

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**PRODUCCIÓN DE MATERIALES CARBONÁCEOS IMPREGNADOS  
CON IONES DE HIERRO, VANADIO Y NÍQUEL QUE PERMITAN  
REDUCIR LA CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub> O NO<sub>x</sub> O H<sub>2</sub>S EN  
EMISIONES GASEOSAS**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DE GRADO DE MÁSTER (MSc.) EN  
METALURGIA EXTRACTIVA Y MEDIO AMBIENTE**

**PABLO MARCELO CARDENAS SUQUILLO**  
*pabcard76@gmail.com*

**DIRECTOR: ING. ERNESTO DE LA TORRE, MSc.**  
*ernesto.delatorre@epn.edu.ec*

**Quito, Enero 2014**

© Escuela Politécnica Nacional (2014)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo Pablo Marcelo Cárdenas Suquillo, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

PABLO CARDENAS

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por PABLO MARCELO CARDENAS SUQUILLO, bajo mi supervisión.

---

Ing. Ernesto de la Torre  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

		PÁGINA
	<b>RESUMEN</b>	<b>xiii</b>
	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>xiv</b>
<b>1.</b>	<b>PARTE TEÓRICA</b>	<b>1</b>
1.1	Generalidades de NO <sub>x</sub> y SO <sub>2</sub>	1
1.1.1	Generación de SO <sub>2</sub> e impacto en el medio ambiente y en la salud	1
1.1.2	Generación de NO <sub>x</sub> y su impacto en el medio ambiente y la salud	3
1.2	SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> en el proceso de la combustión	4
1.2.1	Formación del SO <sub>2</sub> en el proceso de la combustión e incumplimientos en la normativa ambiental	4
1.2.2	Concentraciones máximas de SO <sub>2</sub> en la corriente de gases de salida	5
1.2.3	Formación de SO <sub>2</sub>	6
1.2.4	Formación de NO <sub>x</sub>	6
1.3	Tratamientos de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	9
1.3.1	Tratamientos para la eliminación de SO <sub>2</sub>	9
1.3.2	Tratamientos para la reducción de NO <sub>x</sub>	14
1.4	Tratamientos de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> que utilizan carbón activado	22
1.4.1	Ensayos de remoción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> mediante catalizadores carbonosos	23
1.4.2	Ensayos de remoción de SO <sub>2</sub> con carbón y presencia de metales	26
1.4.3	Remoción de SO <sub>2</sub> con catalizadores carbón con calcio y la influencia de su carga y dispersión	29
1.4.4	Estudio de las propiedades del carbón y su efecto en la remoción de SO <sub>2</sub>	34
1.4.5	Estudio de las condiciones de regeneración y retención de SO <sub>2</sub> en carbones con calcio	38

1.4.6	Estudio de la remoción de SO <sub>2</sub> con carbones activados de residuos de palma	42
1.4.7	Experiencia de remoción con carbones activados formados a partir de resinas fenólicas	48
1.4.8	Experiencias de remoción de NO <sub>x</sub> con materiales carbonáceos catalizados con compuestos metálicos	52
1.4.9	Experiencias de remoción simultánea de NO <sub>x</sub> y SO <sub>2</sub> con carbones	58
1.5	Generación de H <sub>2</sub> S y tratamiento con carbón activado	60
<b>2.</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>65</b>
2.1	Estrategia general de la experimentación	65
2.1.1	Consideraciones de remoción de SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> y H <sub>2</sub> S	65
2.1.2	Consideraciones de los equipos de prueba y operación para la remoción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	68
2.1.3	Consideraciones para la elaboración de materiales carbonosos	69
2.1.4	Consideraciones de los ensayos para la remoción de H <sub>2</sub> S	71
2.2	Consideraciones y construcción del equipo de ensayo para remoción de gases contaminantes	72
2.2.1	Características generales	72
2.2.2	Elementos del sistema de pruebas	74
2.2.3	Zona de calentamiento	75
2.2.4	Zona de reactores	78
2.2.5	Zona de muestreo	80
2.2.6	Entrada y salida de gases	81
2.2.7	Proceso de manejo del equipo para ensayos de remoción de gases	81
2.3	Elaboración de materiales filtrantes	85
2.3.1	Elaboración de pellets de calcio	85

2.3.2	Elaboración de materiales carbonosos con compuestos metálicos dentro de su estructura	86
2.3.3	Ensayos de fabricación de carbón activado con distinto índice de yodo a partir de cuesco de palma	95
2.4	Ensayos de remoción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	96
2.4.1	Ensayos de remoción con pellets de calcio	96
2.4.2	Ensayos de remoción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> con materiales carbonosos	97
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>102</b>
3.1	Obtención de materiales carbonos y no carbonosos	102
3.1.1	Impregnación de hierro en base a cloruro de hierro	102
3.1.2	Impregnación de hierro en carbón activado usando pentadionato de hierro	103
3.1.3	Rendimiento másico e índice de yodo del carbón activado en base a fuel oil y pentadionato de hierro	105
3.1.4	Rendimiento másico e índice de yodo del carbón activado a partir de resina úrea formaldehído y resina fenólica a través de ensayos previos	107
3.1.5	Rendimiento másico e índice de yodo del carbón activado a partir de resinas fenólica con sodio, vanadio, níquel y hierro	112
3.1.6	Rendimiento másico e índice de yodo del carbón activado a partir de carbón activado de cuesco de palmiste	121
3.2	Estabilidad de la concentración de NO <sub>x</sub> y SO <sub>2</sub> inicial antes de remoción y condiciones de operacion	123
3.2.1	Estabilidad en la concentración de SO <sub>2</sub>	124
3.2.2	Estabilidad en la concentración de NO <sub>x</sub>	126
3.3	Ensayos con pellets de óxido de calcio	128
3.3.1	Influencia de la cantidad de calcio en la concentración de SO <sub>2</sub>	129
3.3.2	Influencia de la presencia de calcio en la concentración de NO <sub>x</sub>	132

3.4	Ensayos con carbón Norit	133
3.4.1	Características del carbón Norit Hydrodarco 3000 8×30	133
3.4.2	Influencia del flujo en la concentración de SO <sub>2</sub>	134
3.4.3	Influencia del flujo en la concentración de NO <sub>x</sub>	135
3.4.4	Influencia de la temperatura en la concentración de SO <sub>2</sub>	136
3.4.5	Influencia de la temperatura en la concentración de NO <sub>x</sub>	137
3.5	Ensayos con carbón con sodio	139
3.5.1	Influencia de la temperatura en la concentración de SO <sub>2</sub>	139
3.5.2	Influencia de la temperatura en la concentración de NO <sub>x</sub>	140
3.5.3	Influencia de la temperatura en la generación de CO	141
3.6	Ensayos con carbón activado con sodio y vanadio	142
3.6.1	Influencia de la temperatura en la concentración de SO <sub>2</sub>	142
3.6.2	Influencia de la temperatura en la remoción de NO <sub>x</sub>	143
3.6.3	Influencia de la temperatura en la generación de CO	144
3.7	Ensayos con carbón de cuesco de palmiste	145
3.7.1	Influencia del índice de yodo en la concentración de SO <sub>2</sub> a bajas temperaturas	145
3.7.2	Variación de la concentración de SO <sub>2</sub> en el tiempo	147
3.7.3	Influencia del índice de yodo en la concentración de NO <sub>x</sub>	148
3.7.4	Ensayos de remoción de H <sub>2</sub> S e influencia del índice de yodo	149
3.8	Influencia de distintos materiales en la remoción de SO <sub>2</sub>	150
3.9	Remoción simultánea de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	154
3.9.1	Remoción de SO <sub>2</sub> utilizando carbón activado de cuesco palmiste y carbón activado con sodio	155



