración de NO a la salida. Para la concentración de amoníaco a la salida la discrepancia es algo mayor, aunque puede considerarse aceptable. La mayor discrepancia se produce por el caso de la Figura 105, y aunque los valores numéricos son diferentes, las tendencias de simulación y experimento coinciden. Ya que el ajuste es aceptable, se acepta el modelo como válido para realizar estudios por medio de simulaciones y poder extrapolar los resultados obtenidos de las simulaciones.

#### 4.4.3.2. *Estudio de las variables de operación*

Una vez validado el modelo, se completa el estudio mediante simulaciones, aumentando de esta manera el número e intervalo de condiciones que pueden ser probadas. Entre las condiciones de operación que, en la práctica, es muy difícil estudiar experimentalmente, se encuentran los cambios en la longitud del catalizador (limitado experimentalmente por el tamaño del monolito), en el diámetro del reactor (en el dispositivo experimental es un valor fijo), las



concentraciones de entrada de los reactivos (provoca consumos excesivos de los reactivos) y las temperaturas de operación (elimina los problemas de ajuste de los controladores de temperatura para las cuatro zonas del dispositivo).

Las simulaciones permiten además determinar la influencia de ciertas variables que son muy complejas o imposibles de medir, como es el caso de la fracción de lecho que se encuentra ocupada por amoniaco. Asimismo, al estudiar un mayor número de condiciones de operación, los resultados aportan una idea más precisa del comportamiento del sistema.

Un ejemplo de las simulaciones propuestas y de la información que puede extraerse de las mismas se muestra en la Figura 109, donde se representa las concentraciones de salida de los dos reactivos para flujo de alimentación 10 LN/min, a 200°C, tiempo de conmutación 100 s, concentración de entrada de NO 500 ppmV, relación NH<sub>3</sub>/NO igual a uno y con la configuración *cocorriente*. Se ha modificado la longitud del reactor en el intervalo comprendido entre 0.04 y 0.3 m, manteniendo el diámetro del reactor en 0.057 m.

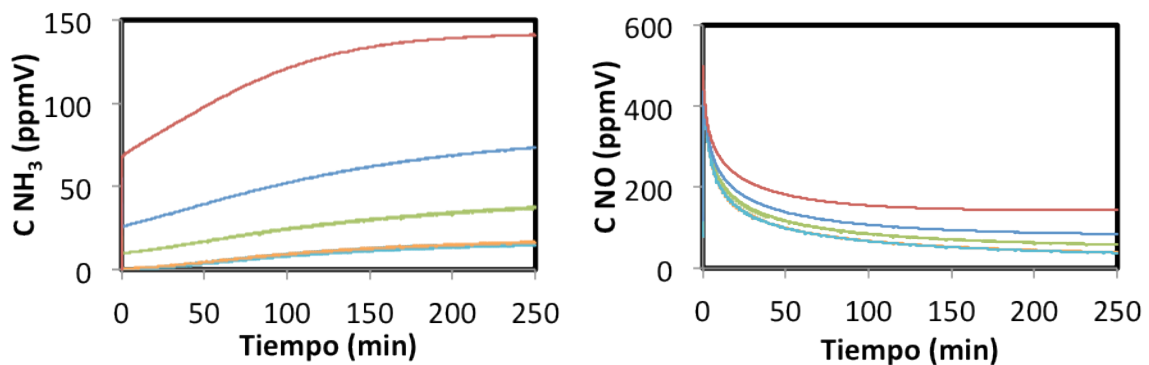


Figura 109. Señales de salida para el NH<sub>3</sub> (izda.) y para el NO (dcha.) (10 LN/min, 200°C,  $t_{sw}=100$  s, *cocorriente*). Las series corresponden a longitudes del reactor de 0.04 (—), 0.06 (—), 0.08 (—), 0.14 (—) y 0.26 (—) m., respectivamente.

Como se podía esperar, al aumenta la longitud del reactor aumenta la conversión, debido a que aumenta el tiempo espacial. Se observa que la longitud del reactor es un parámetro importante en el diseño de reactores a escala industrial, ya que si se elige un tamaño demasiado bajo la conversión de NO no es buena, pero si es demasiado grande se puede desperdiciar una buena parte del lecho, con el consiguiente gasto en catalizador que no se usa en la operación SCR. Para determinar los valores más adecuados en función de las condiciones de operación para el proceso, la representación de la fracción del lecho que está ocupada por NH<sub>3</sub> da una información interesante (Figura 110). La figura

corresponde a las fracciones de lecho ocupado al final de un ciclo, una vez alcanzado el estado pseudoestacionario.

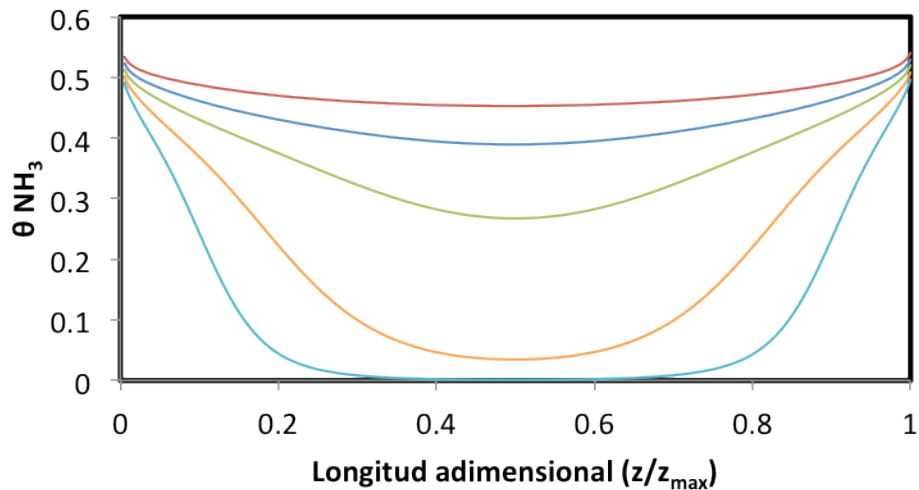


Figura 110. Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s, *cocorriente*). Las series corresponden a longitudes del reactor de 0.04 (—), 0.06 (—), 0.08 (—), 0.14 (—) y 0.26 (—) m., respectivamente.

Se observa que hay una fracción grande del lecho catalítico que no se encuentra ocupada por amoniaco en ningún momento. Asimismo, para longitud del reactor superior a 0.14 m la parte media del lecho tiene una fracción de  $\text{NH}_3$  adsorbido prácticamente nula, no participando en la reacción. Estos datos permiten entender las diferencias en los valores de la conversión de NO obtenidas para las distintas longitudes del reactor.

De acuerdo con estos resultados, las longitudes del reactor comprendidas entre 0.08 y 0.14 m serían las más adecuadas para las condiciones escogidas, en función de la concentración de amoniaco deseada a la salida del sistema, ya que al aumentar la longitud del reactor la conversión aumenta ligeramente, y para longitudes mayores la conversión apenas aumenta.

El efecto en el comportamiento del diámetro de reactor se muestra en la Figura 111, para diámetros entre 0.02 y 0.06 m (flujo de alimentación 10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ , tiempo de conmutación 100 s, concentración de alimentación de NO 500 ppmV, relación  $\text{NH}_3/\text{NO}$  igual a uno, utilizando la configuración *cocorriente* y con una longitud de reactor de 0.25 m). Al aumentar el diámetro del reactor el tiempo espacial aumenta, lo que mejoraría la conversión de NO aunque, como efecto contrapuesto, la resistencia difusional externa aumenta, al disminuir la velocidad superficial del gas.

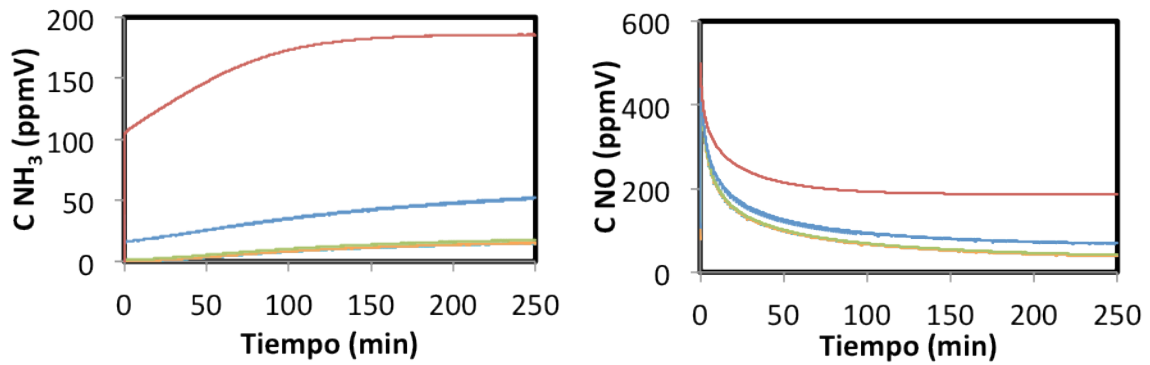


Figura 111. Señales de salida para el  $\text{NH}_3$  (izda.) y para el  $\text{NO}$  (dcha.) (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s, *cocorriente*). Las series corresponden a diámetros del reactor de 0.02 (—), 0.03 (—), 0.04 (—), 0.05 (—) y 0.06 (—) m., respectivamente.

Se observa que al aumentar el diámetro del reactor aumenta la conversión de  $\text{NO}$  para diámetros pequeños, alcanzándose conversiones prácticamente constantes una vez superado un valor determinado (0.04 m en este caso), lo que indica que en este caso el aumento de la resistencia difusional externa no es importante.

En la Figura 112 se recogen los valores de la fracción del lecho ocupada por amoniaco para el final del ciclo una vez alcanzado el estado estacionario, para los diámetros del reactor estudiados. Se observa que para diámetros mayores de 0.04 m, la zona central del lecho se encuentra prácticamente sin amoniaco adsorbido.

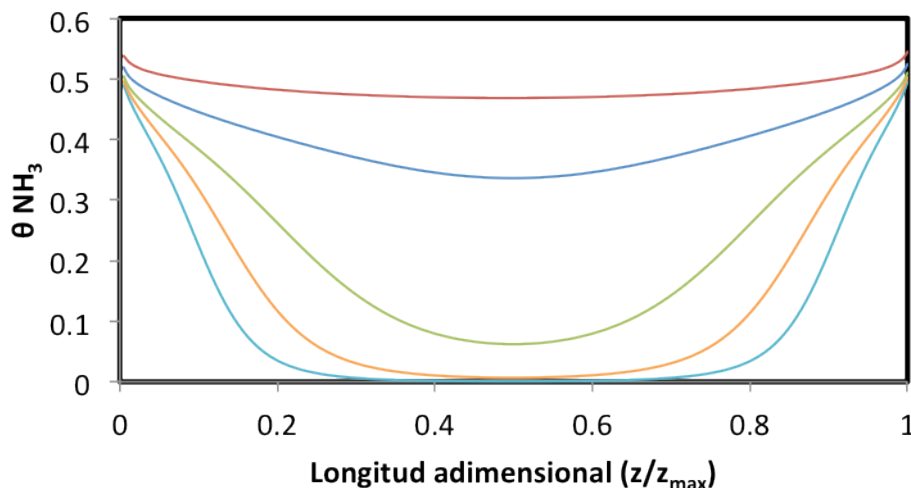


Figura 112. Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s, *cocorriente*). Las series corresponden a diámetros del reactor de 0.02 (—), 0.03 (—), 0.04 (—), 0.05 (—) y 0.06 (—) m., respectivamente.

También se han comparado por simulación las configuraciones de alimentación de amoniaco al sistema (*cocorriente* o *alimentación central*). Como

ejemplo se muestran los resultados para las siguientes condiciones: flujo de alimentación 10 LN/min, 200°C, tiempo de conmutación 100 s, concentración de alimentación de NO 500 ppmV y relación NH<sub>3</sub>/NO igual a la unidad. Se observa que la *alimentación central* proporciona mejores resultados (menor concentración de amoníaco y de NO a la salida) para longitudes y diámetros de reactor superiores a un valor determinado, siendo la operación *cocorriente* más favorable con respecto a las concentraciones de salida para valores bajos de las variables. La alimentación en *cocorriente* no permite alcanzar concentraciones de amoníaco a la salida menores de 15 ppmV, aproximadamente (para diámetros mayores de unos 0.04 m), mientras que para la configuración de *alimentación central* la concentración de amoníaco a la salida desciende gradualmente al aumentar el diámetro del reactor, alcanzando prácticamente las 0 ppmV de salida para el diámetro de 0.06 m. El comportamiento es análogo para el estudio de la longitud del reactor, para el que la *alimentación central* muestra mejores resultados en la salida del NH<sub>3</sub> para longitudes superiores a 0.19 m, y permite obtener concentraciones de amoníaco a la salida muy bajas, mientras que para la alimentación en *cocorriente* no se consiguen concentraciones menores que 14 ppmV.

En cuanto a la concentración de NO a la salida, el comportamiento en ambos estudios es similar al encontrado para el NH<sub>3</sub>, aunque los valores para los que la *alimentación central* es favorable con respecto a la operación *cocorriente* se reducen ligeramente. Así, para el caso del diámetro del reactor, los experimentos con diámetros menores de 0.04 m dan mejores resultados para la configuración *cocorriente*, mientras que para el caso de la longitud del reactor, el valor se sitúa en 0.14 m. Además, a diferencia del NH<sub>3</sub>, la concentración de NO a la salida no llega a alcanzar las 0 ppmV al aumentar la variable estudiada.

En resumen, aunque para algunos diseños de reactor la alimentación en *cocorriente* de mejores resultados que la alimentación central, esto corresponde a condiciones en las que la concentración de amoníaco a la salida es demasiado alta. Si se desea obtener concentraciones de amoníaco a la salida muy bajas, para cumplir la legislación, es más eficiente la alimentación de amoníaco central. Asimismo, la alimentación central disminuye la emisión de amoníaco asociada a los cambios de sentido de flujo o *wash-out*, que no se tiene en cuenta en el modelo.

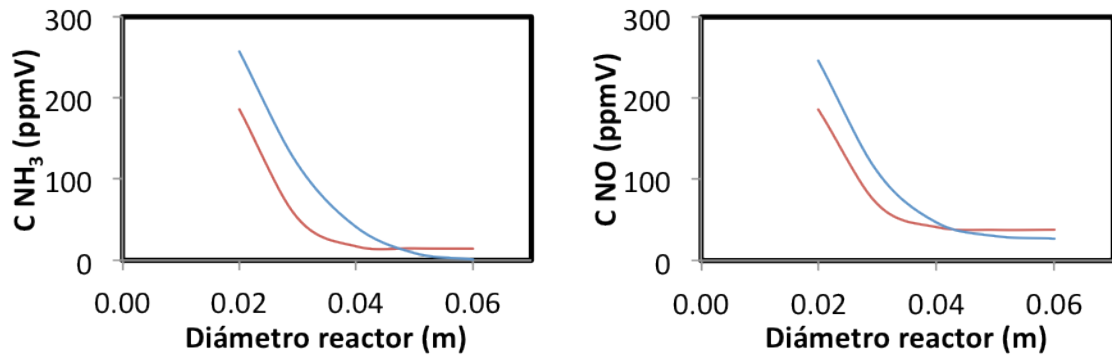


Figura 113. Influencia del diámetro del reactor sobre la concentración de  $\text{NH}_3$  (izda.) y de  $\text{NO}$  (dcha.) a la salida (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s). Las series corresponden la configuración *cocorriente* (—) y *alimentación central* (—), respectivamente.

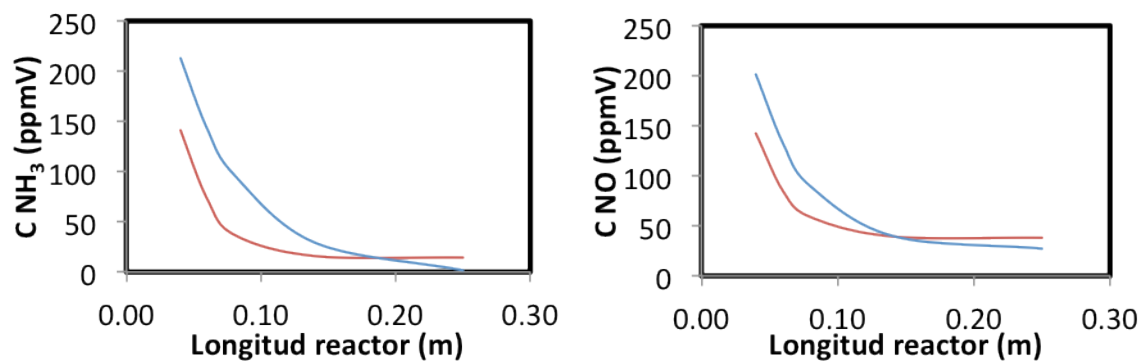


Figura 114. Influencia de la longitud del reactor sobre la concentración de  $\text{NH}_3$  (izda.) y de  $\text{NO}$  (dcha.) a la salida (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s). Las series corresponden la configuración *cocorriente* (—) y *alimentación central* (—), respectivamente.

En las Figura 115 y Figura 116 se compara la fracción de lecho ocupada por amoniaco para el final del ciclo con *alimentación central* y *cocorriente* en función de la longitud y del diámetro del reactor. Las condiciones de operación son: flujo de alimentación 10 LN/min, temperatura  $200^\circ\text{C}$ , tiempo de conmutación 100 s, concentración de alimentación de  $\text{NO}$  500 ppmV y relación  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ .

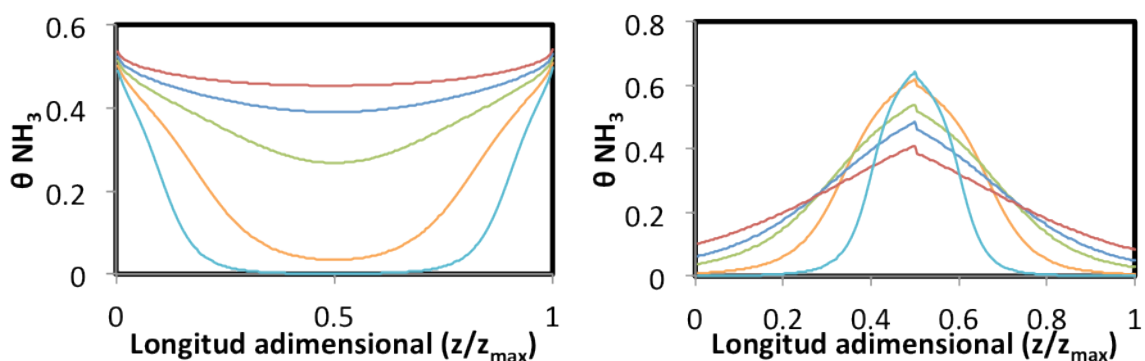


Figura 115. Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  para la configuración *cocorriente* (izda.) y *alimentación central* (dcha.) (10 LN/min,  $200^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{sw}}=100$  s). Las series corresponden a longitudes del reactor de 0.04 (—), 0.06 (—), 0.08 (—), 0.14 (—) y 0.26 (—) m., respectivamente.