3.9.2	Remoción de NO <sub>x</sub> utilizando carbón activado de cuesco palmiste y carbón activado con sodio	156
3.9.3	Remoción de SO <sub>2</sub> utilizando carbón activado de cuesco palmiste y carbón activado con sodio y vanadio	157
3.9.4	Remoción de NO <sub>x</sub> utilizando carbón activado de cuesco palmiste y carbón activado con sodio y vanadio	158
3.9.5	Remoción de SO <sub>2</sub> utilizando carbón activado de cuesco palmiste y carbón activado con sodio y níquel	159
3.9.6	Remoción de NO <sub>x</sub> utilizando carbón activado de cuesco palmiste y carbón activado con sodio y níquel	160
3.9.7	Influencia del tipo de material carbonoso y la presencia de SO <sub>2</sub> en la remoción de NO <sub>x</sub>	161
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>163</b>
4.1	Conclusiones	163
4.2	Recomendaciones	166
	<b>REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS</b>	<b>168</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>PÁGINA</b>
<b>Tabla 1.1.</b> Concentraciones máximas de SO <sub>2</sub> con combustibles de Libertad y Esmeraldas	5
<b>Tabla 1.2.</b> Características de los carbones obtenidos	47
<b>Tabla 1.3.</b> Tipos de resinas fenólicas	50
<b>Tabla 1.4.</b> Características típicas de carbón en base a resina fenólica por evaporación de solvente	51
<b>Tabla 1.5.</b> Condiciones experimentales para fabricación de carbón activado y briquetas con potasio	54
<b>Tabla 1.6.</b> Energía de Gibbs para compuestos de azufre	59
<b>Tabla 1.7.</b> Influencia de impregnantes en la remoción de H <sub>2</sub> S con carbón activado	61
<b>Tabla 2.1.</b> Condiciones de ensayos de remoción con pellets de calcio	97
<b>Tabla 2.2.</b> Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado Norit	97
<b>Tabla 2.3.</b> Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado procedente de resina fenólica	98
<b>Tabla 2.4.</b> Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado con vanadio procedente de resina fenólica	98
<b>Tabla 2.5.</b> Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado de cuesco de palmiste	99
<b>Tabla 2.6.</b> Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado con níquel procedente de resina fenólica	100
<b>Tabla 2.7.</b> Índice de yodo de los carbones activados en base a cuesco de palmiste para ensayos de remoción de H <sub>2</sub> S	101
<b>Tabla 3.1.</b> Impregnación de hierro en carbón activado a pH = 2,03	102
<b>Tabla 3.2.</b> Impregnación de hierro en carbón activado a pH = 2,50	102
<b>Tabla 3.3.</b> Impregnación de hierro en carbón activado a pH = 3,04	102
<b>Tabla 3.4.</b> Carga obtenida de hierro vía impregnación con pentadionato de hierro	103

<b>Tabla 3.5.</b>	Rendimiento másico de carbonización utilizando fuel oil como precursor	105
<b>Tabla 3.6.</b>	Índice de yodo obtenido a diferentes temperaturas de activación	106
<b>Tabla 3.7.</b>	Rendimiento másico de las resinas a diferentes temperaturas de carbonización	107
<b>Tabla 3.8.</b>	Rendimiento másico de las resinas a diferentes temperaturas de carbonización	108
<b>Tabla 3.9.</b>	Influencia de la temperatura y tiempo de activación en el índice de yodo en los carbones de resina fenólica	110
<b>Tabla 3.10.</b>	Influencia de la temperatura y el tiempo de activación el índice de yodo en los carbones de resina úrea formol	111
<b>Tabla 3.11.</b>	Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica	113
<b>Tabla 3.12.</b>	Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica	113
<b>Tabla 3.13.</b>	Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica con vanadio	114
<b>Tabla 3.14.</b>	Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica con vanadio	114
<b>Tabla 3.15.</b>	Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica con hierro	114
<b>Tabla 3.16.</b>	Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica con vanadio	115
<b>Tabla 3.17.</b>	Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica con níquel	115
<b>Tabla 3.18.</b>	Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica con níquel	116
<b>Tabla 3.19.</b>	Comparación del rendimiento másico e Índice de yodo de los carbones activados obtenidas procedentes de resina fenólica con varios metales cargados	117
<b>Tabla 3.20.</b>	Comparación de la carga metálica calculada de los carbones activados obtenidas procedentes de resina fenólica con varios metales cargados y los ensayos de absorción atómicos	119
<b>Tabla 3.21.</b>	Variación del índice de yodo respecto al tiempo en los ensayos de obtención de carbón activado en base de cuesco de palma y activación con vapor.	121

<b>Tabla 3.22.</b> Propiedades del carbón activado en base a cuesco de palma con distinto índice de yodo	122
<b>Tabla 3.22.</b> Propiedades del carbón activado en base a cuesco de palma con distinto índice de yodo (continuación...)	123
<b>Tabla 3.23.</b> Propiedades del carbón activado HYDRO DARCO 3000 8×30	133
<b>Tabla 3.24.</b> Influencia del índice de yodo en los ensayos de remoción de H <sub>2</sub> S en carbón activado en base de cuesco de palmiste	150

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>PÁGINA</b>
<b>Figura 1.1.</b> Ciclo del SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	4
<b>Figura 1.2.</b> Balance del azufre en el proceso de combustión	5
<b>Figura 1.3.</b> Tipos de tecnologías de desulfurización postcombustión	10
<b>Figura 1.4.</b> Reacciones globales de SCR	17
<b>Figura 1.5.</b> Reacciones no deseadas de SCR	18
<b>Figura 1.6.</b> Influencia de la temperatura en la selección del catalizador en SCR	19
<b>Figura 1.7.</b> Procesos simultáneos de reducción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	20
<b>Figura 1.8.</b> Etapas de remoción de SO <sub>2</sub> con distintos materiales carbonosos 1 (carbón activado bituminoso), 2 (coque activo bituminoso), 3 (coque de turba)	24
<b>Figura 1.9.</b> Diagrama de los ensayos de remoción	27
<b>Figura 1.10.</b> Influencia de los métodos de preparación en la carga de calcio	31
<b>Figura 1.11</b> Influencia de la carga de calcio en la remoción de SO <sub>2</sub> con acetato de calcio	32
<b>Figura 1.12.</b> Influencia de la carga de la dispersión de calcio en la remoción de SO <sub>2</sub>	33
<b>Figura 1.13.</b> Efecto de la carga y dispersión de calcio en la remoción de SO <sub>2</sub>	35
<b>Figura 1.14.</b> Efecto del método de carga en el contenido de calcio en los carbones	36
<b>Figura 1.15.</b> Incremento de peso de carbón por adsorción de SO <sub>2</sub> sin oxígeno	40
<b>Figura 1.16.</b> Ventana de reactividad e influencia del calcio en la remoción de SO <sub>2</sub>	40
<b>Figura 1.17.</b> Ventana de reactividad e influencia del calcio en la remoción de SO <sub>2</sub> (0,3%) en presencia de O <sub>2</sub>	41
<b>Figura 1.18.</b> Planteamiento de las variables dependientes e independientes del estudio para la carbonización	43
<b>Figura 1.19.</b> Tiempos de ruptura en la remoción de SO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas de activación y áreas superficiales	45

<b>Figura 1.20.</b> Influencia de la microporosidad en la remoción de SO <sub>2</sub> con diferentes carbones y precursores	46
<b>Figura 1.21.</b> Efecto del potasio en la remoción de NO	57
<b>Figura 1.22.</b> Esquema de laboratorio para reducción simultánea de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub> , a) pellets de calcio b) pellets de carbón c) montaje	59
<b>Figura 1.23.</b> Mecanismo de Reacción de la adsorción de H <sub>2</sub> S en carbón activado	64
<b>Figura 2.1.</b> Esquema general del equipo para ensayos de remoción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	73
<b>Figura 2.2.</b> Bombonas de gases utilizadas para ensayos de remoción de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	74
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama general del equipo de precalentamiento.	76
<b>Figura 2.4.</b> Esquema del sistema de intercambio de calor en el precalentamiento	77
<b>Figura 2.5.</b> Esquema eléctrico del sistema de precalentamiento	77
<b>Figura 2.6.</b> Reactores que contienen el material de remoción de gases	79
<b>Figura 2.7.</b> Diagrama eléctrico de los reactores	79
<b>Figura 2.8.</b> Diagrama zona de Venteo	81
<b>Figura 2.9.</b> Analizadores de gases TESTO 350 XL, durante los ensayos de remoción simultánea de SO <sub>2</sub> y NO <sub>x</sub>	84
<b>Figura 3.1.</b> Variación de la concentración de SO <sub>2</sub> durante el tiempo de pruebas tomado del ensayo CP4	125
<b>Figura 3.2.</b> Variación de la concentración de SO <sub>2</sub> durante el tiempo	126
<b>Figura 3.3.</b> Variación de la concentración de NO <sub>x</sub> durante el tiempo tomado en el ensayo DENOSO 1	127
<b>Figura 3.4.</b> Variación de la concentración de SO <sub>2</sub> durante los ensayos con pellets de calcio CA1 (Masa = 19 g), CA2 (Masa = 50 g), CA 3 (Masa = 50 g) a 723 K	129
<b>Figura 3.5.</b> Remoción de SO <sub>2</sub> con pellets de calcio a 723 K	130
<b>Figura 3.6.</b> Variación de la concentración de NO <sub>x</sub> durante los ensayos CA1 (Masa= 19 g), CA2 (Masa = 50 g), CA 3 (Masa = 50 g) a 723 K	132

- Figura 3.7.** Influencia del flujo de entrada en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos CN2 (Flujo = 1 500 mL/min), CN3 (Flujo= 1 100 mL/min), CN8 3 (Flujo = 1 000 mL/min) a 473 K y 19 g de masa del soporte 134
- Figura 3.8.** Influencia del flujo de entrada en la concentración de NO<sub>x</sub> durante los ensayos CN2 (Flujo = 1500 mL/min), CN3 (Flujo= 1 100 mL/min), CN8 (Flujo = 1 000 mL/min) a 473 K y 19 g de masa del soporte 135
- Figura 3.9.** Influencia de la temperatura en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos CN4 (T = 573 K), CN5 (T = 573 K), CN6 (T= 673 K), CN7 (T = 773 K) 136
- Figura 3.10.** Influencia de la temperatura en la concentración de NO<sub>x</sub> durante los ensayos CN3 (T = 473 K), CN5 (T = 573 K), CN6 (T = 673 K), CN7 (T = 773 K) 137
- Figura 3.11.** Influencia de la temperatura en la concentración de CO durante los ensayos CN3 (T = 473 K), CN5 (T = 573 K), CN6 (T = 673 K), 138
- Figura 3.12.** Influencia de la temperatura en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos CR1 (T = 473 K), CR2 (T = 473 K), CR3 (T = 573 K), masa en ensayos 19 g 139
- Figura 3.13.** Influencia de la temperatura en la concentración de NO<sub>x</sub> durante los ensayos CR1 (T = 473 K), CR2 (T = 473 K), CR3 (T = 573 K), masa en ensayos 19 g 140
- Figura 3.14.** Influencia de la temperatura en la concentración de CO durante los ensayos) CR2 (T = 473 K), CR3 (T = 573 K), masa en ensayos 19 g 141
- Figura 3.15.** Influencia de la temperatura en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos RV1 (T = 423 K), RV2 (T = 473 K), RV3 (T = 623 K), masa en ensayos 19 g 142
- Figura 3.16.** Influencia de la temperatura en la concentración de NO<sub>x</sub> durante ensayos RV1 (T = 423 K), RV2 (T = 473 K), RV3 (T = 623 K), masa en ensayos 19 g 143
- Figura 3.17.** Influencia de la temperatura en la concentración de CO durante los ensayos RV1 (T = 423 K), RV2 (T = 473 K), RV3 (T = 623 K), masa en ensayos 19 g 144
- Figura 3.18.** Influencia del índice de yodo en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos CP1 (484 mg I<sub>2</sub>/g C.A, 90.00 g), CP2 (683 mg I<sub>2</sub>/g C.A, 90,04), CP3 (780 mg I<sub>2</sub>/g C.A, 78,3 g), CP4 (1 155 mg I<sub>2</sub>/g C.A, 71 g) 145

<b>Figura 3.19.</b> Influencia del índice de yodo en la concentración de SO <sub>2</sub> durante los ensayos CP4 X (1 155 mg I <sub>2</sub> /g C.A, 71 g, tiempo = 630 min)	147
<b>Figura 3.20.</b> Influencia del índice de yodo en la concentración de NO <sub>x</sub> durante los ensayos CP1 (484 mg I <sub>2</sub> /g C.A, 90.00 g), CP2 (683 mg I <sub>2</sub> /g C.A, 90,04), CP3 (780 mg I <sub>2</sub> /g C.A, 78,3 g), CP4 (1 155 mg I <sub>2</sub> /g C.A, 71 g)	148
<b>Figura 3.21.</b> Concentración de NO <sub>x</sub> a la entrada y a la salida del reactor durante el ensayo CP4 X (1 155 mg I <sub>2</sub> /g C.A, 71 g)	149
<b>Figura 3.23.</b> Remoción de SO <sub>2</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1(Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio, 623 K)	155
<b>Figura 3.24.</b> Remoción de NO <sub>x</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1 (Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio, 623 K)	156
<b>Figura 3.25.</b> Remoción de SO <sub>2</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1(Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2(carbón con sodio y vanadio, 623 K)	157
<b>Figura 3.26.</b> Remoción de NO <sub>x</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1 (Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio y vanadio, 623 K)	158
<b>Figura 3.27.</b> Remoción de SO <sub>2</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1(Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2(carbón con sodio y níquel, 623 K)	159
<b>Figura 3.28.</b> Remoción de NO <sub>x</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1(Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio y níquel, 623 K)	160
<b>Figura 3.29.</b> Influencia de los distintos materiales utilizados como soporte en la eliminación de NO <sub>x</sub> . CP4X (Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K), RV3 (carbón con sodio y vanadio, 623 K, 19 g de soporte) CR3 (carbón con sodio, 350 K, 19 g de soporte), C. Sodio (carbón con sodio, 623 K, 49,9 g de soporte), C. Sodio y Vanadio (carbón con sodio y vanadio, 623 K, 100 g de soporte)	161



## RESUMEN

Se realizaron ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{H}_2\text{S}$  mediante el uso de materiales carbonosos que incluyeron además la presencia de metales en su estructura (Na, V, Ni, Fe). Se construyó un sistema de remoción que hizo pasar gases secos de chimenea ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) a través de reactores que contenían los materiales obtenidos. La diferencia de concentraciones a la entrada y salida de los reactores permitió determinar los grados de remoción de estos materiales y compararlos con los de otros como pellets de calcio, carbón activado Norit y carbón activado de cuesco de palma y se determinó el material de mayor remoción.

Se realizaron las incorporaciones de los compuestos metálicos vía agitación de carbones activados (Norit) en solución y mediante la adición de compuestos órgano metálicos en una resina fenólica utilizada como precursor de carbón activado.

Se comprobó que es posible realizar una reducción simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , llevada a cabo en dos fases, una previa desulfurización y una posterior desnitrificación. El carbón activado de cuesco de palmiste presentó el mayor grado de remoción de  $\text{SO}_2$  trabajando a 373 K en la corriente de entrada y fue mayor mientras más alto fue el índice de yodo del carbón, lográndose la más alta reducción a un valor de 1 155 mg  $\text{I}_2/\text{g C}$ . Durante la desulfurización ninguno de los materiales utilizados presentó remoción de  $\text{NO}_x$ , comprobándose que existió una interferencia causada por el  $\text{SO}_2$  en las condiciones trabajadas. La etapa de desnitrificación contempló el uso de carbones con metales registrándose remoción de  $\text{NO}_x$  al utilizar carbón con sodio (20,83%) trabajando a 623 K en la entrada, registrándose un consumo de  $\text{O}_2$  y una evolución de  $\text{CO}$ . Cargas metálicas de vanadio (0,49%) y níquel (1,30%) adicionales al sodio no registraron una remoción adicional de  $\text{NO}_x$ .

Dada la eficiencia de remoción de  $\text{SO}_2$  mediante el carbón activado de cuesco de palmiste se realizaron ensayos de remoción de  $\text{H}_2\text{S}$ , registrándose una mayor

actividad conforme se presentó mayor índice de yodo, lográndose 0,21g H<sub>2</sub>S/mL CA con 1 155 mg I<sub>2</sub>/g CA.

## INTRODUCCIÓN

El proceso de la combustión es el corazón de las industrias ecuatorianas, a través de la quema de diferentes combustibles como diesel, búnker y crudo reducido se generan energía y vapor, los cuales son utilizados en los procesos productivos necesarios para la obtención de varios productos. El proceso de combustión sin embargo genera contaminantes entre ellos SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. En el Ecuador las emisiones están reguladas mediante Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio de Ambiente, TULAS, encontrándose los límites permisibles de las fuentes fijas de combustión en el Libro VI, Anexo 3.

Es indispensable entender que el proceso de la combustión implica una sinergia entre la parte mecánica y química y que su optimización debe contemplarla, teniendo como objetivo un aprovechamiento eficiente del poder calórico del combustible quemado, una operación segura que no dañe los equipos utilizados y que las emisiones sean bajas y se encuentren bajo normativa. Una combustión eficiente implicará entonces que se cumpla con estos objetivos a la vez, por lo que las emisiones gaseosas contaminantes constituyen no solo indicadores medioambientales sino indicadores de la eficiencia del proceso.