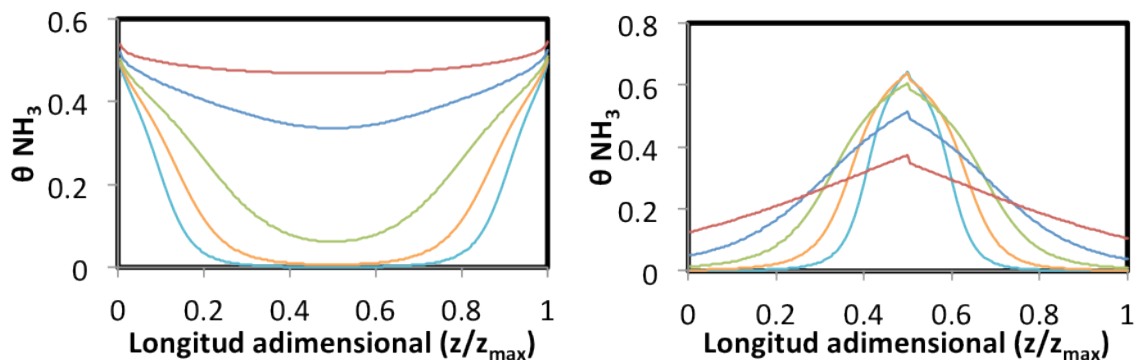


Figura 116. Fracción del lecho ocupado por el  $NH_3$  para la configuración *cocorriente* (izda.) y *alimentación central* (dcha.) (10 LN/min, 200°C,  $t_{sw}=100$  s). Las series corresponden a diámetros del reactor de 0.02 (—), 0.03 (—), 0.04 (—), 0.05 (—) y 0.06 (—) m., respectivamente.

Como en los casos anteriores, estos perfiles explican la ventaja de la *alimentación central* frente a la *cocorriente*. El valor máximo de la fracción de lecho ocupada es superior en el caso de utilizar la configuración de *alimentación central*, y se sitúa en el centro del lecho, dejando los extremos del reactor con una fracción ocupada mucho menor. Esto implica que la cantidad de amoníaco que sale del sistema es menor en la configuración de *alimentación central*, puesto que el amoníaco que no se ha adsorbido en la parte central se encuentra con un lecho prácticamente vacío en los extremos. Además, puesto que las fracciones de lecho ocupado son mayores, el tiempo necesario para que la conversión de NO se vea alterada al perturbar la concentración de los reactivos en la alimentación es superior, tal y como se comprobó en los experimentos.

En las Figura 117 y Figura 118 se muestran los perfiles de la fracción de lecho ocupado con amoníaco en función de la temperatura para un flujo de alimentación de 10 LN/min y un tiempo de conmutación de 300 s para las dos configuraciones de alimentación de amoníaco. Se observa que la fracción de amoníaco adsorbida disminuye mucho al aumentar la temperatura. Esto está de acuerdo con los resultados de los experimentos del apartado 4.4.2.2, que mostraban un efecto muy importante de la temperatura en la respuesta del sistema ante una perturbación en la concentración de entrada de los reactivos que consiste en eliminar el amoníaco de la corriente de alimentación. La menor cantidad de amoníaco adsorbida en las pruebas a alta temperatura explica las diferencias que se observan en la respuesta del sistema.

Los perfiles de amoníaco adsorbido también explican la ventaja de la *alimentación central* frente a la *cocorriente* cuando se producen perturbaciones en la alimentación. Las simulaciones para temperaturas superiores a 270°C muestran un valor máximo de fracción de lecho ocupado inferior al 20% en el caso de la

configuración *cocorriente* y de menos del 50% en el caso de la *alimentación central*. De esta forma, si el sistema sufre un aumento en la concentración de NO en la alimentación, el tiempo que transcurre hasta que la conversión de NO cae de manera apreciable es mucho menor para *alimentación central*.

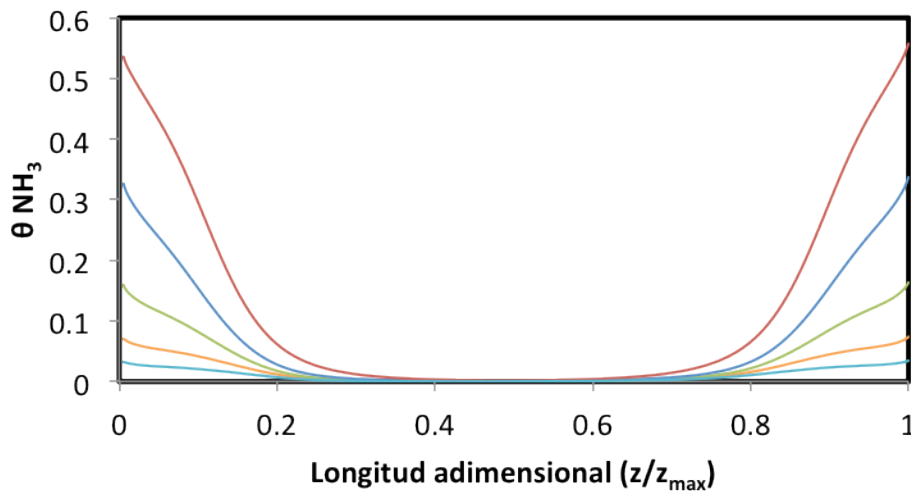


Figura 117. . Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  (10 LN/min,  $t_{\text{sw}}=300$  s, *cocorriente*). Las series corresponden a las temperaturas de 190 (—), 230 (—), 270 (—), 310 (—) y 350 (—) °C., respectivamente.

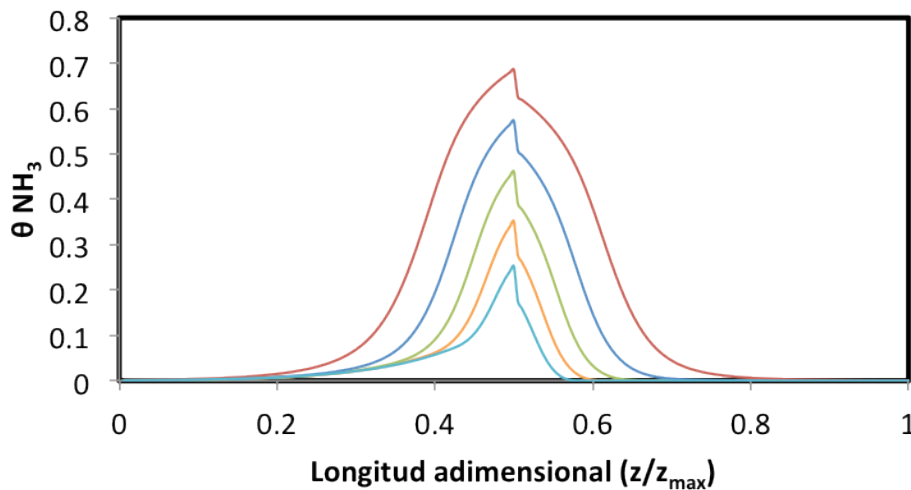


Figura 118. Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  (10 LN/min,  $t_{\text{sw}}=300$  s, *alimentación central*). Las series corresponden a las temperaturas de 190 (—), 230 (—), 270 (—), 310 (—) y 350 (—) °C., respectivamente.

En este apartado se han mostrado los perfiles de la fracción del lecho catalítico ocupado por amoníaco para un tiempo fijo, el final de un ciclo una vez alcanzado el estado pseudoestacionario. La evolución de esos perfiles durante un ciclo se expone en la Figura 119, para alimentación *cocorriente* y *alimentación central*. Se muestra únicamente la mitad del perfil, al ser éste simétrico respecto al punto

medio del reactor. Las condiciones de operación que se exponen son flujo 10 LN/min, concentración de NO 500 ppmV, relación  $\text{NH}_3/\text{NO} = 1$ ,  $230^\circ\text{C}$  y tiempo de conmutación 300 s. Se observa que los perfiles varían muy poco a lo largo de un único ciclo, una vez alcanzado el estado pseudoestacionario.

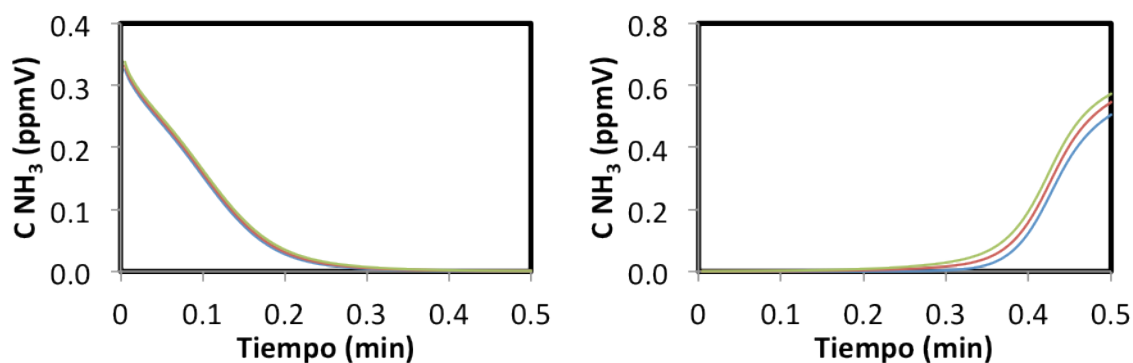


Figura 119. Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  (10 LN/min,  $t_{\text{sw}}=300$  s, alimentación central (dcha.) y cocorriente (izda.)). Las series corresponden al comienzo (—), tiempo medio (—) y final (—) de un ciclo en el estado pseudoestacionario.

#### 4.5. Experimentos en una unidad de flujo inverso adiabática

Tras finalizar el estudio de la reacción SCR en un reactor de flujo inverso isoterma, el último paso de este proyecto se centra en la utilización de un reactor de flujo inverso adiabático. A través de los experimentos realizados en este nuevo dispositivo experimental se pretende estudiar el comportamiento térmico del reactor, y en especial determinar la posibilidad de acumular el calor de reacción y mejorar así su funcionamiento.

La primera parte de este estudio consiste en la puesta a punto del dispositivo, y la comprobación de si se cumple la suposición de operación adiabática.

##### 4.5.1. Puesta a punto del dispositivo experimental

El dispositivo experimental utilizado en estos estudios ha sido descrito en detalle en el apartado de metodología experimental (3.3.2), y su funcionamiento ha sido probado con anterioridad por este grupo de investigación con otras reacciones (Hevia y col., 2005; [n.52], Marín y col., 2008; [n.85]).



El reactor se carga de manera análoga al RFR isoterma, salvo por unas pequeñas diferencias que se describen a continuación. Debido a la presencia de la vaina de termopares que se encargan de medir la temperatura en el centro del reactor a la altura de cada una de las secciones en las que se divide el horno, todos los elementos que se introducen en el reactor han de tener un orificio central. En un primer lugar se coloca un pequeño asiento de acero inoxidable para que el lecho se sitúe en la zona que se encuentra calefactada. En este caso se trata de una arandela agujereada para permitir que la vaina de los termopares pueda estar en su posición. A continuación se coloca un bloque de monolito inerte con el fin de precalentar la alimentación y conseguir que las líneas de flujo se encuentren totalmente desarrolladas al entrar en el bloque de monolito con catalizador. Tras ese bloque de monolito inerte se sitúa el monolito comercial, previa mecanización para realizar un agujero que permita el paso de la vaina de termopares y, como último elemento, se añade un segundo bloque de monolito inerte. La disposición del lecho ha de ser simétrica para que, tras realizar un cambio en el sentido del flujo de alimentación, la corriente se encuentre con los mismos elementos y en el mismo orden.

Una vez conformado y colocado el lecho en su sitio, el primer paso antes de realizar los experimentos de reacción es comprobar que las secciones en las que se divide el horno se comportan de manera adecuada y que el sistema de control permite compensar la temperatura a ambos lados de la pared del reactor, manteniéndose la premisa de adiabaticidad a lo largo de la longitud del reactor durante el experimento. En estos ensayos se miden los perfiles de temperatura que determinan los termopares que se encuentran en la vaina central, tanto para la etapa de calentamiento como para la etapa de enfriamiento en experimentos sin reacción.

Se han probado los calentamientos y apagados del reactor para las combinaciones de dos flujos de alimentación (10 y 20 LN/min), para dos tiempos de conmutación (100 y 200 s) y tres temperaturas de alimentación (25, 150 y 200°C). En estos experimentos se precalienta el lecho antes de alimentar el aire, utilizando tres temperaturas de la precalentamiento diferentes (200, 230 y 300°C).

Como ejemplo de los resultados obtenidos en estas pruebas preliminares, se adjuntan las Figura 120 y Figura 121 que corresponden respectivamente a calentamiento del reactor hasta 230°C para un flujo de 10 LN/min sin inversión del flujo, y enfriamiento del lecho precalentado a 200°C, con aire a temperatura ambiente, para un flujo de 10 LN/min, un tiempo de conmutación de 50 s y alimentando el aire a temperatura ambiente.

Las líneas corresponden a la temperatura que miden los termopares insertados en la vaina que se encuentra en el centro del reactor, correspondiendo por pares a puntos simétricos respecto a la longitud total del lecho. De ese modo los pares de temperaturas T1-T6, T2-T5 y T3-T4 han de tener valores semejantes a lo largo de la reacción, puesto que su posición relativa respecto del centro es la misma.

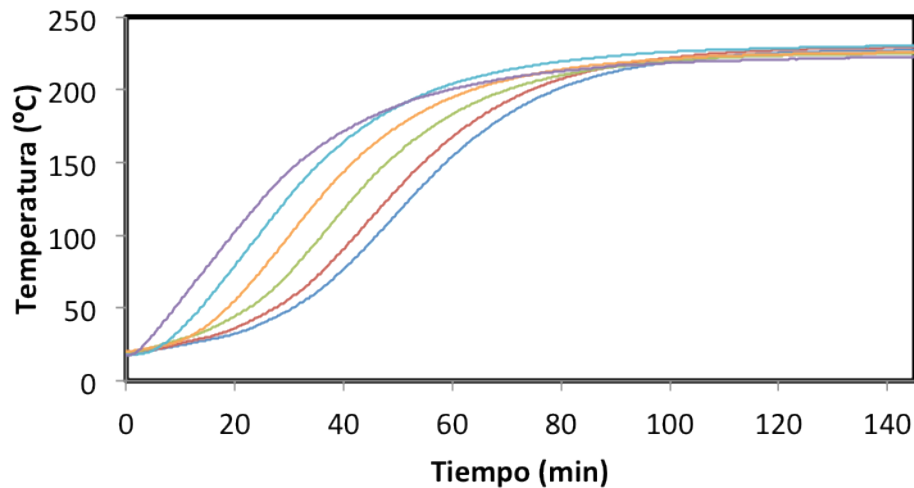


Figura 120. Perfiles de calentamiento para el RFR adiabático a 10 LN/min. Las líneas corresponden con las temperaturas en el interior del reactor y están numeradas comenzando por la parte más baja; T1 (—), T2 (—), T3 (—), T4 (—), T5 (—) y T6 (—).

El calentamiento se produce sin realizar cambios en el sentido del flujo, por lo que, como se observa en la figura, el calentamiento se produce de forma progresiva desde la parte superior del reactor hacia la parte inferior del mismo, que es el sentido del flujo de alimentación cuando las electroválvulas que realizan los cambios en el sentido de flujo no actúan. Se observa que el sistema de control mantiene la temperatura del lecho en 230°C.

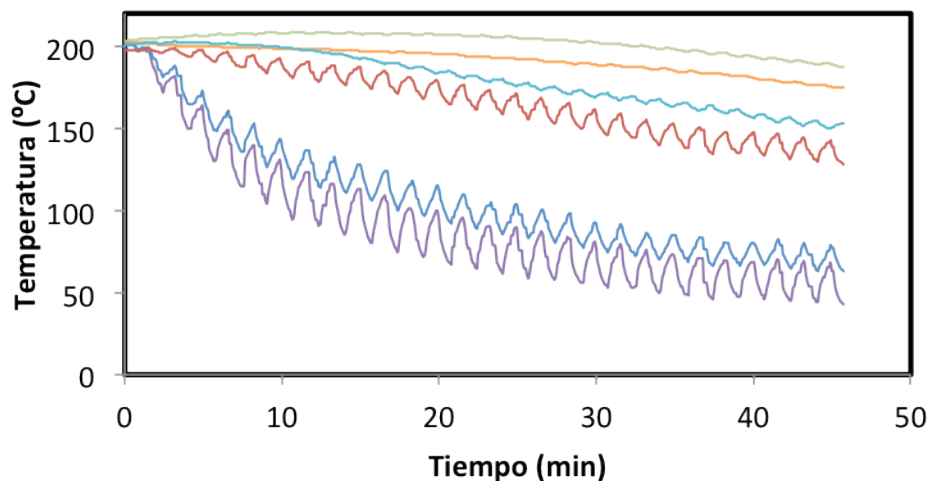


Figura 121. Perfiles de enfriamiento para el RFR adiabático a 10 LN/min y  $t_{sw} = 50$  s. Las líneas corresponden con las temperaturas en el interior del reactor y están numeradas comenzando por la parte más baja; T1 (—), T2 (—), T3 (—), T4 (—), T5 (—) y T6 (—).

En los estudios de apagado del reactor se evalúan la evolución de cada termopar que se encuentran situados simétricamente con respecto a la longitud total del reactor. De esa forma los extremos del reactor (T1 y T6) han de enfriarse prácticamente al mismo tiempo. Lo mismo tiene que ocurrir con el resto de pares de temperaturas simétricas (T2-T5 y T3-T4). En la figura anterior se observa como esta tendencia se cumple para todos los pares de termopares y que, como cabría esperar, el enfriamiento es mayor cuanto más cercana es la posición del termopar a la salida del lecho ( $T1 < T2 < T3$  y  $T6 < T5 < T4$ ).

#### 4.5.2. Experimentos de reacción

Los estudios en este equipo con reacción SCR se centran en determinar si para esta reacción se puede aprovechar la capacidad de estos dispositivos para almacenar dentro del sistema el calor generado por la reacción, mejorando la cinética. Esta acumulación se produce al cambiar el sentido del flujo de alimentación, capturándose dentro de los límites del lecho catalítico la onda de calor que liberan los reactivos al reaccionar.