Los organismos de regulación ambiental pueden generar límites permisibles tomando en cuenta solo el cuidado del medioambiente, pero no contemplar la realidad y posibilidades de nuestro parque industrial. Las industrias en cambio pueden caer en tratar al máximo de que los controles tengan la mayor permisibilidad ya que se puede pensar que límites más exigentes implican inversiones y gastos adicionales a su operación. Otros actores como las compañías de monitoreo ambiental pueden tomar en cuenta solamente datos de la mediciones registradas no considerando un análisis de sus causas. Es necesario por lo tanto contemplar todos los aspectos y en primera instancia

difundir la relación de las condiciones con las que funcionan las fuentes fijas y su consecuencia en la generación de emisiones gaseosas. En la actualidad se habla de que los procesos productivos deben encaminarse a una filosofía de producción más limpia lo que reitera la importancia que tiene el conocer las acciones preventivas y correctivas dirigidas a una disminución de emisiones de combustión.

Es necesario realizar una breve introducción que vincule las condiciones operativas con la generación de emisiones contaminantes:

**Material Particulado (MP):** El material particulado se genera cuando el carbono del combustible no se oxida, teniéndose una combustión incompleta por lo cual partículas de carbón salen a través de la chimenea, debido a un defecto de aire, averías en el quemador o bien mezclas demasiado ricas en combustible (Babcock & Wilcox, 1978, p. 18.2).

**Óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ):** En su mayor parte los óxidos de nitrógeno se forman por altas temperaturas y altos excesos de aire. Una combustión ineficiente por daños en el quemador puede obligar a que los operadores incrementen el exceso de aire, razón por la cual se elevaría la concentración de esos gases. Los  $\text{NO}_x$  son también un indicador de que la transferencia de calor no es efectiva, corroborado con un historial de la temperatura de gases de chimenea. Si esta aumenta quiere decir que existen incrustaciones en la zonas de intercambio por lo tanto los gases salen calientes, dando como resultado la producción de mayor cantidad de  $\text{NO}_x$ . Existen algunas ocasiones en que los equipos son sobre alimentados con combustible, lo cual hace que la flama incremente su tamaño, aumentando la temperatura en el hogar y por ende incrementando la formación de  $\text{NO}_x$  (Colannino, 2004, p. 426).

**Óxidos de Azufre ( $\text{SO}_2$ ):** Los óxidos de azufre están presentes en el combustible, situación independiente a las industrias, sin embargo en el proceso de combustión los elementos del combustible son oxidados mediante el oxígeno del aire. Una combustión eficiente implicará que los elementos se oxiden en su totalidad. Esto quiere decir que mientras más eficiente es la combustión el azufre pasará a

convertirse en óxidos de azufre. El azufre que no sale como SO<sub>2</sub>, puede quedarse dentro de los equipos, causando perjuicio como la disminución del intercambio calórico y corrosión en caliente (Babcock & Wilcox, 1978, p. 18.4).

En el mundo existen diversas investigaciones que permiten conocer alternativas preventivas, bajo las cuales se optimiza generalmente el proceso de combustión y tratamientos correctivos a través de las cuales se remueven los gases.

Los tratamientos para reducción de emisiones son detallados en la sección 1.3 y constituyen información guía para las industrias. Los tratamientos correctivos son costosos y pueden generar otros pasivos ambientales dependiendo de la alternativa utilizada. Es por ello que una vez que se hayan agotado las acciones preventivas será necesario buscar alternativas lo más económicas posibles y ponerlas a consideración de las entidades gubernamentales de control ambiental, industrias y demás actores para su implementación e incluso variación de límites permisibles.

Existen tratamientos postcombustión sumamente eficientes que van acorde a una realidad técnica económica que puede ser encontrada en países desarrollados, pero esto no implica que puedan aplicarse en las industrias en el Ecuador, lo que hace importante la búsqueda de alternativas tecnológicas acorde a nuestra realidad que por ejemplo permita realizar reducciones paulatinas.

A través de la presente investigación se quiere iniciar con la búsqueda de estas alternativas planteando el uso de carbones activados que incluyan metales en su estructura como materiales de remoción de emisiones comparando su eficiencia con materiales conocidos y al alcance de nuestras industrias.

# 1. PARTE TEÓRICA

## 1.1 GENERALIDADES DE NO<sub>x</sub> Y SO<sub>2</sub>

### 1.1.1 GENERACIÓN DE SO<sub>2</sub> E IMPACTO EN EL MEDIO AMBIENTE Y EN LA SALUD

En forma general los óxidos de azufre son nocivos para la salud y el medio ambiente, a continuación se presenta algunos criterios al respecto:

Entre los principales contaminantes que incluyen azufre se encuentran H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>. Son varias las fuentes naturales (arrastres de los océanos, volcanes y procesos anaerobios) pero las causadas por el hombre se han incrementado y se concentran en las zonas muy desarrolladas (combustión del carbón, petróleo y derivados y metalúrgicas no férreas). El ciclo del azufre en la atmósfera comienza con el H<sub>2</sub>S de origen anaerobio y volcánico que se oxida en pocas horas a SO<sub>2</sub> y que se suma a las grandes cantidades provenientes de combustión. Este SO<sub>2</sub> se oxida en la atmósfera por mecanismos heterogéneos (partículas) u homogéneo (fotooxidación) pasando en pocos días a SO<sub>3</sub> y sobre todo a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que se elimina por deposición húmeda. Produce corrosión en diversos materiales, decoloración en plantas, problemas de crecimiento y problemas en las vías respiratorias (Montes, 2008, p. 2).

El SO<sub>2</sub> pasa a ácido sulfúrico y sulfatos, en forma de partículas las cuales se depositan ocasionando la contaminación de agua y suelo. El SO<sub>2</sub> es capaz de inhibir el crecimiento de las plantas y ser letal para algunas de ellas cuando se encuentran expuestas a concentraciones moderadas durante largos períodos. El efecto nocivo del SO<sub>2</sub> principalmente es la lluvia ácida con un pH inferior a 5.6, la cual se produce por los ácidos sulfúrico y nítrico debido a que los óxidos de azufre y nitrógeno son oxidados en la tropósfera por los radicales hidroxilo y además por el ozono (Arrébola, Fernández y Navarro, 2004, p. 107).

La inhalación de  $\text{SO}_2$  produce absorción en el tracto respiratorio superior y a nivel de la mucosa nasal siendo directamente proporcional a la concentración existente. La consecuencia es un grado leve de constricción bronquial con resistencia al flujo de aire, absorbiéndose el gas en el sistema respiratorio y pasando al torrente sanguíneo, metabolizándose y eliminándose por vía urinaria (Gil, 1969, p. 245).

El  $\text{SO}_2$  reacciona con el agua y forma ácido y a su vez sulfito y bisulfito son transformados a sulfato mediante una reacción catalizada por la enzima sulfito-oxidasa-molibdenodependiente. Si las personas expuestas son asmáticas, la sensibilidad dióxido de azufre es mayor y la concentración máxima tolerable se reduce más de 20 veces. En las personas de edad avanzada, que sufren afectaciones pulmonares, y fumadores compulsivos, las concentraciones promedio de 24 horas de unos  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{SO}_2$  y  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de partículas empeoran el estado general de los mismos. Junto con otros gases de combustión se ha observado un aumento en la prevalencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares (Gil, 1969, p. 245).

En las plantas el  $\text{SO}_2$  penetra por los estomas a los espacios aéreos internos lesionando las células epidérmicas y degrada y aumenta la conductancia de los estomas. Se disuelve en el agua intercelular dando lugar a sulfito y bisulfito. Exposiciones agudas a altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  pueden producir daños en forma de necrosis foliar y clorosis de la hoja, bajas dosis producen una disminución del crecimiento (Arrebola, 2004, p. 109).

En los ecosistemas terrestres, a largo plazo, la lluvia ácida provoca una alteración de los ciclos y balance de los nutrientes. El empobrecimiento del suelo y la pérdida de vegetación contribuyen a la erosión y derrumbes. Los bosques de coníferas presentan dificultades para absorber agua y nutrientes del suelo. La niebla con pH ácido penetra a través de los estomas y seca el follaje, haciendo al árbol más vulnerable al ataque de plagas y enfermedades. Existe además un ataque a las rocas y minerales. Al reaccionar este ácido sulfúrico con el carbonato cálcico bajo la presencia de agua ocasiona sulfato cálcico hidratado y tras la

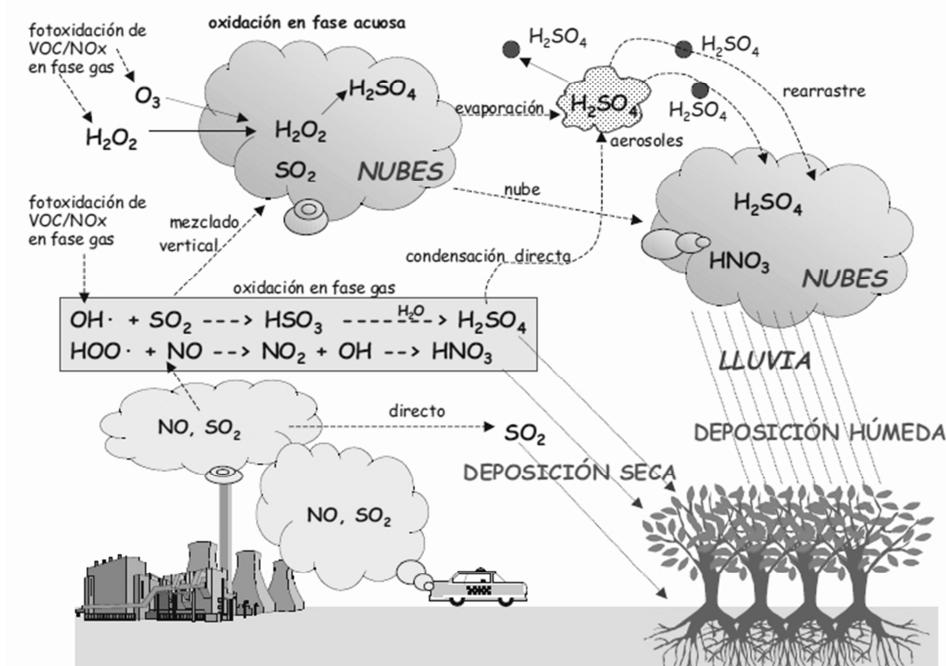
evaporación del agua se forma una costra. La presencia de azufre presenta sulfobacterias que causan erosión (Arrebola, 2004, p. 109).

### **1.1.2 GENERACIÓN DE NO<sub>x</sub> Y SU IMPACTO EN EL MEDIO AMBIENTE Y LA SALUD**

Los compuestos de nitrógeno contaminantes son N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y sales amónicas. Los NO<sub>x</sub> se producen principalmente en los procesos de combustión a alta temperatura (65%), pero también por los procesos del suelo (17%) y la acción de los rayos (17%). Su desaparición de la atmósfera se produce, principalmente, por deposición húmeda en forma de nitratos (63%) y por deposición seca de NO<sub>x</sub> (37%). Producen decoloración y corrosión sobre materiales y en las plantas, el NO<sub>2</sub> produce manchas y necrosis a altas concentraciones. El NO inhibe la función fotosintética. En el hombre, el NO<sub>2</sub> (marrón, olor fuerte) es cuatro veces más tóxico que el NO (incolore e inodoro), irritan las mucosas pulmonares y oculares y a alta concentración, provocan edema pulmonar (Montes, 2008, p. 2).

Los NO<sub>x</sub> en particular el NO se unen con emisiones de hidrocarburos del tráfico en un ambiente confinado. La radiación solar al amanecer desencadena una serie compleja de reacciones fotoquímicas acopladas que producen picos sucesivos de NO, NO<sub>2</sub>, aldehídos y PAN (nitrato de peroxoacilo) y finalmente ozono. Dichos contaminantes producen degradación de materiales, daños importantes en la vegetación y lesiones en las mucosas pulmonar y ocular de los hombres con especial incidencia en la población de riesgo como enfermos pulmonares (Montes, 2008, p. 3).

A continuación en la figura 1.1 se presentan los ciclos del SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> en el ambiente:



**Figura 1.1.** Ciclo del SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> (Jornadas Soluciones catalíticas y de la adsorción para la contaminación atmosférica, Montes, 2008)

## 1.2 SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub> EN EL PROCESO DE LA COMBUSTIÓN

### 1.2.1 FORMACIÓN DEL SO<sub>2</sub> EN EL PROCESO DE LA COMBUSTIÓN E INCUMPLIMIENTOS EN LA NORMATIVA AMBIENTAL

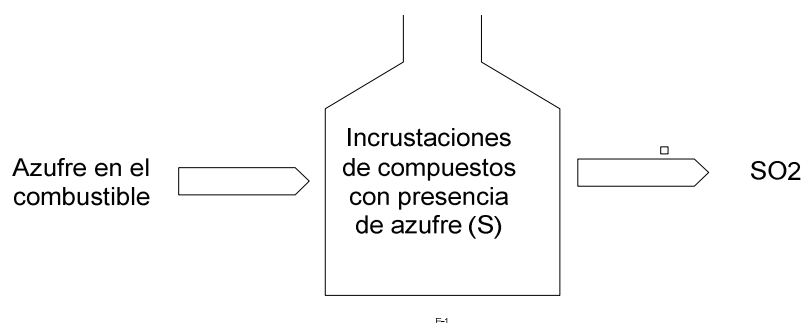
#### 1.2.1.1 Azufre en los Combustibles

Los combustibles pueden tener azufre libre, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos como: tioles (mercaptanos), bitioles, tiofenos, benzotiofenos, tioindeno y tionafteno, sulfuros cíclicos (ciclopentanotiol, ciclohexanotiol, tiaciclopentano, tiofenol) y ácidos sulfonados (Gil, 1969, p. 31).

En el proceso de combustión en una caldera el combustible líquido presenta una cantidad de azufre, el cual puede salir en forma de SO<sub>2</sub> o bien acumularse como



compuestos corrosivos de acuerdo con los principios de combustión, de acuerdo con la figura 1.2:



**Figura 1.2.** Balance del Azufre en el proceso de combustión (Babcok & Wilcox, 1978, p. 6.3).

La normativa exige establecer la concentración de  $\text{SO}_2$  en la salida de gases de chimenea, transformarlo a masa (mg de  $\text{SO}_2$ ) presente en la corriente de gases secos de chimenea expresados en  $\text{m}^3$ , a 273 K y 1 atm, corregidos por un coeficiente que toma como referencia un valor de oxígeno medido igual a 7 (Ministerio del Ambiente, 2003, p. 380).

### 1.2.2 CONCENTRACIONES MÁXIMAS DE $\text{SO}_2$ EN LA CORRIENTE DE GASES DE SALIDA

Al realizar cálculos estequiométricos y conociendo las concentraciones elementales del combustible pueden calcularse las concentraciones máximas de  $\text{SO}_2$  (ppm) en la corriente seca de gases de salida para cada tipo de combustible como se lo presenta en la tabla 1.1:

**Tabla 1.1.** Concentraciones máximas de  $\text{SO}_2$  con combustibles de Libertad y Esmeraldas (Ecoenergy, 2011)

ORIGEN DEL COMBUSTIBLE	CONTENIDO DE AZUFRE	$\text{SO}_2$ máximo generado en unidades norma (mg $\text{SO}_2/\text{m}^3$ G.S.)
ESMERALDAS	2,1%	2 873
LIBERTAD	1,4%	1 919

Los cálculos evidencian que si se combustiona todo el azufre presente en el combustible ya sea procedente de Libertad o de Esmeraldas y se transforma totalmente en dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), su valor excederá el límite permisible vigente en la normativa para combustión externa. En la práctica la oxidación total del azufre es imposible de tal forma que las emisiones de SO<sub>2</sub> generadas, serán menores a las máximas generadas bajo una combustión ideal, solamente entre el 90 y el 95% reacciona transformándose en SO<sub>2</sub>, sin embargo de igual manera se incumple la normativa (Babcock & Wilcox, 1978, p. 6.16)

### 1.2.3 FORMACIÓN DE SO<sub>2</sub>

Los óxidos de azufre en la combustión se forman por las siguientes reacciones:



En el equilibrio se favorece la formación de SO<sub>3</sub> a bajas temperaturas y a la formación de SO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Con esto se puede establecer que en la zona actual de la flama se encontrarán pequeñas cantidades de SO<sub>3</sub> y grandes cantidades en las zonas frías de combustión. De varias experimentaciones se ha encontrado que la cantidad de SO<sub>3</sub> máxima se encuentra en un valor entre 1% y 5% del total de SO<sub>2</sub> (Wark, Warner, 2002, p.439).

### 1.2.4 FORMACIÓN DE NO<sub>x</sub>

En una combustión homogénea inicialmente se forma NO. Puede también formarse NO<sub>2</sub> como producto de la reacción posterior entre NO y el oxígeno. La formación de N<sub>2</sub>O también es significativa siendo este gas uno de los más importantes en el efecto invernadero, el cual es altamente persistente en la

atmósfera y constituye el principal recurso de NO en la estratósfera (Hayes, Kolaczowski, 1997, p. 23).

Se reconocen básicamente tres rutas de formación:

- **FORMACIÓN TERMAL:** Se inicia a temperaturas por encima de los 1 473 K por la oxidación molecular del nitrógeno por radicales oxígenos. Es muy significativa a temperaturas mayores de los 1 773 K (Hayes, 1997, p. 24).
- **MECANISMO ENLACE NITRÓGENO:** La formación de NO se produce por la oxidación de nitrógeno presente en el combustible. La oxidación ocurre vía la formación de intermedios, siendo el HCN el más común (Hayes, 1997, p. 24).