Los estudios en este equipo con reacción SCR se centran en determinar si para esta reacción se puede aprovechar la capacidad del reactor de flujo inverso para almacenar dentro del sistema el calor generado por la reacción. La diferencia de temperatura adiabática de la reacción SCR es de  $11^{\circ}\text{C}$  para una concentración de NO en la alimentación de 800 ppmV, típico de centrales térmicas. El uso de reactores de flujo inverso puede potenciar la acumulación del calor liberado por la reacción en el interior del reactor ciclo tras ciclo, particularmente si se opera el

reactor con un tiempo de conmutación bajo, como es el caso de la reacción SCR. La ventaja operacional desde el punto de vista industrial se encuentra en la reducción de la temperatura de alimentación, ya que en el reactor de flujo inverso la alimentación se calienta, al menos en parte, dentro del propio reactor. Esto hecho reduce considerablemente los costes de operación del reactor.

Este comportamiento se ha estudiado, tanto en reactores de flujo inverso como en otros sistema que operan en estado pseudoestacionario (Nalpantidis y col., 2006; [n.90], Kolios y col., 2000; [n.70,] Marín y col., 2008; [n.85]). Sin embargo, para la reacción de SCR los estudios existentes se limitan a estudios de simulación (Botar-Jid y col., 2009; [n.22]), por lo que, en el marco de esta tesis, se ha considerado que la realización de un estudio experimental contribuiría enormemente a la comprensión de este sistema

Las combinaciones de las condiciones de operación que han sido estudiadas se indican en la Tabla XXXI

**Tabla XXXI: Condiciones de operación para los ensayos de reacción del RFR adiabático**

	Gases analizados: NO, NH <sub>3</sub>		
Flujo de alimentación (LN/min)	10	20	
Tiempo de conmutación (s)	50	100	200
Temperatura alimentación (°C)	25	150	200

Aunque los gases se alimentan a tres temperaturas distintas, el lecho catalítico se precalienta en todos los casos a temperaturas en torno a los 200°C. Las concentraciones de amoníaco y NO son 500 ppmV, lo que corresponde a un incremento de temperatura adiabática de 7°C. Este es un valor es muy bajo, lo que hace difícil trabajar de manera autotérmica.

En efecto, al alimentar la corriente de entrada al reactor a temperatura ambiente, en ninguno de los casos probados se ha conseguido mantener la temperatura de reacción en valores en los que la conversión de NO es elevada, es decir, el reactor se ha extinguido. Este mismo comportamiento se ha observado cuando se alimenta la corriente de entrada a 150°C. Como ejemplo de este comportamiento, las figuras siguientes muestran los resultados para un experimento en el que se precalienta el lecho a 200°C y se alimenta la mezcla de reactivos a 150°C. El tiempo de conmutación es de 100 s y el flujo total de alimentación de 20 LN/min.

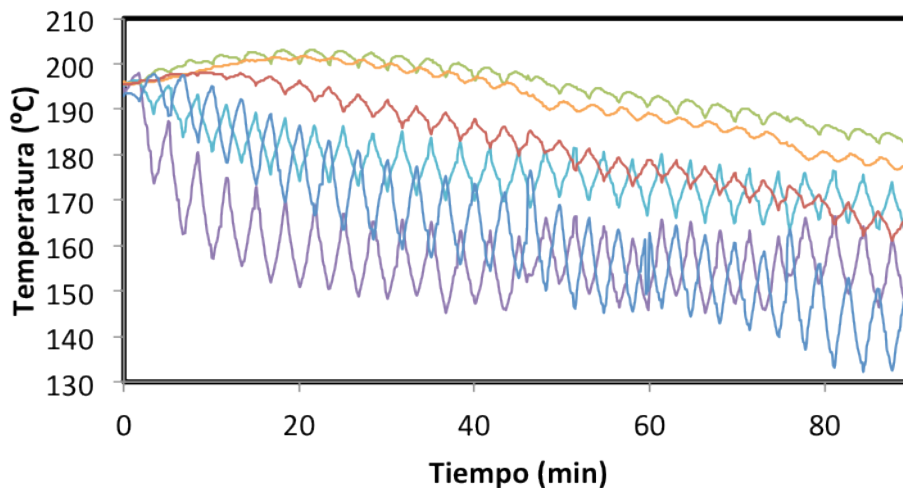


Figura 122. Perfiles de temperaturas para la reacción con entrada a 150°C, 20 LN/min y  $t_{sw} = 50$  s. Las líneas corresponden con las temperaturas en el interior del reactor y están numeradas comenzando por la parte más baja; T1 (—), T2 (—), T3 (—), T4 (—), T5 (—) y T6 (—).

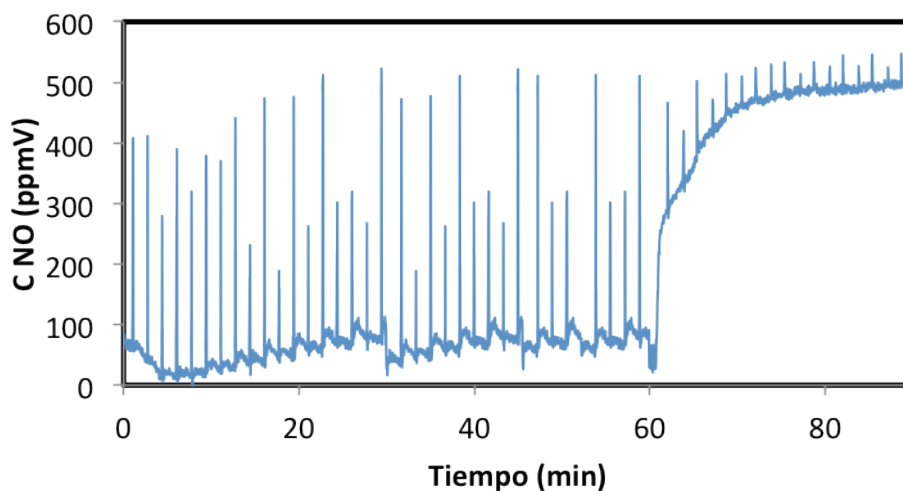


Figura 123. Señal de salida de NO (alimentación a 150°C, 20 LN/min,  $t_{sw} = 50$ s.). La serie de datos se corresponde con la concentración de salida del NO (—).

El reactor mantiene la conversión de NO en valores elevados hasta que la temperatura en el reactor comienza a descender y no es suficiente como para que la reacción siga produciéndose de manera eficaz. La acumulación del calor liberado por la reacción no es suficiente para calentar la alimentación hasta la temperatura de reacción y mantener el proceso SCR estable.

Aunque el sistema no puede trabajar de manera autotérmica cuando la alimentación se encuentra a temperatura baja ( $< 150^\circ\text{C}$ ), sí que se ha obtenido una importante mejora en el rendimiento del proceso cuando la temperatura de entrada es 200°C. Como ejemplo se incluye la Figura 124, en la que se muestra el experimento en el que se trabaja a 10 LN/min con tiempo de conmutación de 100

s, lecho precalentado a 200°C y la alimentación se introduce a la misma temperatura que la del precalentamiento.

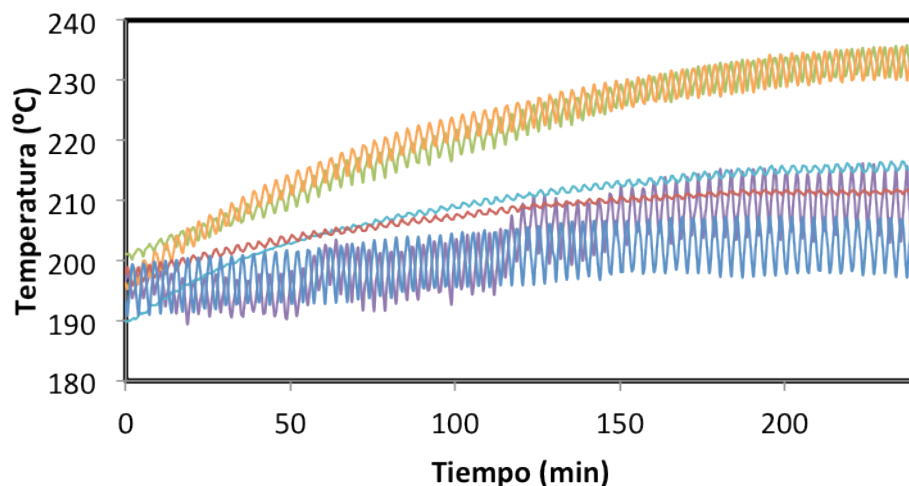


Figura 124. Perfiles de temperaturas para la reacción con entrada a 200°C, 10 LN/min y  $t_{sw} = 50$  s. Las líneas corresponden con las temperaturas en el interior del reactor y están numeradas comenzando por la parte más baja; T1 (—), T2 (—), T3 (—), T4 (—), T5 (—) y T6 (—).

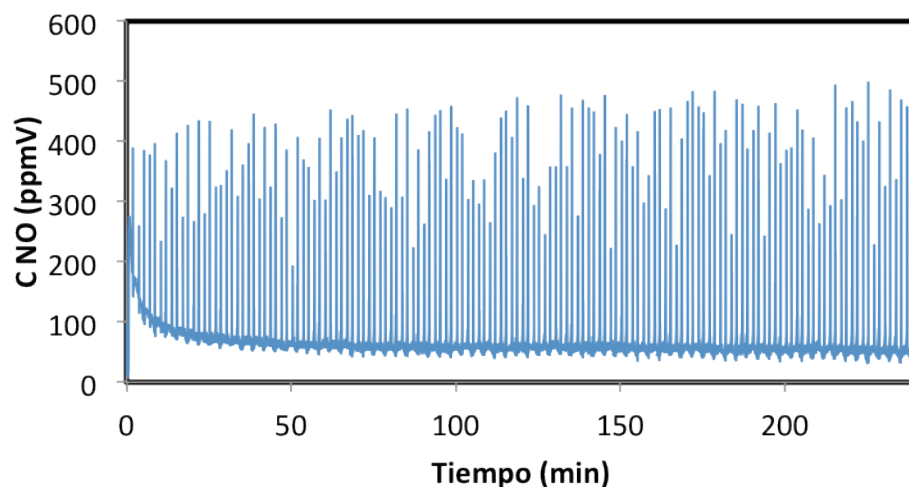


Figura 125. Señal de salida de NO (alimentación a 150°C, 10 LN/min,  $t_{sw} = 50$  s). La serie de datos se corresponde con la concentración de salida del NO (—).

En este caso, se observa como tras cuatro horas de reacción la temperatura en el lecho para la zona central (T3 y T4) aumenta desde los valores de entrada para tiempo cero (200°C) hasta estabilizarse a temperatura por encima de los 230°C. Esta temperatura de estabilización depende del equilibrio térmico entre el calor liberado por la reacción y el acumulado en el lecho del reactor entre ciclos, que funciona a modo de regenerador térmico. El valor de la temperatura de estabilización está íntimamente ligado a las condiciones de operación del reactor de flujo inverso, como el tiempo de conmutación. La diferencia de temperatura

adiabática teórica para las concentraciones introducidas en el sistema es de  $7^{\circ}\text{C}$  ( $500\text{ ppmV}$ ), lo que implica una acumulación de en torno a 5 veces ese valor. A lo largo de todo el tiempo de reacción las conversiones de NO mantienen valores por encima del 90%.

Para comprobar la concordancia de las simulaciones con los datos experimentales, en las Figura 126 y Figura 127 se muestran los perfiles de temperatura del lecho experimentales y obtenidos por simulación partiendo de un lecho precalentado a  $190^{\circ}\text{C}$ , con flujo de alimentación total  $10\text{ LN/min}$ , temperatura de alimentación  $200^{\circ}\text{C}$  y tiempo de conmutación  $100\text{ s}$ .

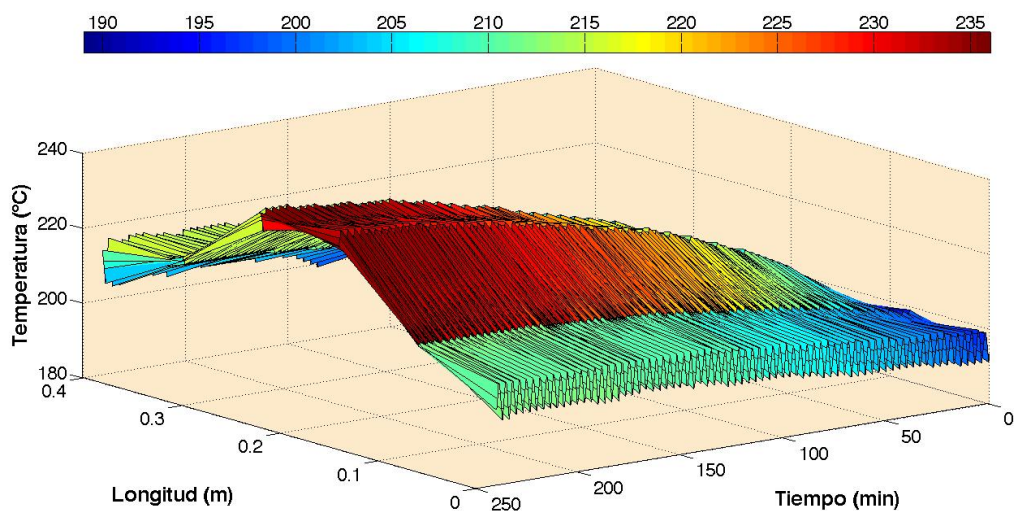


Figura 126. Perfil de temperatura del lecho para un experimento de reacción a  $10\text{ LN/min}$ , con un tiempo de conmutación de  $100\text{ s}$ , temperatura de alimentación a  $200^{\circ}\text{C}$  y precalentamiento del lecho a  $190^{\circ}\text{C}$ .

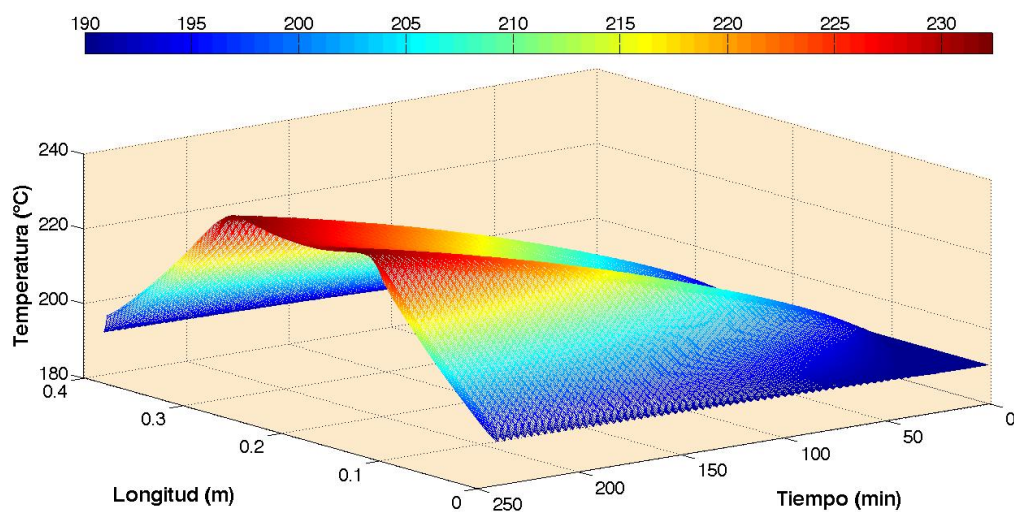


Figura 127. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a  $10\text{ LN/min}$ , con un tiempo de conmutación de  $100\text{ s}$ , temperatura de alimentación a  $200^{\circ}\text{C}$  y precalentamiento del lecho a  $190^{\circ}\text{C}$ .



En ambos casos la temperatura de la zona central del lecho, donde se encuentra el monolito con catalizador, aumenta hasta temperaturas de 235°C, siendo el ajuste entre los valores de la simulación y los experimentales muy bueno.

#### 4.5.3. Simulaciones para el estudio de las condiciones de operación

Los experimentos realizados en la unidad de flujo inverso adiabático han indicado que el valor del tiempo de conmutación es clave para que el reactor sea capaz de acumular el calor generado por la reacción en su interior. Por medio de simulaciones se puede estudiar en más detalle la influencia de esta variable en la capacidad de almacenar calor del sistema.

Para ello se ha realizado una serie de simulaciones en las que se fijan las concentraciones de entrada de ambos reactivos en 750 ppmV con el fin de obtener un valor en la diferencia de temperatura adiabática de 10°C. Se varían los flujos totales de alimentación entre 10 y 20 LN/min y los tiempos de conmutación entre 50 y 1200 s, manteniendo el tiempo total de reacción en 5 horas. En todos los casos simulados se parte de una temperatura de precalentamiento del lecho de 250°C.

En las siguientes figuras (Figura 128 a Figura 132) se muestran los perfiles de temperatura en el lecho para flujo de alimentación total 15 LN/min y temperatura de alimentación 250°C. Las modificaciones entre las simulaciones corresponden a cambios en el tiempo de conmutación.

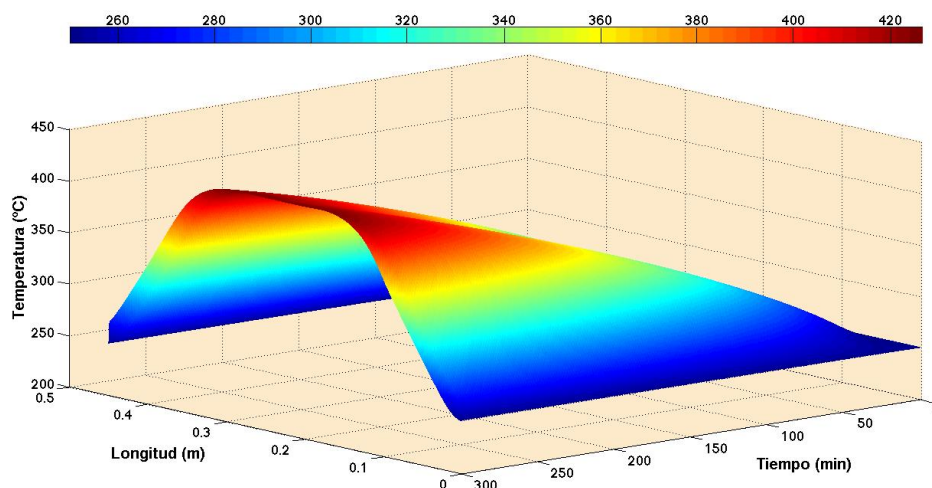


Figura 128. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 15 LN/min, temperatura de alimentación a 250°C, precalentamiento a 250°C y  $t_{sw} = 50$  s.



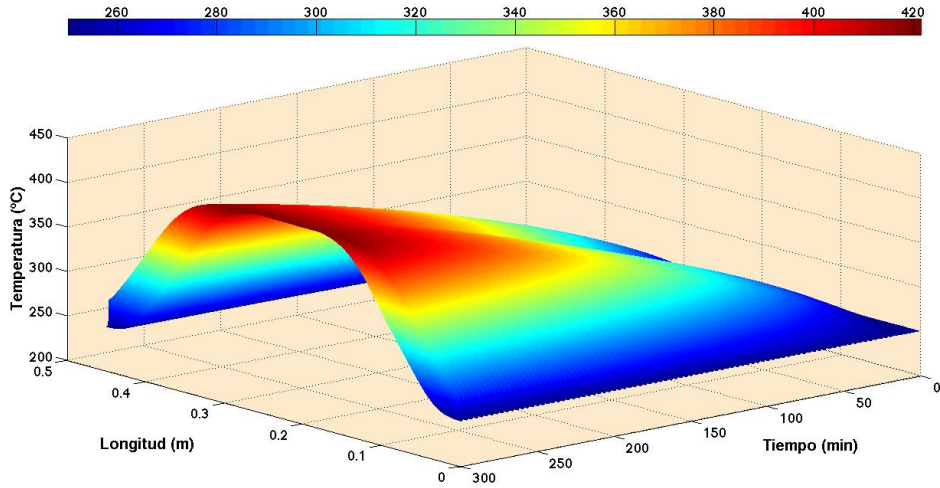


Figura 129. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 15 LN/min, temperatura de alimentación a 250°C, precalentamiento a 250°C y  $t_{sw} = 100$  s.

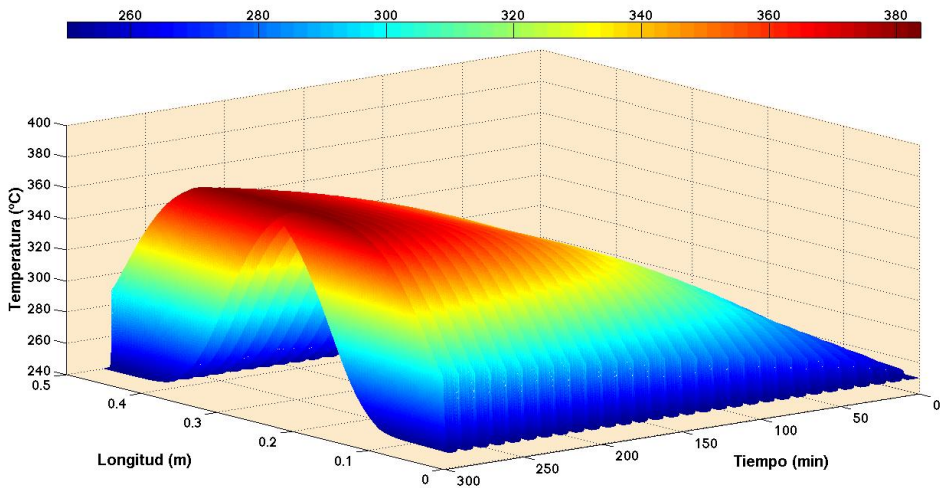


Figura 130. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 15 LN/min, temperatura de alimentación a 250°C, precalentamiento a 250°C y  $t_{sw} = 300$  s.

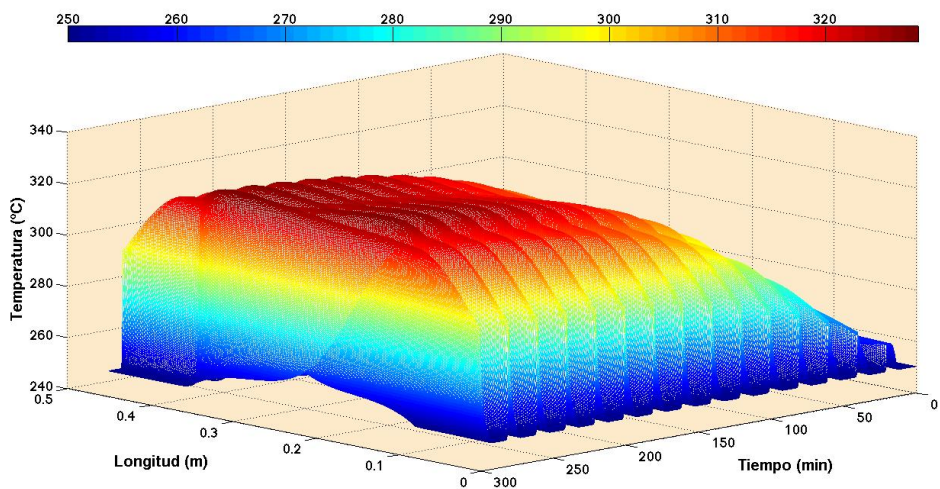


Figura 131. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 15 LN/min, temperatura de alimentación a 250°C, precalentamiento a 250°C y  $t_{sw} = 600$  s.

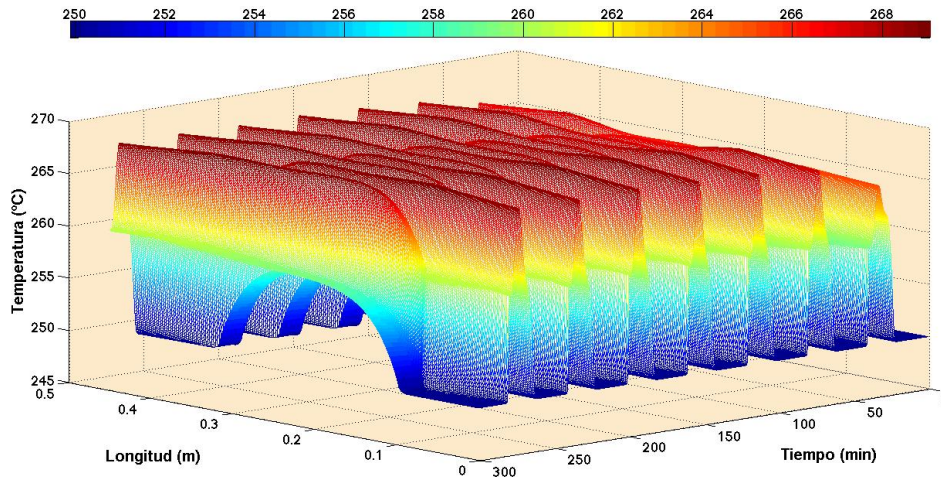


Figura 132. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 15 LN/min, temperatura de alimentación a 250°C, precalentamiento a 250°C y  $t_{sw} = 1200$  s.

Se observa que a medida que el tiempo de conmutación aumenta, la temperatura máxima alcanzadas en el lecho para el tiempo final (5 horas) decrece. La Figura 133 expone la temperatura a lo largo del lecho a la mitad del último ciclo y al final del mismo. Se puede ver como la onda de temperatura no se mantiene dentro del lecho para tiempos de conmutación elevados. Las simulaciones corresponden a una alimentación de 15 LN/min a 250°C, con 750 ppmV de cada uno de los dos reactivos.

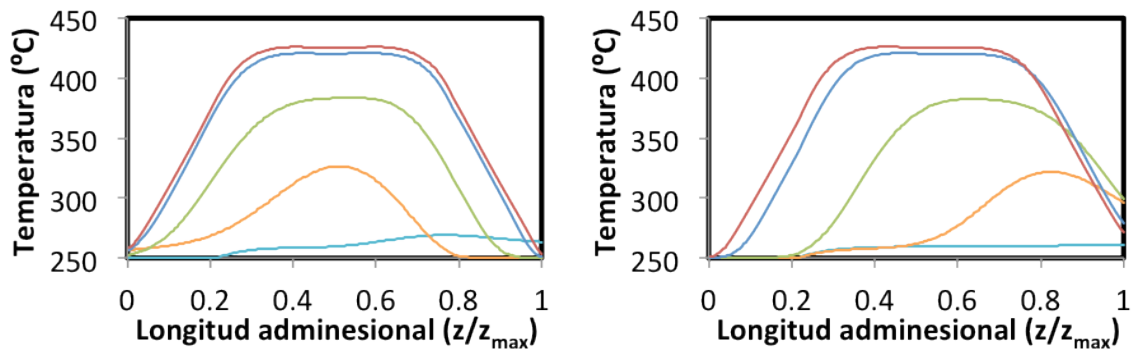


Figura 133. Temperatura del lecho a la mitad (izda.) y al final (dcha.) del último ciclo de reacción para 15 LN/min, alimentación a 250°C y 5 h de reacción. Las series corresponden a los tiempos de conmutación de de 50 (—), 100 (—), 300 (—), 600 (—) y 1200 (—) s.

Asimismo, la forma de cúpula que se consigue en tiempos de conmutación menores de 300 s se pierde al trabajar a tiempos mayores, para los que el perfil de temperatura oscila fuertemente a lo largo del ciclo. En los casos en los que se trabaja con los tiempos más elevados la temperatura a la salida prácticamente coincide con la diferencia de temperatura adiabática para las condiciones de alimentación simuladas (10°C). De todas maneras el operar con tiempos de conmutación demasiado bajos implica un mayor estrés mecánico para las

electroválvulas que se encargan de modificar el sentido de flujo de la alimentación y un aumento en la cantidad de reactivos que son eliminados del sistema sin pasar por el reactor en los espacios muertos que quedan entre la posición de las electroválvulas y el reactor.

Ya que se encontró una acumulación de calor apreciable para los tiempos de conmutación más bajos, se planteó una nueva serie de simulaciones para estudiar en más detalle las condiciones que permiten trabajar de manera estable. Por un lado se han utilizado distintas temperaturas de precalentamiento del lecho, manteniendo las condiciones de alimentación constantes en 20 LN/min, con una temperatura de alimentación de 100°C, una concentración de los reactivos de 500 ppmV y variando los tiempos de conmutación. En las figuras siguientes (Figura 134 a Figura 137) se muestran las simulaciones correspondientes a precalentamiento del lecho a 350°C y concentraciones de los reactivos de 500 ppmV ( $\Delta T_{\text{adi}} = 7^\circ\text{C}$ ), para un flujo de alimentación de 20 LN/min y temperatura de alimentación 100°C. Los tiempos de conmutación se variaron entre los 50 y los 600 s, y el tiempo total de reacción fue de 5 horas

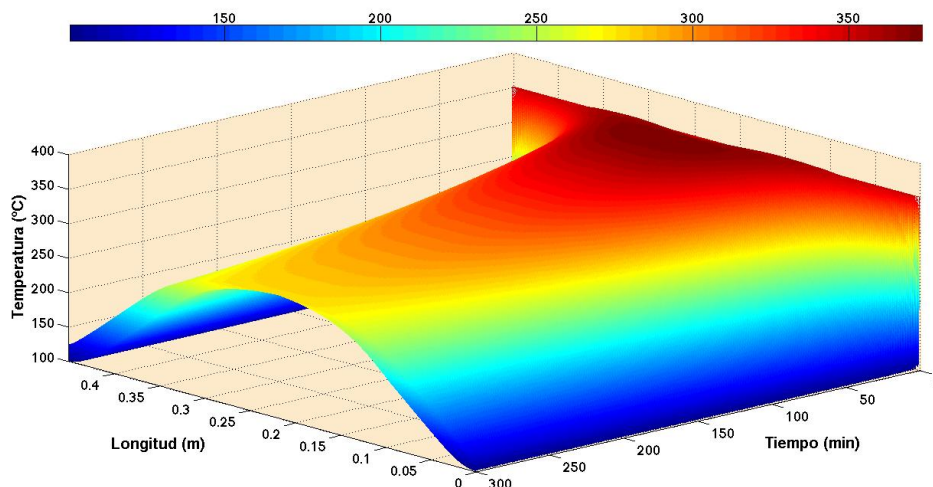


Figura 134. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C, precalentamiento a 350°C y  $t_{\text{sw}} = 50$  s.



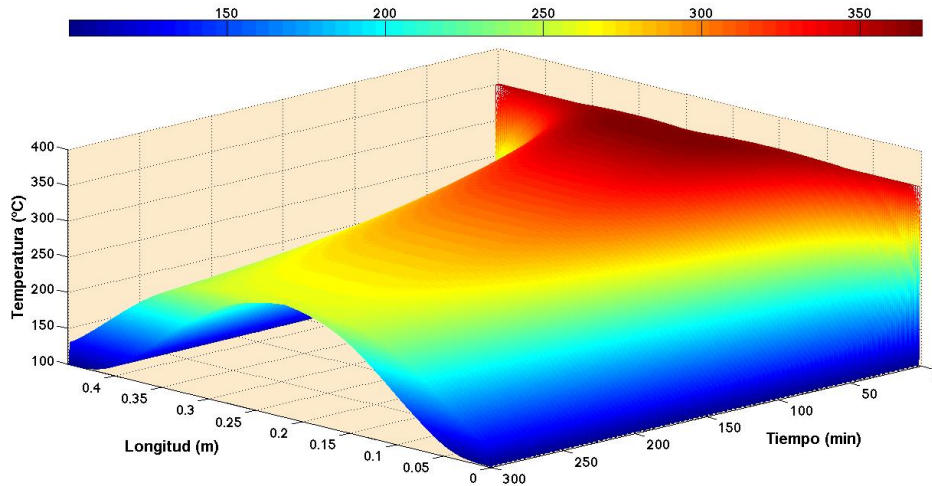


Figura 135. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C, precalentamiento a 350°C y  $t_{sw} = 100$  s.

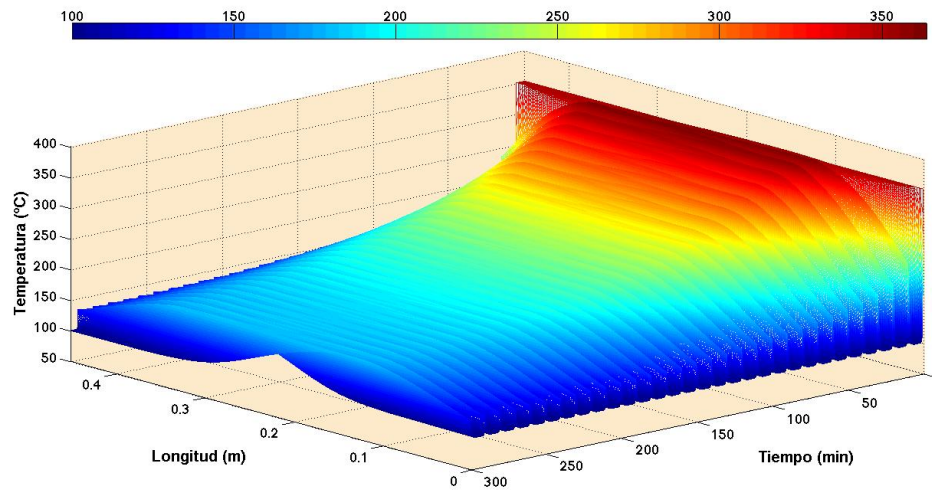


Figura 136. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C, precalentamiento a 350°C y  $t_{sw} = 300$  s.

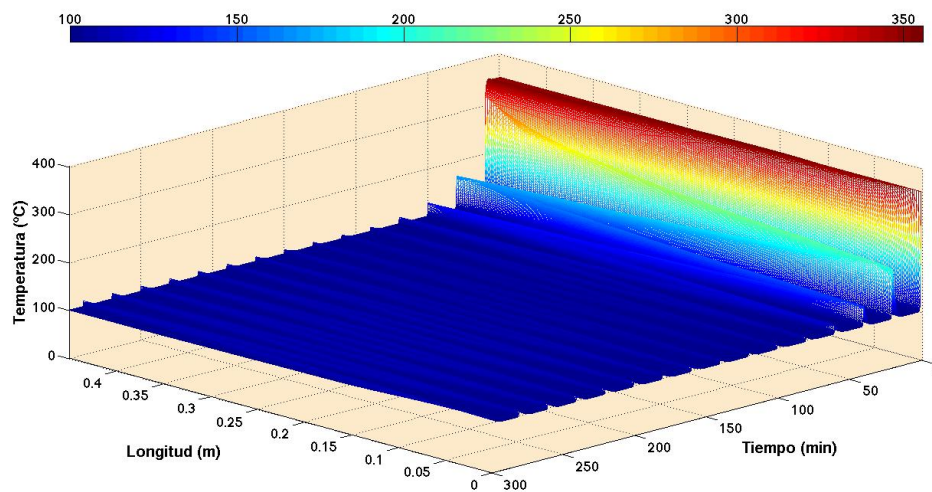


Figura 137. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C, precalentamiento a 350°C y  $t_{sw} = 600$  s.

Tras terminar el tiempo fijado de 5 horas, cuando el tiempo de conmutación es inferior a 300 s se sigue manteniendo una temperatura del sólido por encima de los 200°C, con una conversión de NO de más del 90%, mientras que para tiempos de conmutación superiores el reactor se extingue.

Se han realizado simulaciones para tiempos de reacción mayores, con el fin de comprobar si los resultados anteriores se mantienen para tiempos de reacción altos, hasta 20 h. En la Figura 139, que corresponde a tiempo de conmutación 100 s, con alimentación 20 LN/min a 350°C y precalentamiento del lecho a 350°C, se observa que el reactor se mantiene a temperatura superior a 200°C. La conversión de NO es superior al 96 % y la concentración de amoníaco a la salida no sobrepasa el 4% del valor de entrada.

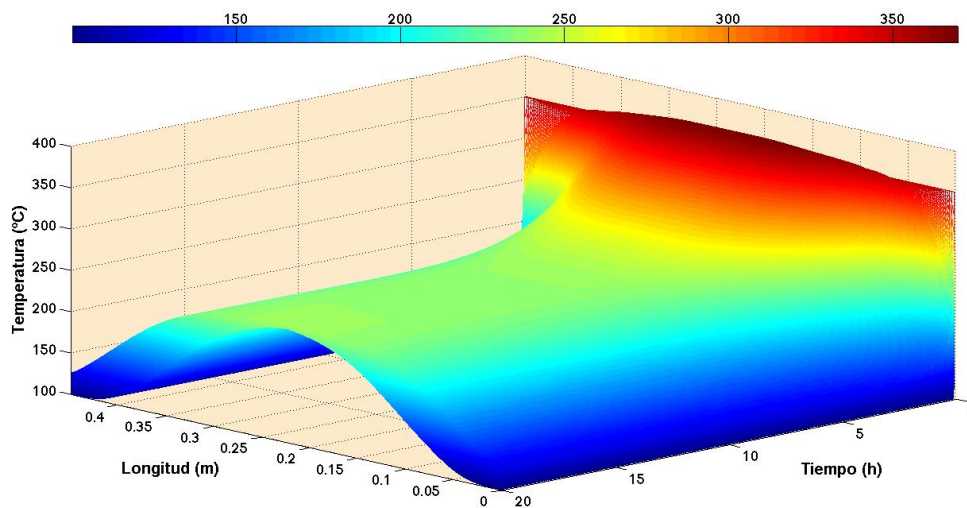


Figura 138. Perfil de temperatura del lecho para una simulación de reacción a 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C, precalentamiento a 350°C,  $t_{sw} = 100$  s y 20 h de reacción.