La mayoría de los combustibles refinados no contienen cantidades significativas de nitrógeno, por lo cual el mecanismo termal es el mayor aporte de formación. Si tuviese cantidades significativas de compuestos con nitrógeno entonces este mecanismo será el predominante (Colannino, 2004, p. 424).

Puede elevarse la cantidad de NO por la presencia de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y compuestos relacionados como úrea, amonio, etc. El combustible se piroliza para formar fragmentos de HCN y CN los cuales generan N y a su vez este se oxida a NO (Colannino, 2004, p. 425).

En forma macro las reacciones son explicadas en las siguientes ecuaciones:



Para establecer una ecuación que describa la cinética de este proceso se ha considerado que la pirólisis es rápida, que la concentración de nitrógeno atómico es proporcional a la concentración de nitrógeno en el combustible y que la reacción predominante para la formación de NOX de acuerdo con la ecuación [1.16] (Colannino, 2004, p. 426).

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = K \cdot [\text{C}_n\text{H}_m\text{N}] [\text{O}_2] \quad [1.16]$$

- MECANISMO PROMPT NO: El NO es formado por combustibles ricos en hidrocarburos que reaccionan con nitrógeno molecular que dan paso a la formación de radical nitrógeno el cual se oxida a NO (Hayes, 1997, p. 24).

Las ecuaciones que rigen el mecanismo son las siguientes:



De acuerdo con Colanino (2004), el mecanismo termal es más rápido, sin embargo en el frente de llama, donde no hay oxígeno, este mecanismo denominado prompt es posible y podría alcanzar entre 10 y 20 ppm de NO y la tasa de formación de los NO de acuerdo con la ecuación [1.19] es función de que la pirólisis del combustible sea rápida, CH sea proporcional al número de carbonos presentes en el combustible y que la reacción que produce HCN + N constituye el paso limitante (p. 426).

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = K \cdot [\text{C}_n\text{H}_m]^n [\text{N}_2] \quad [1.19]$$

## **1.3 TRATAMIENTOS DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub>**

### **1.3.1 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE SO<sub>2</sub>**

Existen alternativas para tratar las emisiones gaseosas de SO<sub>2</sub> agrupadas en función de las etapas del proceso de la combustión:

Antes de la combustión (precombustión) y durante la combustión:

- Cambio a un combustible de bajo contenido de azufre desulfurizado
- Construcción de chimeneas altas para aumentar la dispersión atmosférica
- Adición de compuestos durante la combustión para precipitar el azufre.

Después de la combustión (postcombustión):

- Utilización de métodos de desulfurización de los gases formados (Alvarez, 2001, p. 80).

#### **1.3.1.1 Tratamientos preventivos para eliminación de SO<sub>2</sub>**

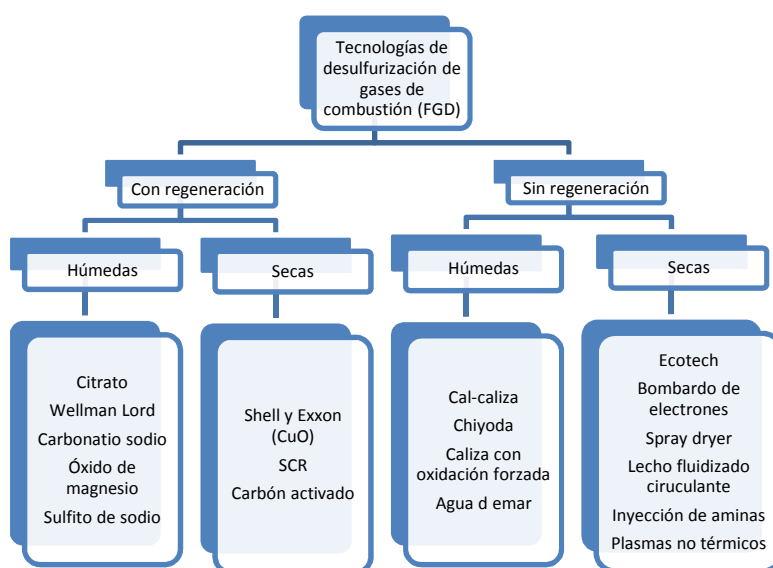
- Utilización de combustibles desulfurizados. Las tecnologías de desulfuración en precombustión se refieren a la hidrodesulfuración (HDS), que consiste en someter al combustible líquido con hidrógeno a cierta presión y temperatura (150 - 160 psi y 300 - 400 °C), en presencia de un sulfuro de níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno o volframio-molibdeno, de manera que los compuestos orgánicos sulfurados son transformados a sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), que luego es eliminado. La desventaja es el límite de eliminación siendo este umbral de alrededor del 95%, además de los altos consumos de hidrógeno durante el proceso. Algunas marcas comerciales son Chevron, Unocal, Shell, Exxon Research, Mobil Oil, Kellogg ABB Lummus, entre otras (Blass, Panamá, 2003, p. 3).

- Construcción de chimeneas altas para aumentar dispersión. Puede ser un tratamiento cuestionado pero existen plantas en Europa que han logrado una dispersión que no impliquen altas concentraciones (Wark, 2002, p.444).
- Adición de compuestos durante la combustión. Se incluyen la inyección de compuestos químicos en el combustible, los cuales pueden ser soluciones acuosas alcalinas, de manera que el dióxido de azufre se neutraliza y es absorbido. Puede causar un incremento de partículas no quemadas, además de la formación de depósitos (Blass, 2003, p. 5).

La eficiencia normal de caliza está entre el 20 y el 40% del  $\text{SO}_2$ . Una cantidad del 200% en relación con la cantidad estequiométrica apenas se elimina el 50% del  $\text{SO}_2$ . La capacidad del equipo de remoción de partículas debe ser al menos el doble de la capacidad normal del horno (Wark, 2002, p.448).

### 1.3.1.2. Tratamientos Postcombustión para la reducción de $\text{SO}_2$

A continuación se presentan en la figura 1.3 algunas tecnologías comerciales:



**Figura 1.3.** Tipos de tecnologías de desulfurización postcombustión (Blass, 2002, p.5)

De acuerdo con la figura, las tecnologías con regeneración pueden ser recuperadas al final del proceso y puede llevarse a cabo en un medio acuoso (húmedo) o seco. Cuando no ocurre la regeneración, el material absorbente se combina químicamente con los  $\text{SO}_x$ , obteniendo subproductos que normalmente son comerciables. Están condicionadas a espacio disponible, disponibilidad de los materiales absorbentes, generación de pasivos, entre otros (Blass, 2003, p. 5).

De acuerdo con Gil (1978), el  $\text{SO}_2$  es un gas ácido, de tal manera que los tratamientos que se utilizan incluyen compuestos alcalinos en estado sólido o líquido (p. 273).

Los tratamientos más utilizados en de la desulfurización son los siguientes:

- Depuración con cal y caliza. Este proceso húmedo fue desarrollado por la Imperial Chemical Industries en 1930. Se alcanzan eficiencias de remoción de hasta 90%. El gas se lava con una lechada entre el 5 al 15% de sales de sulfitos/sulfatos, que también contienen cal y caliza y el  $\text{SO}_2$  forma sulfitos y sulfatos. Los sólidos son separados en forma continua de la lechada y se descargan en un tanque de sedimentación. El remanente se lo recircula a la torre de depuración después que se le añada más cantidad de material. Los principales problemas de este tratamiento son incrustaciones, erosión, disposición de residuos sólidos, mucho espacio, energía para recalentar el gas depurado y que salga por la chimenea (Wark, 2002, p.450).
- Depuración mediante caliza húmeda modificada con sulfato de magnesio. El  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  forman  $\text{H}_2\text{SO}_3$  y reaccionan con  $\text{MgSO}_3$ . El  $\text{MgSO}_3$  se regenera en presencia del carbonato de calcio en un tanque anexo del reactor. Una parte del sulfito se oxida a sulfato así que también se precipita yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El sulfato de magnesio asegura que una concentración apreciable de iones sulfito estén presentes en la lechada y se den las reacciones mencionadas. Se utiliza normalmente concentraciones entre 0.3 y 1.0 molar. La adición de sulfato de magnesio

elevan la remoción de  $\text{SO}_2$ , así por ejemplo usando 800 ppm de sulfato de magnesio se logra remover entre un 25 y 35 % más que solo la lechada.

En estas experimentaciones con magnesio se logra una remoción entre 82 y 94%. Las experimentaciones fueron llevadas a cabo en Shawnee Power Station, Kentucky entre 1973 y 1977 (Wark, 2002, p.452).

- Depuración utilizando óxido de magnesio. La depuración es regenerativa. Se utiliza  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , el cual reacciona con el  $\text{SO}_2$  y se forma sulfito o sulfato de magnesio. La calcinación de este subproducto regenera a  $\text{MgO}$  y produce una corriente gaseosa rica en  $\text{SO}_2$  entre el 10 y 15% de concentración. El proceso de regeneración requiere de una eliminación previa de ceniza fina. Es posible formar ácido sulfúrico a partir de la desorción de  $\text{SO}_2$  para luego comercializarlo (Wark, 2002, p.454).
- Depuración mediante un solo álcali. Se utiliza sodio o con amoníaco. La etapa de regeneración utiliza calor y se desprende  $\text{SO}_2$  concentrado, la que se puede realizar en fase líquida a temperaturas relativamente bajas. Una ventaja que tiene el sodio sobre el amoníaco es que el sodio es volátil. Se forma sulfato de sodio (cristales) o sulfato de amonio, sin embargo luego de la regeneración se prefiere el último ya que se forma sulfuro de amonio el cual tiene aplicaciones en la agricultura. Uno de los métodos más conocidos es el sistema Wellman-Power gas, en el cual una solución de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) lava el gas y se forma bisulfito de sodio (Gil, 1968, p. 263).
- Depuración de doble álcali. Se utilizan dos álcalis pensando en la regeneración del más costoso. La etapa primera implica el uso de una solución de óxido de sodio o hidróxido de sodio, la cual reacciona con el  $\text{SO}_2$  y forma sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Se añade cal y se precipita sulfito y sulfato de calcio. Estos subproductos se secan y son utilizados en otros procesos o como material para carreteras. La solución costosa de sodio es regenerada. Estos sistemas alcanzan una remoción que está en un



rango entre 70 y 75%, de acuerdo con instalaciones construidas (Castro, Rivas, Durán A., Durán, C., 2001, p. 91).

- Depuración mediante ácido cítrico. Se utiliza citrato de sodio y adicionalmente ácido cítrico y tiosulfato de sodio y fue desarrollado en 1960 por United States Bureau of Mines. El proceso es aplicable para que contengan  $\text{SO}_2$  en concentraciones entre 500 ppm y 5%, la eficiencia se encuentra entre 80 a 90%. En la absorción no se producen sólidos. El sistema está libre de costras y taponamientos, la relación de dosificación está alrededor de 4 a 7 galones de solución por 1000  $\text{pie}^3$  gas. No produce pérdidas de carga altas y representaría tan solo el 3% de la capacidad de una planta de energía (Wark, 2002, p.459).

Las partículas deben ser removidas antes de la etapa de absorción, la remoción del  $\text{SO}_2$  se ve aumentada por la acción amortiguadora del ácido que mantiene el pH alrededor de 4.5. Generalmente se utilizan soluciones con una concentración 0,25M. Otra variable importante es la temperatura. La absorción está controlada por la formación de bisulfitos. El sistema se completa con la regeneración la cual se la realiza con  $\text{H}_2\text{S}$ . El azufre formado se lo extrae por flotación con aire, alrededor de dos tercios de éste se transforma en  $\text{H}_2\text{S}$  para la precipitación del azufre (Wark, 2002, p.459).

- Depuración en seco. Se utiliza Carbonato de sodio pulverizado. El material activo se evapora y se seca a la vez que se forman sulfitos y sulfatos, obteniéndose un polvo seco antes de que el gas salga del secador de aspersion. La temperatura del gas sale alrededor de 303 K por encima del punto de rocío. Las cenizas finas no requieren ser eliminadas previamente, serán removidas con las nuevas partículas formadas en forma simultánea en bolsas de fibra de vidrio recubiertas de teflón. Una ventaja es que se requiere de menos equipos. Se reduce la concentración de  $\text{SO}_2$  en las instalaciones que lo utilizan de 800 ppm a 300 ppm. Los sólidos del proceso de secado pueden ser colectados y luego se puede

regenerar el carbonato de sodio mediante la producción de ácido sulfhídrico y posteriormente azufre (Wark, 2002, p.463).

En los Estados Unidos, casi el 90% de las tecnologías de desulfuración de postcombustión operativas son procesos húmedos, donde el 95% de éstas corresponde al proceso cal-caliza. El porcentaje global restante se refiere a procesos secos basados en materiales catalíticos adsorbentes como reducción catalítica selectiva. Las tecnologías de desulfuración que tendrían un mayor auge a mediano o largo plazo incluyen Spray Dryer, hidrodeshulfurización, reducción catalítica, biodesulfurización (Blass, 2003, p. 6).

### **1.3.2 TRATAMIENTOS PARA LA REDUCCIÓN DE NO<sub>x</sub>**

#### **1.3.2.1 Tratamientos preventivos para la reducción de NO<sub>x</sub>**

Existen algunas estrategias para disminuir la cantidad de generación de NO<sub>x</sub>, a continuación se mencionan las más importantes:

- Operación con excesos bajos de aire. Al reducir la cantidad de aire se reduce la formación por mecanismo termal y de enlace con la presencia de nitrógeno en el combustible. La estrategia consiste en trabajar con la menor cantidad de aire, sin embargo el límite de esta operación es la formación de CO. Se incluye controlador de la relación aire/combustible que trata de mantener una razón constante (Seebold J., 2013, p. 5).

El aire es regulado a través de un dámper, luego de que se han realizado diversas comparaciones, entre la cantidad de CO seteadas y la real, es decir se trabaja con el menor oxígeno que no genere alto CO. Se ha observado que la diferencia entre 200 y 1000 ppm de CO es alrededor de 0,2% de O<sub>2</sub> o menos. Esto quiere decir por ejemplo que si se tiene 1,1% de O<sub>2</sub> y con esto se tiene 200 ppm de CO, con 0.9% de O<sub>2</sub> se podría tener 1000 ppm de CO (Colannino, 2004, p. 442).

- Estacionamiento de aire Consiste en una reducción de  $\text{NO}_x$  puntual. Se divide la combustión en dos zonas, lo cual permite reducir la cantidad de  $\text{NO}_x$ . En la primera zona todo el combustible se encuentra con algo de aire produciendo bajas cantidades de  $\text{NO}_x$  y altos niveles de combustibles (inquemados). En la segunda zona se añade aire para completar la combustión. A partir de que la flama puede trasferir calor al proceso antes de entrar a la segunda zona, la temperatura de flama será menor, por lo cual se reducirá la cantidad de  $\text{NO}_x$  por los mecanismo termal y de enlace nitrógeno (Colannino, 2004, p. 443).
- Aire sobre fuego. Es una versión global del estacionamiento del aire, pero solamente en el quemador. Se puede dividir el hogar en dos zonas. En la una zona se tiene una atmósfera enriquecida con combustible, en la segunda zona se añade aire sobre el fuego para oxidar los combustibles inquemados. Con este proceso se puede incrementar la cantidad de CO formado, la longitud de la flama y posibles problemas en los tubos de intercambio (Colannino, 2004, p. 445).
- Quemadores fuera de servicio. Esta estrategia es aplicable cuando se tiene por ejemplo calderas con varios quemadores. La idea es cortar la entrada de combustible de uno o más quemadores pero mantener el flujo de aire. Con esto se mantiene la relación aire combustible, pero cada quemador tiene una mezcla más rica, lo cual ocasionará una flama más larga, tendiendo a tener inquemados que se combustionarán más adelante, pero se reducirá la temperatura. Esta técnica es aplicable generalmente cuando se tienen más de 6 quemadores, de lo contrario podrían tenerse problemas con la generación de CO y con la longitud de la flama (EPA, 1999, p. 15).
- Estacionamiento de combustible. Se aplica para combustibles que contienen muy poco contenido de nitrógeno y es usualmente más efectiva que el estacionamiento de aire ya que reduce la formación por el

mecanismo Prompt. El objetivo es la generación de alrededor de 40 ppm de  $\text{NO}_x$ . Un quemador diseñado para esta estrategia inyecta combustible en altas y bajas zonas. Algunos quemadores con esta técnica usan tres distintas zonas. Una primera zona en la cual una pequeña cantidad de combustible (15%) se mezcla con todo el aire creando una zona estable de combustión, esto incrementa el ancho de la flama y provee una zona estable de ignición. Una zona secundaria abarca el resto de la inyección del combustible. La idea es permitir que el combustible secundario arrastre la mayor cantidad como sea posible de productos de combustión antes de la combustión propiamente dicha, a través de la dilución con combustible y aire (Colannino, 2004, p. 446).