En cuanto a los perfiles de la fracción del lecho ocupado por el amoníaco, en la Figura 139 se muestran los perfiles evaluados cada 2.5 h hasta las 15 h de reacción

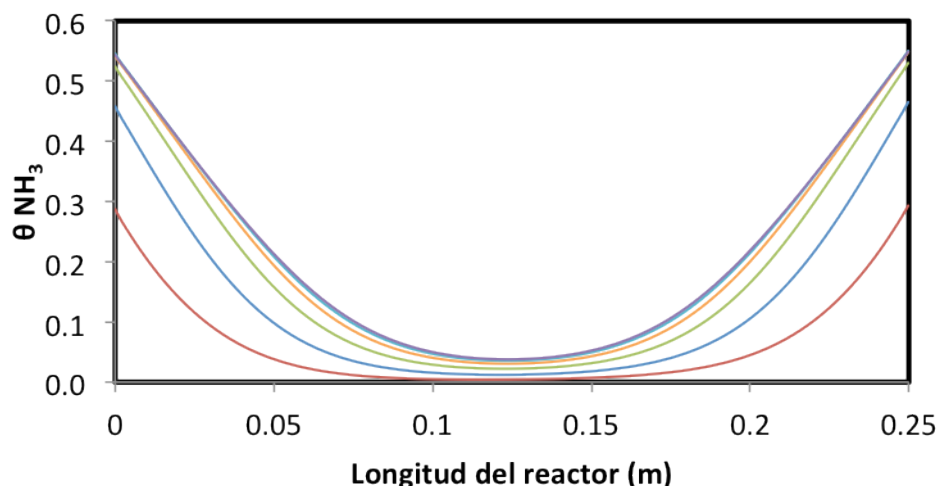


Figura 139. Fracción del lecho ocupado por el  $\text{NH}_3$  para la simulación de 20 LN/min,  $t_{\text{sw}}=100$  s, alimentación a  $100^\circ\text{C}$ , precalentamiento del lecho a  $350^\circ\text{C}$  y 20 h de reacción. Las series corresponden a los tiempos de 2.5 (—), 5 (—), 7.5 (—), 10 (—), 12.5 (—) y 15 (—) h.

Se observa cómo las primeras horas el lecho se encuentra prácticamente vacío en la zona central, ya que la temperatura de reacción en esos momentos supera los  $300^\circ\text{C}$  y la desorción se favorece. Al transcurrir el tiempo, la fracción de lecho ocupada en la parte central aumenta hasta alcanzar valores cercanos al 5%. Este ligero aumento en la fracción de amoníaco adsorbido puede favorecer la respuesta de este sistema ante perturbaciones en la alimentación, si bien esas perturbaciones pueden afectar a la temperatura de reacción y provocar la extinción de la misma. Se han realizado pruebas para evaluar la robustez del sistema ante perturbaciones en la alimentación. Partiendo de un lecho que se encuentra operando de manera estable, se elimina la corriente de NO durante un tiempo fijo y, tras ese periodo en el que no hay reacción, se vuelve a alimentar de manera estequiométrica y se sigue la evolución de las concentraciones y la temperatura del lecho, con el fin de determinar si el reactor se extingue.

Como ejemplo se muestra el caso en el que se utiliza la simulación a 20 LN/min, temperatura de alimentación a  $100^\circ\text{C}$  y  $t_{\text{sw}} = 100$  s. Tras 5 horas de reacción (Figura 135) se corta la corriente de NO durante 1 hora y, una vez transcurrido ese tiempo, se vuelve a alimentar NO en proporción estequiométrica de manera ininterrumpida durante 2 horas. En la Figura 140 se observa que la temperatura máxima de lecho comienza a descender en el momento en que se corta la alimentación de NO.

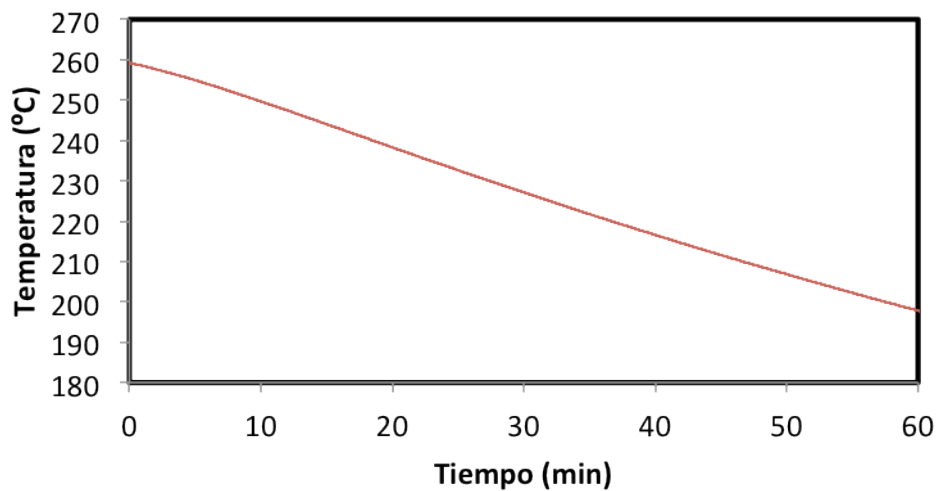


Figura 140. Evolución de la temperatura máxima del lecho durante el tiempo en el que se perturba el sistema (se elimina el NO de la alimentación). La alimentación es 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C y  $t_{sw} = 100$  s.

La Figura 141 muestra la evolución de la temperatura del lecho en el periodo de reacción tras volver a alimentar NO y amoníaco al sistema, observándose que el reactor vuelve a calentarse y es capaz de operar de forma estable.

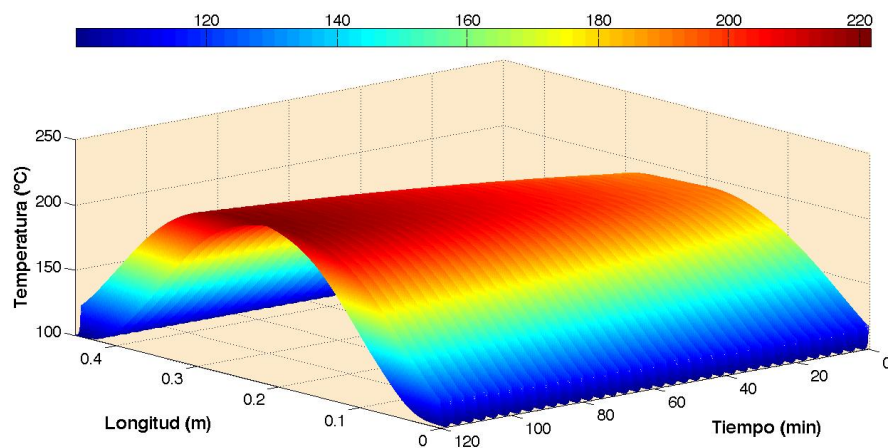


Figura 141. Perfil de temperatura del lecho en la reacción tras la perturbación a 20 LN/min, temperatura de alimentación a 100°C y  $t_{sw} = 100$  s.

Por lo tanto, la operación SCR en flujo inverso adiabático ofrece la posibilidad de trabajar de manera que la alimentación al proceso se realice a temperatura significativamente inferior a la temperatura de reacción, aunque esto requiere la operación en condiciones determinadas, que han de controlarse de manera eficiente a lo largo del proceso. La temperatura de pre-calentamiento también es importante, y no debe ser excesivamente alta, puesto que los

catalizadores pueden desactivarse al utilizar temperaturas de precalentamiento demasiado elevadas.

Estos resultados se encuentran en concordancia con los estudios de (Botar-Jid y col. 2009; [n.22]), en los que, a través de simulaciones, operan de manera autotérmica alimentando los gases a temperatura ambiente y precalentando el lecho a 377°C.





# **C**ONCLUSIONES



## 5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de esta Tesis Doctoral se resumen en los puntos siguientes:

- El método de respuesta transitoria ha sido adecuado para determinar los valores de los parámetros de adsorción y cinéticos correspondientes a la reducción selectiva catalítica de  $\text{NO}_x$  con amoníaco. Esos parámetros se han usado en el modelo matemático desarrollado para la simulación de esta reacción en reactores catalíticos de lecho fijo y de flujo inverso.
- Los parámetros difusionales tienen un efecto importante sobre el sistema en los dispositivos experimentales de mayor tamaño, como los reactores piloto. Estos parámetros han sido determinados en una unidad experimental de lecho fijo isoterma de manera satisfactoria.
- El modelo matemático desarrollado para la simulación de los reactores fue validado por comparación con resultados experimentales.
- La metodología utilizada para estudiar la influencia de las condiciones de operación y las variables de diseño en el funcionamiento del reactor, utilizando dos reactores experimentales, y mediante el modelo de simulación validado, ha proporcionado resultados satisfactorios.
- Se ha encontrado que la posición de la inyección del amoníaco dentro del sistema, ya sea conjuntamente con el NO (*cocorriente*) o de manera separada en el medio del reactor (*alimentación central*), tiene gran influencia en la operación del reactor. Se ha encontrado que la inyección del amoníaco en el medio del reactor da mejores resultados, dado que se produce un pronunciado descenso de la cantidad de amoníaco emitida en el proceso de reducción, sin disminuir la conversión de la reacción.

- Los resultados de simulación indican que la eficacia del reactor mejora al aumentar la longitud y al diámetro del reactor hasta determinados valores, a partir de los cuales no se produce mejora significativa. Esto permite diseñar los reactores más eficientes.
- Los experimentos con el reactor de flujo inverso adiabático y las simulaciones realizadas han permitido determinar que el reactor de flujo inverso es capaz de almacenar el calor de reacción dentro del sistema, de modo que la temperatura del lecho puede ser sustancialmente mayor que la de la alimentación. Como consecuencia, la cinética de la operación se ve favorecida.
- Se ha determinado que una de las variables más importante en la operación del reactor de flujo inverso es el tiempo de conmutación del sentido de flujo o *switching time*. Trabajando con valores adecuados de este parámetro, se puede conseguir la operación estable y eficiente del reactor, incluyendo el mejor aprovechamiento del calor de reacción.



# **C**ONCLUSIONS



## 6. CONCLUSIONS

The main conclusions of this Thesis can be summarized in the following points:

- The *transient respond method* was a good tool to evaluate the adsorption and kinetic parameters involved in the  $\text{NH}_3$ -SCR. The determined set of parameters was used in the dynamic model developed for the simulation of this reaction in fixed bed and reverse flow reactors.
- The mass transfer parameters are important in the operation of bigger reactors, such as pilot units. These parameters used were determined experimentally in an isothermal pilot scale fixed bed reactor.
- The mathematical model developed for the simulation of RFR was validated by comparison to experimental results.
- The methodology used to study the influence of operation condition and design variables on the reactor performance, using both experiments with two reaction units, and the validated simulation model, has provided voluble results.
- The ammonia injection position in RFR (together with NO, or individually in the middle of the reactor) affects greatly the reactor performance. Injecting ammonia in the middle of the reactor, gives better results, as ammonia leakage decreased strongly without losing NO conversion.
- Simulation results indicate that the reactor efficiency increases when increasing reactor length and diameter in a given range. Further increases in length or diameter do not provide any increase in performance. These results allow the design of more efficient reactors.

- Experiments on an adiabatic RFR unit and simulations show that RFR is able of storing the reaction heat, resulting in a bed temperature substantially higher than the feed temperature. As a result, the reaction kinetics is accelerated.
- It has been determined that switching time is a key variable for RFR operation. By optimizing this variable it is possible to improve greatly the stable performance of the process, including energy efficiency.





# ***B***IBLIOGRAFÍA



---

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Agency., E. E. 2001. *Nec Directive Status Report 2010* [Online]. Available: <http://www.eea.europa.eu/publications/nec-directive-status-report-2010>.
2. Agency., E. E. 2010. *Emissions by Sector of Nitrogen Oxides - 2008 (EEA Member Countries)* [Online]. Available: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-nitrogen-oxides-emissions-eea-member-countries-1>.
3. Alemany, L., Lietti, L., Ferlazzo, N., Forzatti, P., Busca, G., Giamello, E. y Bregani, F. 1995. Reactivity and Physicochemical Characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> Catalysts. *J. Catal.*, 155, 117.
4. Arrègle, J. 2002. *Procesos Y Tecnología De Maquinas Y Motores Termicos*, Universidad Politecnica de Valencia.
5. Bahamonde, A. 2003. *Eliminación De NO<sub>x</sub> En Gases De Combustión, Reducción Catalítica Selectiva* [Online]. Available: <http://www.estrucplan.com.ar/Articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=700>.
6. Baiker, A., Dollenmeier, P., Glinski, M. y Reller, A. 1987. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia: II. Monolayers of Vanadia Immobilized on Titania-Silica Mixed Gels. *Appl. Catal.*, 35.
7. Balaji, S., Fuxman, A., Lakshminarayanan, S., Forbes, J. F. y Hayes, R. E. 2007. Repetitive Model Predictive Control of a Reverse Flow Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 2154.
8. Balle, P., Geiger, B. y Kureti, S. 2009. Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> on Fe/HBEA Zeolite Catalysts in Oxygen-Rich Exhaust. *Appl. Catal. B-Environ.*, 85, 109.
9. Baxter, L. 2005. Biomass Impacts on SCR Catalyst Performance. IEA Bioenergy technical report.
10. Beld, B. V. D., Borman, R. A., Deckx, O. R., Woezik, B. A.A. V. y Westerterp, K. R. 1994. Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air in a Reverse Flow Reactor: An Experimental Study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2946.
11. Beld, L. V. D. y Westerterp, K. R. 1996. Air Purification in a Reverse-Flow Reactor: Model Simulations vs. Experiments. *AIChE J.*, 42, 1139.
12. Ben-Tullilah, M., Alajem, E., Gal, R. y Sheintuch, M. 2003. Flow-Rate Effects in Flow-Reversal Reactors: Experiments, Simulations and Approximations. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1135.
13. Berger, R. J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Marin, G. B., De Wilde, J., Olea, M., Chen, D., Holmen, A., Lietti, L., Tronconi, E. y Schuurman, Y. 2008. Dynamic Methods for Catalytic Kinetics. *Appl. Catal. A-Gen.*, 342, 3.
14. Blanks, R. F., Wittrig, T. S. y Peterson, D. A. 1990. Bidirectional Adiabatic Synthesis Gas Generator. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2407.

15. Bolwerk, R., Ebertsch, G., Heinrich, M., Plickert, S. y Oerter, M. 2006. German Contribution to the Review of the Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries Part II. Germany.
16. Bond, G. C. y Tahir, S. F. 1991. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. Preparation, Characterization and Catalytic Activity. *Appl. Catal.*, 71, 1.
17. Boreskov, G. K. y Matros, Y. S. 1983. Unsteady-State Performance of Heterogeneous Catalytic Reactors. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 25, 551.
18. Borisova, E., Noskov, A. y Bobrova, L. 1997. Effect of Unsteady-State Catalyst Surface on the SCR-Process. *Catal. Today*, 38, 97.
19. Bosch, H. y Janssen, F. 1988. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. *Catal. Today*, 2, 5.
20. Bosch, H. y Janssen, F. 1988. Formation and Control of Nitrogen Oxides. *Catal. Today*, 2, 369.
21. Bosch, M. H., Bongers, A., Enoch, G., Snel, R. y Ross, J. 1989. Lithium-Vanadium Bronzes as Model Catalysts for the Selective Reduction of Nitric Oxide. *Catal. Today*, 4, 139.
22. Botar-Jid, C. C., Agachi, P. S. y Fissore, D. 2009. Comparison of Reverse Flow and Counter-Current Reactors in the Case of Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>. *Comput. Chem. Eng.*, 33, 782.
23. Bureau, T. E. I. 2003. *Bref: Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector* [Online]. Available: <http://eippcb.jrc.es/reference/>.
24. Busca, G., Larrubia, M., Arrighi, L. y Ramis, G. 2005. Catalytic Abatement of NO<sub>x</sub>: Chemical and Mechanistic Aspects. *Catal. Today*, 107-108, 139.
25. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. y Berti, F. 1998. Chemical and Mechanistic Aspects of the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia over Oxide Catalysts: A Review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 18, 1.
26. Chapman, S. 1930. A Theory of Upper Atmospheric Layer. *Memory Royal Society*, 3, 103.
27. Chen, J., Yang, H., Wang, N., Ring, Z. y Dabros, T. 2008. Mathematical Modeling of Monolith Catalysts and Reactors for Gas Phase Reactions. *Appl. Catal. A-Gen.*, 345, 1.
28. Cho, S. 1994. Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO<sub>x</sub> Removal. *Chem. Eng. Prog.*, 90, 39.
29. Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Chatterjee, D., Burkhardt, T. y Weibel, M. 2007. NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> for Diesel Exhausts Aftertreatment: Role of NO<sub>2</sub> in Catalytic Mechanism, Unsteady Kinetics and Monolith Converter Modelling. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 5001.

30. Ciardelli, C., Nova, I., Tronconi, E., Konrad, B., Chatterjee, D., Ecke, K. y Weibel, M. 2004. SCR-DeNO(x) for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment: Unsteady-State Kinetic Study and Monolith Reactor Modelling. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 5301.
31. Congress, G. C. 2011. *EEA Reports Finds Europe to Exceed NO<sub>x</sub> Emission Ceiling, Mostly Due to Road Transport* [Online]. Available: <http://www.greencarcongress.com/2011/06/eea-reports-finds-europe-to-exceed-nox-emission-ceiling-mostly-due-to-road-transport.html>.
32. Crutzen, P. J. 1971. Ozone Production Rates in an Oxygen-Hydrogen-Nitrogen Oxide Atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 76, 7311.
33. Cybulski, A. y Moulijn, J. A. 1994. Monoliths in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Rev.*, 36, 179.
34. Devadas, M., Piazzesi, G., Kroeher, O. y Wokaun, A. 2005. Mechanistic and Catalytic Investigation of Fe-ZSM-5 for Urea SCR. *International Symposium on Air Pollution Abatement Catalysis*. Krakow, Poland.
35. Dhanushkodi, S. R., Mahinpey, N. y Wilson, M. 2008. Kinetic and 2D Reactor Modeling for Simulation of the Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> in the Monolith Honeycomb Reactor. *Process Saf. Environ.*, 86, 303.
36. Diez, F., Vega, A., Ordóñez, S., Hevia, M. a. G., Baldi, G., Barresi, A. A., Fissore, D. y Cittadini, M. 2005. Dispositivo Para El Control De Flujo De Calor a Través De La Pared En Equipos Pequeños. *Patente ES*, 2 239 542 A1.
37. Do, D. D. 1998. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Queensland, Australia, Imperial College Press.
38. Ferreira, Q. F., Costa, C. A. y Masetti, S. 1999 Reverse Flow Reactor for a Selective Oxidation Process. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 4615.
39. Fissore, D., Barresi, A. y Botar-Jid, C. 2006. NO<sub>x</sub> Removal in Forced Unsteady-State Chromatographic Reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 3409.
40. Fissore, D., Barresi, A. A., Baldi, G., Hevia, M. a. G., Ordoñez, S. y Díez, F. V. 2005. Design and Testing of Small-Scale Unsteady-State Afterburners and Reactors. *AIChE J.*, 51, 1654.
41. Forzatti, P. 2001. Present Status and Perspectives in De-NO<sub>x</sub> SCR Catalysis. *Appl. Catal. A-Gen.*, 222, 221.
42. Forzatti, P., Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L. y Tronconi, E. 2006. NO<sub>x</sub> Removal Catalysis under Lean Conditions. *Catal. Today.*, 117, 316.
43. Forzatti, P. y Lietti, L. 1996. Recent Advances in De-NO(x)Ing Catalysis for Stationary Applications. *Heterogen. Chem. Rev.*, 3, 33.
44. Froment, G. F. y Bischoff, K. B. 1979. *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley y Sons. New York.
45. Gálvez, M. E., Boyano, A., Lázaro, M. J. y Moliner, R. 2008. A Study of the Mechanisms of NO Reduction over Vanadium Loaded Activated Carbon Catalysts. *Chem. Eng. J.*, 144, 10.

46. Glöcker, B., Kolios, G. y Eigenberger, G. 2003. Analysis of a Novel Reverse-Flow Reactor: Concept for Autothermal Methane Steam Reforming. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 593.
47. Groote, A. M. D., Froment, G. F. y Kobylinski, T. 1996. Synthesis Gas Reduction from Natural Gas in a Fixed Bed Reactor with Reversed Flow. *Can. J. Chem. Eng.*, 74, 735.
48. Groppi, G., Belloli, A., Tronconi, E. y Forzatti, P. 1995. A Comparison of Lumped and Distributed Models of Monolith Catalytic Combustors. *Chem. Eng. Sci.*, 50, 2705.
49. Group, T. W. B. 1998. Pollution Prevention and Abatement Handbook. Toward Cleaner Production, Washington D.C.
50. Hagström, P. BAT Process Selection and Split Views. European Conference on The Sevilla Process: A Driver for Environmental Performance in Industry, 2000 Stuttgart.
51. Heck, R. 1999. Catalytic Abatement of Nitrogen Oxides-Stationary Applications. *Catal. Today.*, 54, 519.
52. Hevia, M., Ordoñez, S., Díez, F., Fissore, D. y Barresi, A. 2005. Design and Testing of a Control System for Reverse-Flow Catalytic Afterburners. *AIChE J.*, 51, 3020.
53. Hevia, M. y Pérez-Ramírez, J. 2008. Assessment of the Low-Temperature EnviNOx<sup>®</sup> Variant for Catalytic N<sub>2</sub>O Abatement over Steam-Activated FeZSM-5. *Appl. Catal. B: Environ.*, 77, 248.
54. Hevia, M. a. H., Ordoñez, S. y Díez, F. 2003. Catalytic Reactors with Periodic Flow Reversal: Operation, Modelling and Applications. *Afinidad*, 60, 422.
55. Hoyos, A., Jiménez, M. y Ortiz, A. 2008. Tecnologías Para La Reducción De Emisiones De Gases Contaminantes En Plantas Cementeras. *Ingeniería e Investigación* 3, 24, 41.
56. Hyuk, J. O. 2004. Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric Oxide (NO) with Ammonia over Vanadia-Based and Pillared Interlayer Clay-Based Catalysts. AyM University.
57. Inc., E. 2006. Assessment of NO<sub>x</sub> Emissions Reduction Strategies for Cement Kilns - Ellis County. Cincinnati, Ohio.
58. Ingemar Odenbrand, C. U., Bahamonde, A., Avila, P. y Blanco, J. 1994. Kinetic-Study of the Selective Reduction of Nitric-Oxide over Vanadia-Tungsta-Titania Sepiolite Catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 5, 117.
59. Ingham, D. B. y Pop, I. 2002. *Transport Phenomenain Porous Media II*, Pergamon, Elsevier Science Ltd.
60. Inomata, M., Miyamoto, A. y Murakami, Y. 1980. Mechanism of the Reaction of NO and NH<sub>3</sub> on Vanadium Oxide Catalyst in the Presence of Oxygen under the Dilute Gas Condition. *J. Catal.*, 62, 140.

61. Irandoust, S. y Andersson, B. 1988. Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications. *Catalysis Reviews*, 30, 341.
62. Irfan, M. F., Goo, J. H. y Kim, S. D. 2008. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Based Catalysts for NO Oxidation and NO Reduction in Fast SCR Process. *Appl. Catal. B-Environ.*, 78, 267.
63. Jeong, Y. y Luss, D. 2003. Pollutant Destruction in a Reverse-Flow Chromatographic Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1095.
64. Kamata, H., Takahashi, K. y Odenbrand, C. U. I. 1999. Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(WO<sub>3</sub>)/TiO<sub>2</sub> Commercial SCR Catalyst. *J. Catal.*, 185 106.
65. Kapteijn, F., Singoredjo, L., Dekker, N. J. J. y Moulijn, J. A. 1993. Kinetics of the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/ γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 445.
66. Ke, R., Li, J., Liang, X. y Hao, J. 2007. Novel Promoting Effect of SO<sub>2</sub> on the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Ammonia over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst. *Catal. Commun.*, 8, 2096.
67. Kiely, G. y Veza, J. M. 1999. Ingeniería Ambiental. Fundamentos, Entornos, Tecnologías Y Sistemas De Gestión
68. Koebel y Elsener 1998. Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial DeNO(x)-Catalysts: Experimental Determination of Kinetic and Thermodynamic Parameters. *Chem. Eng. Sci.*, 53, 687.
69. Kolios, G. y Eigenberger, G. 1999. Styrene Synthesis in a Reverse-Flow Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2637.
70. Kolios, G., Frauhammer, J. y Eigenberger, G. 2000. Autothermal Fixed-Bed Reactor Concepts. *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5945.
71. Kolios, G., Frauhammer, J. y Eigenberger, G. 2002. Efficient Reactor Concepts for Coupling of Endothermic and Exothermic Reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1505.
72. Kroeher, O., Devadas, M., Elsener, M., Wokaun, A., Soger, N., Pfeifer, M., Demel, Y. y Mussmann, L. 2006. Investigation of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub> on Fe-ZSM-5 Monolith Catalysts. *Appl. Catal. B.*, 66, 208.
73. Kushwaha, A., Poirier, M., Sapoundjiev, H. y Hayes, R. E. 2004. Effect of Reactor Internal Properties on the Performance of a Flow Reversal Catalytic Reactor for Methane Combustión. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4081.
74. Levenspiel, O. 2004. *Ingeniería De Las Reacciones Químicas*, México, John Wiley y Sons.
75. Lietti, L., Nova, I., Camurri, S., Tronconi, E. y Forzatti, P. 1997. Dynamics of the SCR-DeNO(x) Reaction by the Transient-Response Method. *AIChE J.*, 43, 2559.
76. Lietti, L., Nova, I., Tronconi, E. y Forzatti, P. 1998. Transient Kinetic Study of the SCR-DeNO(x) Reaction. *Catal. Today.*, 45, 85.

77. Lietti, L., Ramis, G., Berti, F., Toledo, G., Robba, D., Busca, G. y Forzatti, P. 1998. Chemical, Structural and Mechanistic Aspects on NO<sub>x</sub> SCR over Commercial and Model Catalysts. *Catal. Today*, 42, 101.
78. Lin, M. L. y Knenlein, M. J. 2000 Cement Kiln NO<sub>x</sub> Reduction Experience Using the NO<sub>x</sub>out<sup>®</sup> Process. *International Joint Power Generation Conference*. Miami Beach, Florida.
79. Long, R. Q. y Yang, R. T. 1999. Catalytic Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia. *J. Catal.*, 188, 332.
80. Marangozis, J. 1992. Comparison and Analysis of Intrinsic Kinetics and Effectiveness Factors for the Catalytic Reduction of NO with Ammonia in the Presence of Oxygen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 987.
81. Marcus, P. y Hinnen, C. 1997. Xps Study of the Early Stages of Deposition of Ni, Cu and Pt on Hopg. *Surface Science*, 392, 134.
82. Marin, P., Fissore, D., Barresi, A. A. y Ordonez, S. 2009. Simulation of an Industrial-Scale Process for the SCR of NO<sub>x</sub> Based on the Loop Reactor Concept. *Chem. Eng. Process.*, 48, 311.
83. Marin, P., Hevia, M., Ordoñez, S. y Díez, F. 2005. Combustion of Methane Lean Mixtures in Reverse Flow Reactors: Comparison between Packed and Structured Catalyst Beds. *Catal. Today.*, 105, 701.
84. Marín, P., Ordóñez, S. y Díez, F. 2008. Reactores Catalíticos No Estacionarios Para Tratamiento De Emisiones Gaseosas. *Ingeniería Química* 456, 132.
85. Marín, P., Ordóñez, S. y Díez, F. 2008. Reactores De Flujo Inverso Con Catalizador Particulado Y Monolítico Para La Combustión De Mezclas Pobres Hidrocarburo-Aire.
86. Matros, Y. S. 1989. Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 43.
87. Matros, Y. S. y Bunimovich, G. A. 1996. Reverse-Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors. *Catal. Reviews.*, 17, 293.
88. Matros, Y. S., Bunimovich, G. A. y Noskov, A. 1993. The Decontamination of Gases by Unsteady-State Catalytic Method: Theory and Practice. *Catal. Today.*, 17, 261.
89. Morikawa, S., Yoshida, H., Takahashi, K. y Kurita, S. 1981. Improvement of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalyst for NO<sub>x</sub> Reduction with NH<sub>3</sub> in Flue Gases. *Chemistry Letters*, 10, 251.
90. Nalpantidis, K., Platte, F., Agar, D. M. y Turek, S. 2006. Elucidation of Hybrid N<sub>2</sub>O Decomposition Using Axially Structured Catalyst in Reverse Flow Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 3176.
91. Navarra, U. D. 1998. *Libro Electronico: Tecnología Del Medio Ambiente* [Online]. Available: <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/10CAtm1/330Smog.htm>.



- 
92. Nicosia, D., Czekaj, I. y Kroeher, O. 2008. Chemical Deactivation of  $V_2O_5/WO_3-TiO_2$  SCR Catalysts by Additives and Impurities from Fuels Lubrication Oils and Urea Solution - Part II. Characterization Study of the Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals. *Appl. Catal. B-Environ.*, 77, 228.
  93. Nieken, U., Kolios, G. y Eigenberger, G. 1994. Fixed-Bed Reactors with Periodic-Flow Reversal: Experimental Results for Catalytic Combustion. *Catal. Today*, 20, 335.
  94. Nieken, U., Kolios, G. y Eigenberger, G. 1995. Limiting Cases and Approximate Solutions for Fixed-Bed Reactors with Periodic-Flow Reversal. *AIChE J*, 41, 1915.
  95. Nijdam, J. y Vandergeld, C. 1997. Experiments with a Large-Scale Reverse Flow Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 52, 2729.
  96. Nova, I., Beretta, A., Groppi, G., Lietti, L., Tronconi, E. y Forzatti, P. 2006. Monolithic Catalysts for Nox Removal from Stationary Sources. In: Taylor y Francis Group, L. (ed.) *Structured Catalysts and Reactors*. 2nd Edition.
  97. Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E. y Forzatti, P. 2001. Transient Response Method Applied to the Kinetic Analysis of the DeNO(x)-SCR Reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1229.
  98. Odenbrand, C.U.I., Bahamonde, A., Ávila P. y Blanco, J. 1994. Kinetic-Study of the Selective Reduction of Nitric-Oxide over Vanadia-Tungsta-Titania Sepiolite Catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 5, 117.
  99. Odenbrand, C. U. I., Lundin, S. T. y Andersson, L. a. H. 1985. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, I. The Reduction of NO. *Appl. Catal.*, 18, 335.
  100. Orsenigo, C., Beretta, A., Forzatti, P., Svachula, J., Tronconi, E., Bregani, F. y Baldacci, A. 1996. Theoretical and Experimental Study of the Interaction between  $NO_x$  Reduction and  $SO_2$  Oxidation over DeNO<sub>x</sub>-SCR Catalysts. *Catal. Today*, 27, 15.
  101. Pärvulescu, V. I., Grange, P. y Delmon, B. 1998. Catalytic Removal of NO. *Catal. Today*, 46, 233.
  102. Pinaeva, Suknev, Budneva, Paukshtis y Balzhinimaev 1996. On the Role of Oxygen in the Reaction of NO Reduction by  $NH_3$  over Monolayer  $V_2O_5-TiO_2$  Catalyst. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 112, 115.
  103. Pinoy, L. J. y Hosten, L. H. 1993. Experimental and Kinetic Modeling Study of DeNO<sub>x</sub> on an Industrial  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  Catalyst. *Catal. Today.*, 17, 151.
  104. Prieto, I. 2008. *Reducción De Emisiones Contaminantes En Grandes Instalaciones De Combustión* [Online]. Universidad de Oviedo. Available: [http://ocw.uniovi.es/file.php/13/1C\\_C12757\\_0910/04\\_GT17\\_Reducion\\_de\\_NOX\\_en\\_humos.pdf](http://ocw.uniovi.es/file.php/13/1C_C12757_0910/04_GT17_Reducion_de_NOX_en_humos.pdf).
  105. Qi, G. S. y Yang, R. T. 2005. Ultra-Active Fe/Zsm-5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. *Appl. Catal. B-Environ.*, 60, 13.
  106. Qingya, L., Zhenyu, L. y Chengyue, L. 2006. Adsorption and Activation of  $NH_3$  During Selective Catalytic Reduction of NO by  $NH_3$ . *Chinese J. Catal.*, 27, 636.

107. Rahkamaa-Tolonen, K., Maunula, T., Lomma, M., Huuhtanen, M. y Keiski, R. L. 2005. The Effect of NO<sub>2</sub> on the Activity of Fresh and Aged Zeolite Catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR Reaction. *Catal. Today*, 100, 217.
108. Ramis, G., Busca, G., Bregani, F. y Forzatti, P. 1990. Fourier Transform-Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Oxide and Ammonia on Vanadia-Titania and Mechanism of Selective Catalytic Reduction. *Appl. Catal.*, 64, 259.
109. Rigby, K., Klatt, A., Libuda, T. y Zürlbig, J. 2001. SCR: The Most Effective Technology for NO<sub>x</sub> Reduction in Large Combustion Plants. *NO<sub>x</sub> CONF: International Conference on Industrial Atmospheric Pollution*. Paris.
110. Rodríguez Barea, F. Tecnologías De Desnitrificación: Técnicas Primarias Y Secundarias De Reducción De Nox. I Jornadas Cátedra E.ON España "Tecnologías medioambientales aplicadas al sector eléctrico", 2008 Algeciras. España.
111. Roy, S., Hegde, M. S. y Madras, G. 2009. Catalysis for NO<sub>x</sub> Abatement. *Appl. Energ.*, 86, 2283.
112. Salomons, S., Hayes, R. E., Poirier, M. y Sapoundjiev, H. 2003. Flow Reversal Reactor for the Catalytic Combustion of Lean Methane Mixtures. *Catal. Today*, 83, 59.
113. Sanders, D., Battye, R., Walsh, S. y Lee-Greco, J. 2000. NO<sub>x</sub> Control Technologies for the Cement Industry. *U.S. EPA*.
114. Santos, A., Bahamonde, A., Schmid, M., Avila, P. y Garcia-Ochoa, F. 1998. Mass Transfer Influences on the Design of Selective Catalytic Reduction (SCR) Monolithic Reactors. *Chem. Eng. Process.*, 37, 117.
115. Schreiber, R. J. y Russell, C. O. 2006. The Experience of SCR at Solnhofen and Its Applicability to US Cement Plants. *In: Association, P. C. (ed.)*.
116. Sheintuch, M. y Nekhamkina, O. 2004. Comparison of Flow-Reversal, Internalrecirculation and Loop Reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4065.
117. Silveston, P. L., Hudgins, R. R., Bogdashev, S., Vernijakocskaja, N. y Matros, Y. S. 1994. Modeling of a Periodically Operating Packed Bed SO<sub>2</sub> Oxidation Reactor at High Conversion. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 335.
118. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. a. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. y Siemieniewska, T. 2008. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA.
119. Skalska, K., Miller, J. y Ledakowicz, S. 2010. Trends in NO<sub>x</sub> Abatement: A Review. *Science of The Total Environment*, 408, 3976.
120. Smith, W. y Bobrova, L. 2002. Mathematical Modelling of a Reverse Flow Reactor with Catalytic Surface Dynamics. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 393.
121. Snyder, J. y Subramaniam, B. 1998. Numerical Simulation of a Reverse-Flow NO<sub>x</sub>-SCR Reactor with Side-Stream Ammonia Addition. *Chem. Eng. Sci.*, 53, 127.

- 
122. Suyama, K., Morii, A., Nishimoto, Y. y Yokoyama, N. 1983. 1983 Technical Review. *In: Ind.*, M. H. (ed.).
123. Topsøe, N. Y., Dumesic, J. A. y Topsøe, H. 1995. Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia II. Studies of Active-Sites and Formulation of Catalytic Cycles. *J. Catal.*, 151, 241.
124. Topsøe, N. Y., Topsøe, H. y Dumesic, J. H. 1995. Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia I. Combined Temperature-Programmed in-Situ FTIR and on-Line Mass-Spectroscopy Studies. *J. Catal.* 151, 226.
125. Tronconi, Lietti, Forzatti y Malloggi 1996. Experimental and Theoretical Investigation of the Dynamics of the SCR - DeNO<sub>x</sub> Reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 2965.
126. Tufano, V. y Turco, M. 1993. Kinetic Modelling of Nitric Oxide Reduction over a High-Surface Area V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2.
127. Uherek, E. 2008. *Nitrogen Oxides - Formation and Relevance* [Online]. Available: [http://www.xplora.org/downloads/Knoppix/ESPERE/ESPEREdez05/ESPEREde/www.atmosphere.mpg.de/enid/3\\_Ozon/-Stickoxide\\_20w.html](http://www.xplora.org/downloads/Knoppix/ESPERE/ESPEREdez05/ESPEREde/www.atmosphere.mpg.de/enid/3_Ozon/-Stickoxide_20w.html).
128. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E. y Moulder, J. F. 1979. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, Minnesota, Perkin-Elmer Co.
129. Wiberg, E., Holleman, A. F. y Wiberg, N. 2007. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter.
130. Willey, R. J., Elridge, J. W. y Kittrell, J. R. 1985. Mechanistic Model of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia. *Ind. Eng. Chem.*, 24.
131. Wood, S. C. 1994. Select the Right NO<sub>x</sub> Control Technology – Consider the Degree of Emission Reduction Needed, the Type of Fuel, Combustion Device Design, and Operational Factors. *Chem. Eng. Prog.*, 90, 32.
132. Xiao, W. y Yuan, W.-K. 1999. An SO<sub>2</sub> Converter with Flow Reversal and Interstage Heat Removal: From Laboratory to Industry. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1307.
133. Zahn, V. M., Mangold, M., Krasnyk, M. y Seidel-Morgenstern, A. 2009. Theoretical Analysis of Heat Integration in a Periodically Operated Cascade of Catalytic Fixed-Bed Reactors. *Chem. Eng. Technol.*, 32, 1326.
134. Zheng, Y., Jensen, A. D., Johnsson, J. E. y Thøgersen, J. R. 2008. Deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR Catalyst at Biomass Fired Power Plants: Elucidation of Mechanisms by Lab- and Pilot-Scale Experiments. *Appl. Catal B-Environ.*, 83, 136.
135. Zhu, Z., Liu, Z., Niu, H. y Liu, S. 1999b. Promoting Effect of SO<sub>2</sub> on Activated Carbon-Supported Vanadia Catalyst for NO Reduction by NH<sub>3</sub> at Low Temperatures. *J. Catal.* , 187, 245.





**A**NEXOS



## 8. ANEXOS

### 8.1. Calibración de equipos

#### 8.1.1. Reguladores de flujo másico

Los reguladores de flujo másico que han sido utilizados en este proyecto de Tesis Doctoral son de la empresa “Bronkhorst HIGHTECH”, serie F201. En cuanto a la capacidad de los reguladores, se han utilizado varios dispositivos con capacidades máximas desde 100mLN/min hasta 30 LN/min. Las presiones de operación entre las cuales estos equipos han sido calibrados varían, en función del regulador, entre 3 y 8 bar y todos ellos se encuentran calibrados para N<sub>2</sub>. Ya que en la mayoría de los experimentos llevados a cabo el gas mayoritario es el N<sub>2</sub> no se requiere un ajuste de los valores de consigna por medio de los factores de ajuste suministrados por la empresa.

Los reguladores de flujo másico utilizados para todos los dispositivos experimentales, salvo para el caso del reactor de flujo inverso isoterma, se encuentran conectados a una caja de control externa. En el caso del RFR isoterma los reguladores se controlan por medio del autómeta que ha sido construido.

El principio de funcionamiento es el siguiente. Una parte definida del flujo se conduce por un sensor que consiste en un bypass capilar. Dos unidades de calentamiento y medida de temperatura sucesivas crean y miden una diferencia de temperatura que es proporcional al flujo a través del capilar. Por medio de un distribuidor de flujo (placa porosa de acero) se asegura que el flujo en el interior del regulador es laminar. La señal del sensor regula la válvula de la entrada.

Se ha realizado un calibrado de todos y cada uno de los reguladores antes de comenzar los experimentos, con el fin de comprobar si se cumplían las especificaciones. Para obtener los calibrados se ha acoplado cada uno de los reguladores a una línea en la que se añade un medidor de flujo que se encuentra calibrado. En los casos de reguladores de baja capacidad máxima se utiliza un medidor de burbuja, mientras que para los de capacidades mayores se acopla a la línea un rotámetro.

## 8.1.2. Espectrómetro de masas

El espectrómetro de masas que se ha utilizado en este proyecto como detector para todas las corrientes gaseosas de salida de los dispositivos experimentales es un *Omnistar Prisma*, suministrado por TECNOVAC®.

### 8.1.2.1. Selección de masas

Cada uno de los compuestos que es ionizado y detectado por el espectrómetro de masas posee una huella específica, en función de los pedazos en los que se parte al ionizarse y a la abundancia de cada uno de ellos. Ya que el seguimiento se realiza para determinadas masas hay que saber que compuestos de los que se pueden formar tiene un pico de señal en esa masa y la abundancia relativa. El sistema de análisis procesa las corrientes de iones medidas por el detector y presenta las intensidades de señal para cada una de las masas evaluadas. Las intensidades y abundancias para los gases que participan en el proceso SCR se muestran en la Tabla XXXII.

Tabla XXXII: Masas seleccionadas en el espectrómetro de masas

	14	16	17	18	28	30	32	44	46
<b>Aire</b>	7.2 %	1.8 %	0.03 %	0.14 %	100%	-	16%	0.04 %	-
<b>N<sub>2</sub></b>	7.2 %	-	-	-	100%	-	-	-	-
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	1.1 %	23%	100%	-	-	-	-	-
<b>NH<sub>3</sub></b>	2.2 %	80%	100%	0.04 %	-	-	-	-	-
<b>NO</b>	7.5 %	1.5 %	-	-	-	100%	0.2 %	-	-
<b>NO<sub>2</sub></b>	9.6%	22.3%	-	-	-	100%	-	-	37%
<b>N<sub>2</sub>O</b>	12.9 %	5%	-	-	10.8%	31.1 %	-	100%	0.2 %

Evaluando la señal que corresponde a cada compuesto en función de la abundancia relativa del mismo se puede determinar la concentración de cada uno de los compuestos en continuo.



### 8.1.2.2. Calibrado de las señales de salida, medidas MCD

Con el objeto de conocer las concentraciones de cada uno de los reactivos y de los productos en los gases de salida se realizan pruebas para conseguir una relación entre la intensidad que mide el espectrómetro de masas y la concentración a la que corresponde dicha intensidad. Estos experimentos se realizan con cada uno de los reactivos utilizados, tanto para el caso del amoniaco como para el caso del monóxido de nitrógeno. El protocolo seguido en estas pruebas se indica a continuación.

Se utiliza un reactor en blanco y se hace fluir el gas portador (aire, nitrógeno o helio) a temperatura ambiente hasta que la señal del espectrómetro de masas se mantiene estable. Una vez estabilizada la señal del espectrómetro, se añade al sistema uno de los reactivos a una concentración fija en forma de escalón y se evalúa la señal de respuesta. Realizando el mismo procedimiento para distintas concentraciones de entrada para cada uno de los reactivos, se calcula de manera precisa la recta de calibrado que permite convertir la señal de intensidad en concentración.

Las condiciones de operación evaluadas en estos ensayos para los ensayos en los que el gas portador es el aire se muestran en la Tabla XXXIII. Se han probado todas las combinaciones posibles de cada uno de los valores de las condiciones de operación.

Tabla XXXIII: Condiciones de operación para los ensayos de calibrado de la señal de intensidad

	Gases analizados: NH <sub>3</sub> y NO					
Flujo total (LN/min)	1		2		3	
Concentraciones (ppmV)	142	288	582	1185	2456	25000

Todos los experimentos de calibración se han llevado a cabo por duplicado. Para los calibrados de la señal de amoniaco se han suprimido los valores de intensidad para las concentraciones mayores (2456 y 25000 ppmV). Estos valores se suprimen para obtener la mejor aproximación posible con respecto a los valores normales de operación que se utilizan en los estudios posteriores. Prácticamente para todos los experimentos realizados con amoniaco la concentración máxima no supera las 1000 ppmV.

Otra de las medidas tomadas para evaluar la concentración de entrada de cada uno de los reactivos consiste en realizar un *bypass* de la alimentación que se envía al detector directamente. Este procedimiento se realiza al terminar cada uno de los experimentos realizados y se repite en todos los dispositivos experimentales utilizados. De esta forma se puede comprobar tras cada experimento el valor de intensidad de señal que corresponde a la concentración de cada uno de los reactivos alimentados, pudiendo compensar cualquier desviación que podría darse con respecto al calibrado.

Por último, y tal y como se ha comentado en el apartado anterior (8.1.2.1), el software que viene asociado al espectrómetro de masas posee un modo de medida en el que el análisis de las señales se realiza de manera automática, denominado MCD. Este modo de medida permite el análisis conjunto de las señales de intensidad que forman la huella de un compuesto, calculando automáticamente las concentraciones en continuo. Para operar en este modo se necesita generar una matriz de abundancia para cada uno de las masas evaluadas, similar a la mostrada en la Tabla XXXII. Esta matriz difiere de los datos teóricos expuestos en la tabla anterior, requiriéndose un calibrado específico para cada uno de los gases que se evalúan. Con la ayuda del servicio técnico de TECNOVAC® se ha generado una matriz que puede aportar información cualitativa de las concentraciones a la salida del reactor, ya que no se dispuso de balas de gases con la pureza necesaria como para obtener las relaciones de abundancia ajustadas para todos los compuestos que participan en el proceso.

## 8.2. Preparación de los dispositivos experimentales

### 8.2.1. Reactor de lecho fijo a escala de laboratorio

Como estudio complementario en la caracterización de todos y cada uno de los dispositivos experimentales, se llevan a cabo experimentos para determinar el tiempo muerto del sistema. El tiempo muerto se define como el tiempo que necesita el sistema de detección para observar a la salida un cambio de concentración del compuesto que se está alimentando. Ese tiempo ha de ser compensado a la hora de realizar el análisis de los resultados posteriores, ya que se provoca una modificación de la dinámica del sistema que no depende del proceso.

Con el fin de minimizar el tiempo muerto del sistema, los dispositivos experimentales utilizados se han diseñado cuidadosamente, reduciendo en lo

posible la longitud de todas las conducciones que conectan la alimentación con el reactor y el reactor con el detector.

Los ensayos del tiempo muerto consisten en la introducción de un escalón de un reactivo con una concentración conocida dentro del sistema, controlando el tiempo que transcurre entre el momento de la adición del reactivo y el de detección por parte del espectrómetro de masas. Para el reactor de lecho fijo a escala de laboratorio se han llevado a cabo experimentos por duplicado con flujos de alimentación entre 1 y 3 LN/min.

En la Figura 142 se muestran las intensidades de salida para un escalón de NO a tres flujos de alimentación distintos.

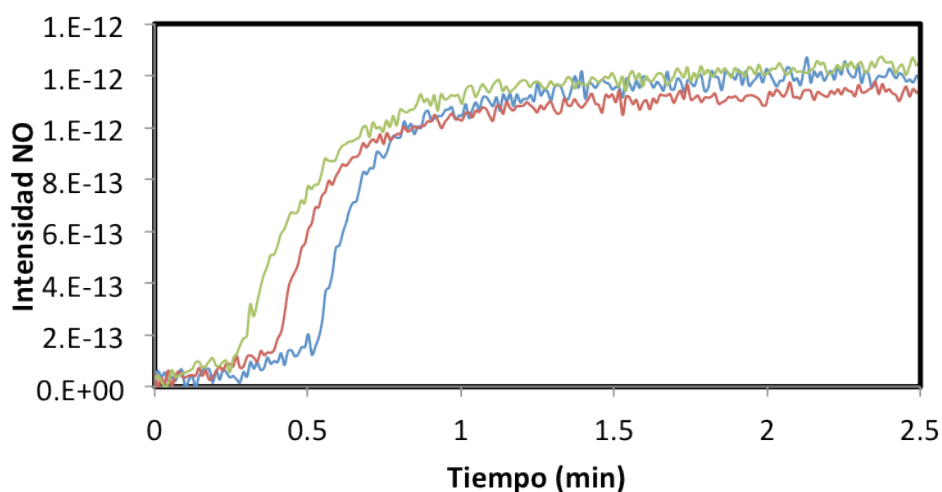


Figura 142. Pruebas de tiempo muerto para el lecho fijo pequeño. Las líneas corresponden a las intensidades de salida del NO para los flujos de 1 (—), 2 (—) y 3 (—) LN/min.

Los resultados de las pruebas de tiempo muerto muestran un retardo máximo de **30 segundos** en las condiciones más desfavorables probadas.

### 8.2.2. Reactor de lecho fijo a escala de planta piloto

El reactor de lecho fijo a escala de planta piloto posee un horno con dos secciones diferenciadas que se controlan por dos termopares situados en la superficie del reactor, uno en el punto medio del reactor y el otro en el punto medio de la resistencia superior. Para conseguir que el reactor opere de manera isoterma se necesita ajustar las temperaturas de control de ambas zonas del horno.

En la siguiente tabla (Tabla XXXIV) se muestran los flujos de alimentación para los que se han calibrados los valores de temperatura del horno.

Tabla XXXIV: Flujos totales de alimentación probados

	Gas portador: Aire de compresor			
Flujo de alimentación (LN/min)	8	10	12	14

En el primer tipo de experimentos se mantiene el flujo total de alimentación constante y se modifican los valores de consigna de las dos secciones del horno de manera individual. Una vez alcanzado el estado estacionario se evalúa la temperatura en el interior del reactor a través de los dos termopares que se encuentran en la superficie del monolito de catalizador.

Como ejemplo de este tipo de pruebas se muestran en la Figura 143 las variaciones de las temperaturas en el interior del reactor (se evalúa tanto la temperatura en la parte inferior (T1) como la que corresponde a la parte superior (T2)) para distintas combinaciones de temperaturas de control del horno. El flujo de alimentación se fija en 14 LN/min y los valores de consigna de cada una de las dos secciones se anotan como (sup.) para la zona superior e (inf.) para la zona inferior.

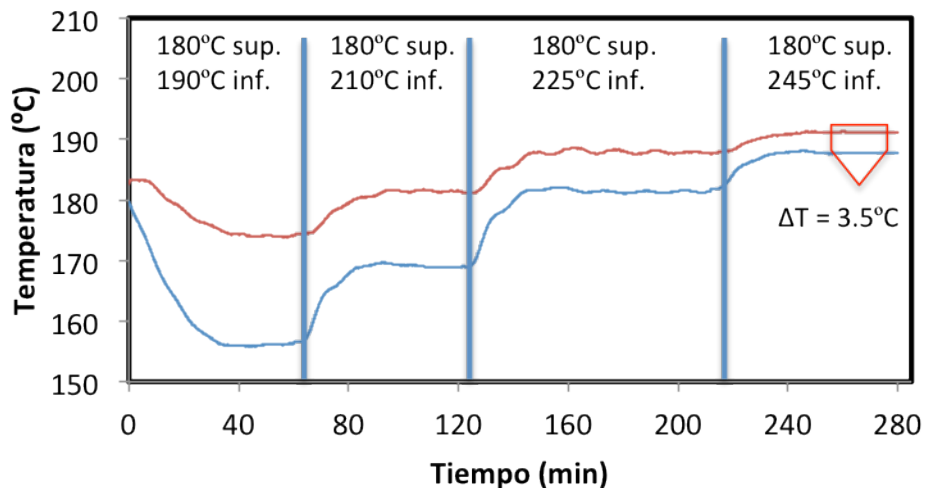


Figura 143. Optimización de las temperaturas de control del horno para un flujo de 14 LN/min. Las series de datos corresponden a la temperatura medida en la superficie del lecho por la parte inferior del mismo (T1 —) y por la parte superior (T2 —).

Otras metodología que se ha propuesto para obtener los valores de consigna a utilizar en los controladores del horno ha sido mantener constantes los valores de consigna de cada una de las secciones, variando en esta ocasión, de manera escalonada, los flujos totales de alimentación hasta conseguir el estado

estacionario para cada uno de los flujos. Se evalúa entonces el gradiente de temperatura que existe entre la parte inferior del monolito, T1, y la superior, T2.

Como ejemplo de los resultados obtenidos se adjunta la Figura 144, en la que se monitorizan las temperaturas en el interior del reactor para distintos flujos de alimentación, manteniendo como valores de consigna 270°C en la sección inferior y 220°C en la parte superior (diferencia de 50°C).

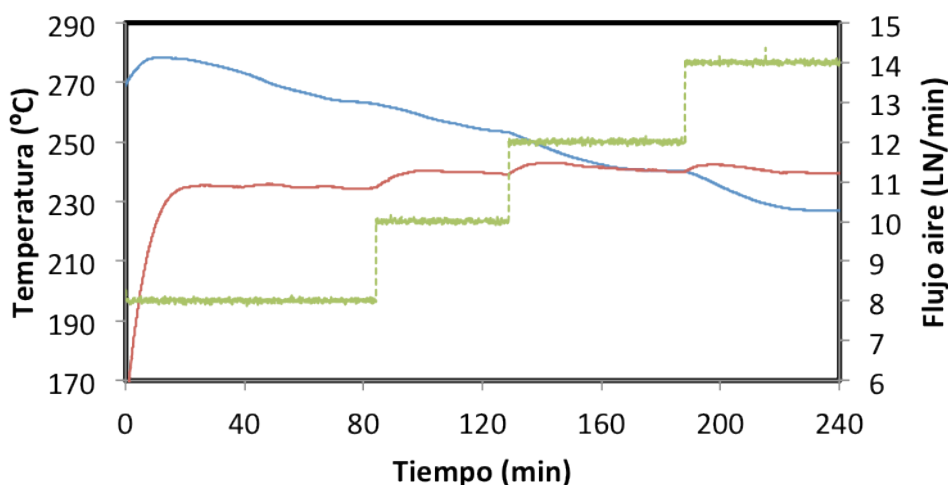


Figura 144. Cambios en el flujo de alimentación para unas temperaturas de control fijas. Las líneas continuas corresponden a la temperatura medida en la superficie del lecho por la parte inferior del mismo (T1 —) y por la parte superior (T2 —), mientras que la línea punteada se corresponde con el flujo total de alimentación (Aire -.-).

Tras analizar todos los experimentos llevados a cabo con el dispositivo experimental, tanto los que mantienen un gradiente de temperatura fija para diferentes flujos de alimentación como los que modifican los gradientes de temperatura entre las dos secciones del horno para un mismo flujo de alimentación, se ha encontrado un patrón en el comportamiento del sistema de calentamiento del horno que se cumple en todos los casos.

Se ha obtenido la isothermidad del sistema al aplicar una diferencia entre las consignas de los controladores superior e inferior que depende del flujo de alimentación. Se han probado en experimentos con distintas temperaturas de operación y el comportamiento isoterma se ha mantenido cuando no se ha variado el flujo total de alimentación. La Tabla XXXV muestra las diferencias de temperatura que se necesitan mantener para mantener la isothermidad del reactor en función del flujo de alimentación suministrado.

Tabla XXXV: Gradiente de temperaturas necesario para cada flujo de alimentación

Flujo de alimentación (LN/min)	Gradiente de temperatura [ $T_{\text{Inferior}} - T_{\text{superior}}$ ] (°C)
8	30
10	40
12	50
14	65

Puede observarse que el gradiente de temperaturas aumenta al aumentar el flujo total de alimentación, debido a la convección de calor desde la parte inferior del horno hacia la parte superior, que es más acusada a medida que el flujo de alimentación es mayor.

De igual forma que con el reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, en este dispositivo experimental se han llevado a cabo pruebas de tiempo muerto, variando los flujos de alimentación y utilizando un trazador que sea inerte, siendo en este caso el NO.

En la Figura 145 se muestran los resultados de las pruebas de tiempo muerto para los dos flujos de alimentación más bajos que se han probado.

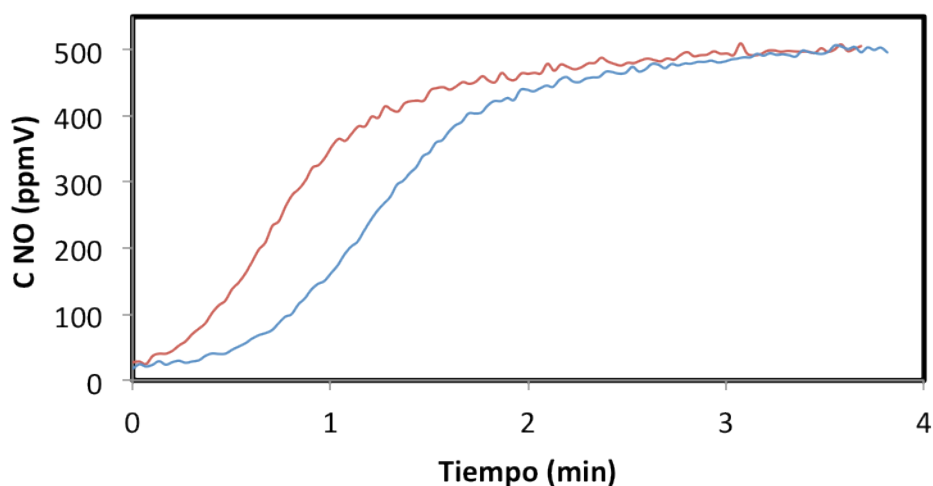


Figura 145. Pruebas de tiempo muerto para el lecho fijo grande. Las líneas corresponden a las intensidades de salida del NO para los flujos de 8 (—) y 10 (—) LN/min.

A la vista de los resultados de los ensayos de tiempo muerto, los valores de este parámetro para el caso del reactor de lecho fijo a escala de planta piloto rondan **1 minuto**.

### 8.2.3. Reactor de flujo inverso isoterma

La unidad de flujo inverso isoterma está compuesta por dos reactores de lecho fijo gemelos, descritos en detalle en el apartado 3.3.1. Cada reactor posee un horno en el que hay dos resistencias cerámicas, cada una con un potencia de 2 kW, que abrazan al tubo de acero. Cada una de esas dos secciones se encuentra controlada de manera independiente, fijándose los valores de consigna de cada una de las cuatro resistencias para conseguir una temperatura constante a lo largo de todo el reactor.

La configuración de cada uno de los lechos es análoga a la de la unidad de lecho fijo a escala piloto descrita en 3.2.2. Las unidades se cargan desde la parte superior. Se añade como primer componente del lecho un asiento de acero con una placa circular agujereada como base para subir el lecho hasta la posición en la que se encuentra el horno. A continuación se añaden bolas de vidrio de 4 mm de diámetro y, por último se introduce un módulo de monolito, tras haberlo mecanizado para encajar en el tubo de acero de 0.06 m de diámetro.

Como en esta unidad experimental se trabaja conmutando la entrada de la alimentación de manera periódica, todos los componentes y posiciones en cada reactor han de ser simétricos para evitar cualquier discrepancia en los resultados derivada de la conformación del sistema.

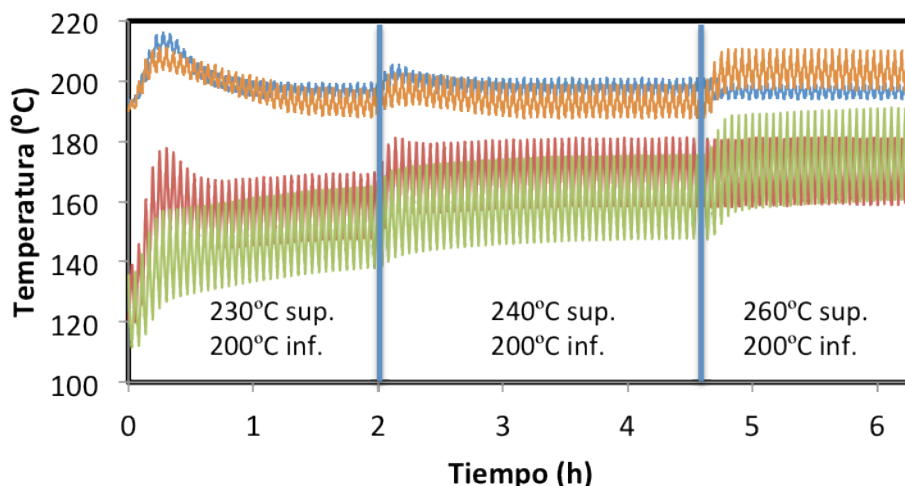
Las temperaturas de control de las secciones inferiores vienen dadas por termopares situados en el punto medio del reactor (que coincide con el final del lecho inerte). Estos termopares se sitúan en contacto con la superficie del reactor. Para el control de las secciones superiores de los hornos el termopar de control se encuentra en el punto medio de la resistencia cerámica, tocando la superficie del reactor.

La tubería que conecta ambas unidades de flujo inverso se envuelve en una manta aislante para minimizar las pérdidas de calor en la conexión entre los reactores. Los termopares que miden la temperatura en el interior de cada uno de los dos reactores se encuentran situados en las superficies de cada uno de los dos bloques de monolito y se etiquetan de manera secuencial. La parte inferior del bloque de catalizador situada en la primera de las unidades es T1, mientras que la parte superior de ese mismo bloque corresponde a T2. Para la segunda unidad las etiquetas están intercambiadas, siendo la parte superior T3 y la parte inferior T4. De esta forma los termopares que miden la temperatura de la superficie del catalizador que se encuentra apoyada en el lecho inerte de bolas de vidrio son los

T1 y T4. El sistema de control y medida de la temperatura se puede ver en la Figura 41.

Como en el caso del reactor de lecho fijo piloto, se han realizado pruebas para determinar las temperaturas de consigna de los hornos adecuadas para conseguir un comportamiento isotermo en la práctica, con tres flujos de alimentación (5, 10 y 15 LN/min), dos temperaturas de operación (200 y 300°C) y tres tiempos de conmutación (50, 100 y 300 s), alimentando aire.

En la Figura 146 se muestra el comportamiento del horno para distintos cambios en los valores de consigna de cada sección del horno (las modificaciones se hacen dos a dos para mantener la simetría del sistema) para un flujo de alimentación de 10 LN/min y un tiempo de conmutación de 100s.



**Figura 146.** Modificaciones de las temperaturas de control en el RFR isotermo (10 LN/min,  $t_{sw}=100s$ ). Las líneas corresponden a las temperaturas medidas, tanto de la parte inferior del lecho en la primera (T1 —) y la segunda (T4 —) unidad, como en la parte superior de la primera (T2 —) y la segunda (T3 —) unidad del reactor de flujo inverso.

En estas pruebas se parte de una temperatura de consigna igual para las cuatros secciones de los hornos, modificando los valores de control de las zonas superiores una vez alcanzado el estado pseudoestacionario. En la figura anterior se observa que la temperatura medida en los cuatro puntos de referencia de la superficie del monolito sufre comportamientos casi simétricos. Las temperaturas inferiores de ambas secciones (T1 y T4) se mantienen prácticamente constantes con los cambios en los valores de consigna, mientras que las zonas superiores (T2 y T3), aún siendo parecidas entre sí, tienen una temperatura media menor que las zonas inferiores.



Tras unas leves modificaciones de las posiciones de los termopares de control de las secciones superiores se volvieron a modificar los valores de consigna, consiguiéndose unos valores para los que las temperaturas medidas en el interior del reactor se mantienen constantes con el tiempo para los flujos totales de alimentación probados.

En la Figura 147 se muestran los valores medidos para un valor de consigna en las secciones inferiores de 200°C, manteniendo la parte superior los 280°C. El tiempo de conmutación utilizado en este experimento son 100s.

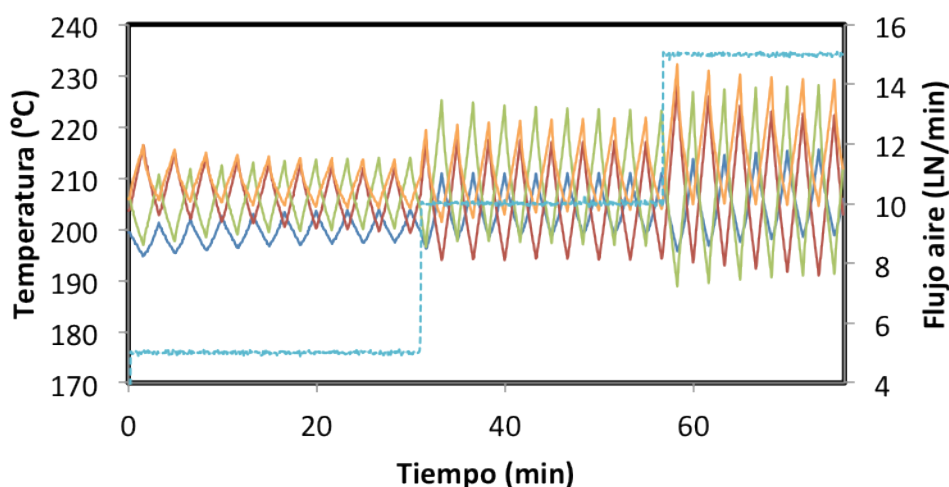


Figura 147. Temperaturas de la unidad de flujo inverso isoterma para un gradiente de temperaturas en consigna de 80°C ( $T_{\text{superior}} - T_{\text{inferior}}$ ),  $t_{\text{sw}}=100\text{s}$ . Las líneas corresponden a las temperaturas medidas, tanto de la parte inferior del lecho en la primera (T1 —) y la segunda (T4 —) unidad, como en la parte superior de la primera (T2 —) y la segunda (T3 —) unidad del reactor de flujo inverso, mientras que la línea punteada se corresponde con el flujo total de alimentación (Aire - - -)

Se observa que las temperaturas en los cuatro puntos de medida a lo largo de un ciclo de alimentación (dos veces el valor de  $t_{\text{sw}}$ ) se encuentran centradas en 200°C. A medida que el flujo total de alimentación se incrementa, la diferencia entre la temperatura máxima y la mínima alcanzada en cada uno de los puntos de medida aumenta, hasta tal punto en que determinadas combinaciones de condiciones de operación pueden provocar que la temperatura media a lo largo del reactor fluctúe demasiado como para asumir que la operación es isoterma. Cuando el sistema presenta variaciones de temperatura en un ciclo mayores de un 20% respecto al valor medio, el sistema deja de considerarse isoterma. Los datos experimentales de reacción obtenidos en estos casos no son desechados, ya que también aportan información del comportamiento del sistema.

Como ejemplo de los valores de temperatura alcanzados en uno de estos casos extremos se incluye la Figura 148, en la que las diferencias entre el máximo y el mínimo de temperatura en un ciclo alcanzan un 40% con respecto al valor de consigna. Las condiciones para este experimento son 15 LN/min de alimentación y un tiempo de conmutación de 300s. En estos casos, no ha sido posible mejorar el comportamiento del sistema.

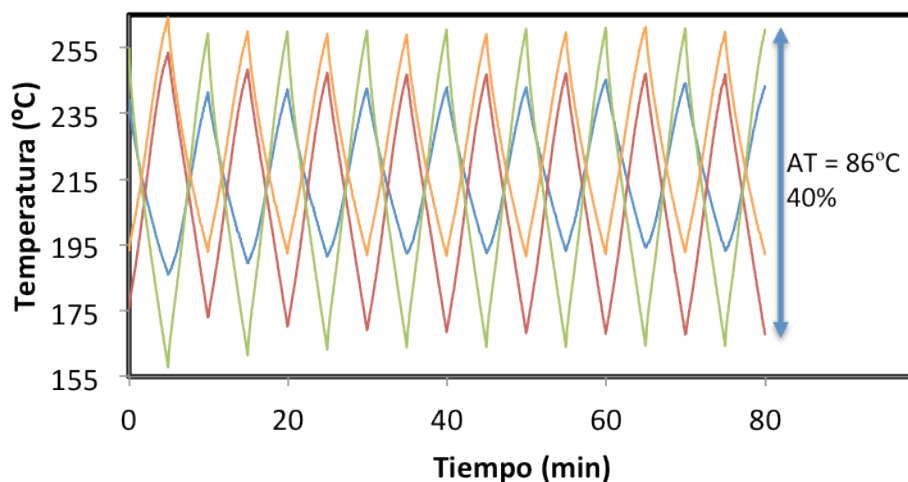


Figura 148. Variación de temperaturas en los puntos de medida de la unidad de flujo inverso isoterma para un caso extremo (15 LN/min y  $t_{su}=300s$ ). Las líneas corresponden a las temperaturas medidas, tanto de la parte inferior del lecho en la primera (T1 —) y la segunda (T4 —) unidad, como en la parte superior de la primera (T2 —) y la segunda (T3 —) unidad del reactor de flujo inverso

Una vez obtenidos los valores de consigna de cada uno de las cuatro secciones que conforman los hornos se realizaron las pruebas de tiempo muerto para este dispositivo. Se ha introducido un trazador inerte en el sistema y se ha alimentado un escalón de concentración conocida, sin efectuar ningún cambio de sentido en el flujo de alimentación.

En la Figura 149 se muestran los resultados. El tiempo muerto del dispositivo experimental no sobrepasa en ningún caso **1 minuto**. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos para el resto de unidades experimentales utilizadas.

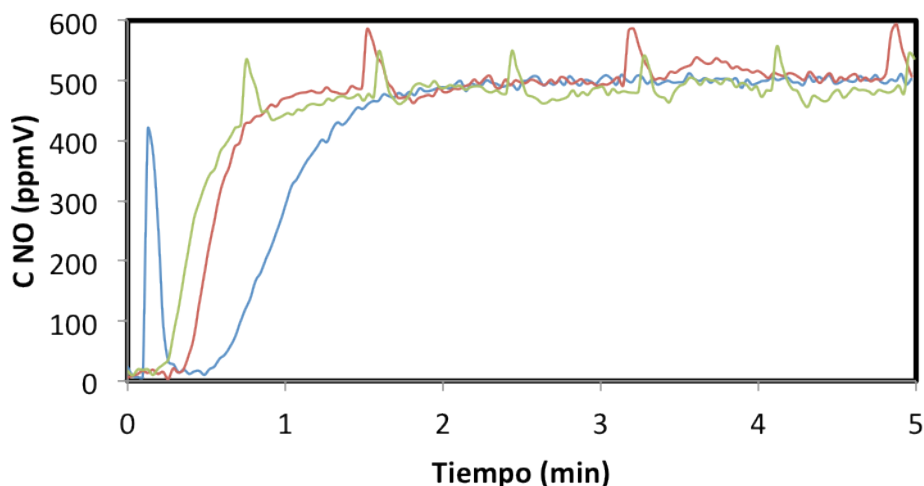


Figura 149. Pruebas de tiempo muerto para el RFR isoterma. Las líneas corresponden a las señales de salida del NO para los flujos y tiempos de conmutación de 5 LN/min y 300s. (—), 10 LN/min y 100s. (—) y 15 LN/min y 50s. (—) respectivamente.

#### 8.2.4. Reactor de flujo inverso adiabático

Dentro de los estudios preliminares realizados en el reactor de flujo inverso adiabático se enmarcan las pruebas de tiempo muerto. De nuevo se evalúa el tiempo que necesita el detector para discriminar un cambio en la concentración de entrada de un componente. Para ellos se añade un trazador inerte en el reactor y se sigue la señal de salida del reactor.

En la Figura 150 se expone el resultado de la prueba de tiempo muerto para el reactor de flujo inverso adiabático trabajando sin cambios en el sentido de flujo y con el valor de flujo mínimo.

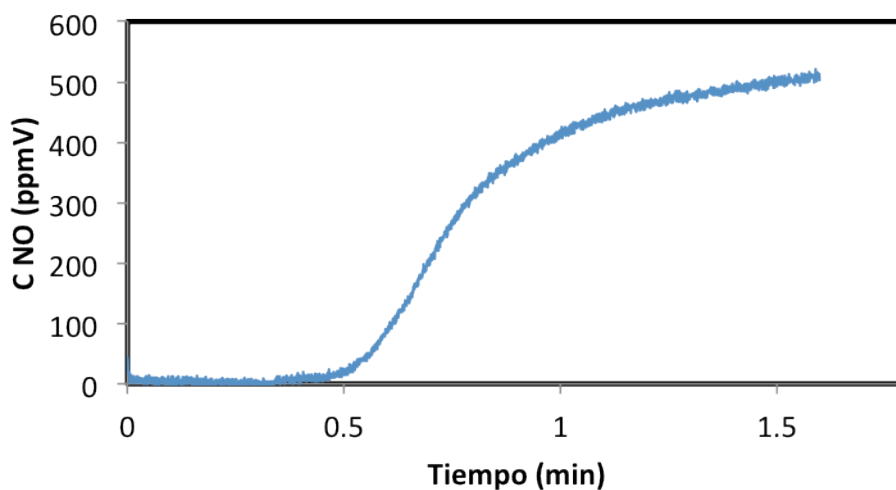


Figura 150. Pruebas de tiempo muerto para el lecho fijo grande. Las líneas corresponden a la concentración de salida del NO para los flujos de 10 (—)LN/min.

El tiempo muerto obtenido para los flujos de alimentación más bajos no superan los **30 segundos**.