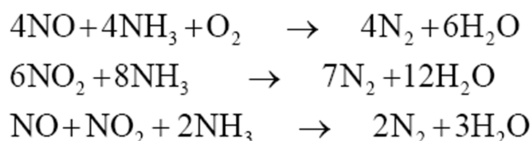
- Mezclas de combustible. El objetivo es añadir al combustible, gases inertes de tal forma que se reduzca la temperatura de flama, como  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Colannino, 2004, p. 447).
- Recirculación de gases de combustión. El objetivo es tomar los gases de combustión y luego de que pasen por un intercambiador de calor sean añadidos a la alimentación fresca de aire. Se puede reducir la concentración de oxígeno en la caja de viento al 18% sin problemas. Combustibles con alto contenido de hidrógeno pueden tolerar mayor cantidad de recirculación debido a que los límites de flamabilidad son muy buenos. Sin embargo esto concluye la recirculación está limitada por los límites de flamabilidad (EPA, 1999, p. 15).
- Dilución del combustible con recirculación de gases de combustión. Se puede recircular gases de combustión y estos pueden ser incorporados a la mezcla gaseosa del combustible reduciendo la formación termal y prompt, siendo más efectiva que la reducción por recirculación al aire de entrada (Colannino, 2004, p. 454).
- Inyección de vapor o agua. La inyección de vapor es más efectiva para reducir  $\text{NO}_x$  que la recirculación de gases de combustión, debido a que el

agua absorbe energía infrarroja y extrae calor. El vapor además tiene una mayor capacidad calórica que el aire, sin embargo su inyección representa un problema en la eficiencia ya que requiere de calentamiento. En la práctica se incluyen inyecciones de pequeñas cantidades que no vayan a disminuir las eficiencias. Por ejemplo si tenemos una generación de 42 ppm y la normativa ambiental permita que se generen 40 ppm, la estrategia más económica y práctica será la inyección de vapor. Se puede añadir el vapor a lado del combustible o al lado del aire, sin embargo es mucho más fácil en el aire. Hay que considerar el que se debe inyectar agua tratada para evitar incrustaciones. Se debe evitar inyectar en la raíz de la flama pues puede producir mucho CO (Colannino, 2004, p. 454).

### 1.3.2.2. Tratamientos Postcombustión para la reducción de NO<sub>x</sub>

En forma general se pueden encontrar las tecnologías de reducción catalítica selectiva (SCR) y reducción catalítica no selectiva (NSCR):

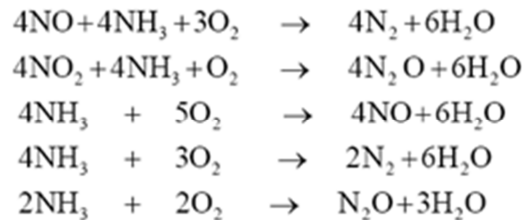
La reducción catalítica selectiva explicada en la figura 1.4 está basada en la reducción de los NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub>, en presencia de exceso de O<sub>2</sub> y un catalizador apropiado, con productos tales como agua y nitrógeno (Bahamonde, 1998, p. 2).



**Figura 1.4.** Reacciones globales de SCR (Bahamonde, 1998, p. 2)

El amoníaco en forma de hidróxido amónico líquido, se vaporiza, se diluye con aire e inyecta directamente en la corriente de gases a tratar a través de un distribuidor. En condiciones típicas del proceso (exceso de NO, relación de entrada de NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> menor de la unidad, porcentaje de O<sub>2</sub> entre 2-5 % vol., y temperaturas menores de 673 K) la primera reacción resulta predominante. Sin

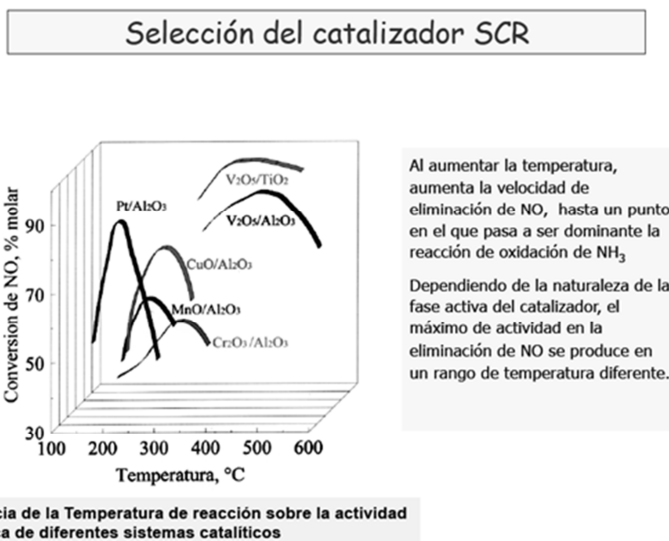
embargo también es posible la formación de óxido nitroso. Además de acuerdo con la figura 1.5, cuando el amoníaco reacciona con el oxígeno puede dar nitrógeno molecular, óxido nitroso, o bien óxido nítrico mediante reacciones no deseadas (Bahamonde, 1998, p. 3)



**Figura 1.5.** Reacciones No deseadas de SCR (Bahamonde, 1998, p. 3)

La denominación selectiva del proceso se refiere a la capacidad del amoníaco de reaccionar selectivamente con el  $\text{NO}_x$ , en lugar de ser directamente oxidado por el  $\text{O}_2$ . En el caso de combustibles con alto porcentaje en azufre, se produce también  $\text{SO}_2$  que puede ser catalíticamente oxidado a  $\text{SO}_3$ . La oxidación del  $\text{SO}_3$  puede reaccionar con el agua y el amoníaco no reaccionado para formar ácido sulfúrico y sulfato amónico. Las sales pueden depositarse y acumularse sobre el catalizador desactivándolo si la temperatura no es suficientemente alta. El ácido sulfúrico formado puede provocar problemas de corrosión aguas abajo en la planta. Por tanto, dependiendo de las condiciones de operación requeridas se debe disponer de un sistema catalítico altamente selectivo para reducir los  $\text{NO}_x$  con el  $\text{NH}_3$  en presencia de  $\text{O}_2$ , evitando de este modo todas las posibles reacciones secundarias no deseables (Bahamonde, 1998, p. 3)

Puede elegirse un catalizador en función de las condiciones de operación como la temperatura como se lo puede observar en la figura 1.6:



Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de eliminación de NO, hasta un punto en el que pasa a ser dominante la reacción de oxidación de  $\text{NH}_3$

Dependiendo de la naturaleza de la fase activa del catalizador, el máximo de actividad en la eliminación de NO se produce en un rango de temperatura diferente.

**Figura 1.6.** Influencia de la temperatura en la selección del catalizador en SCR (Jornadas Soluciones catalíticas y de la adsorción para la contaminación atmosférica, 2008)

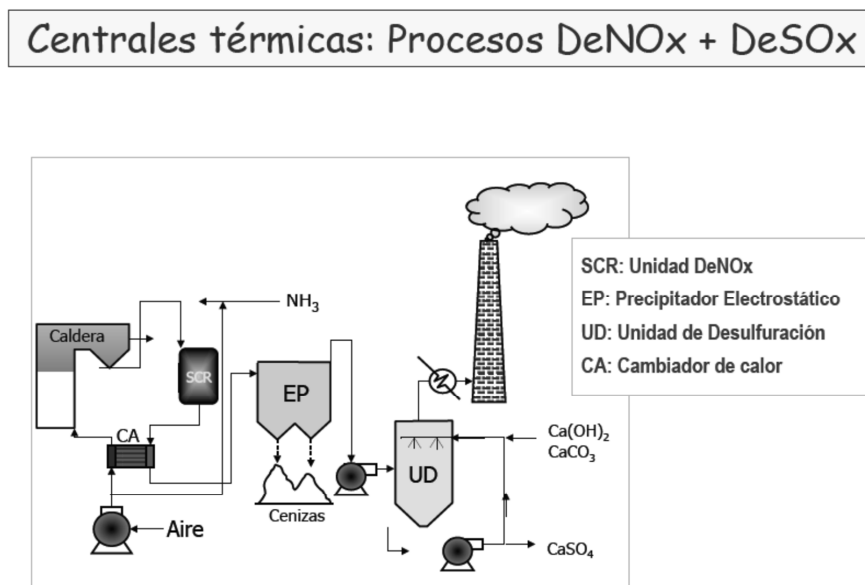
La reducción catalítica no selectiva emplea un agente químico reductor como urea, que es añadida directamente a los gases, de tal forma que reacciona con el  $\text{NO}_x$  y el oxígeno, formando  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. Sin embargo la conversión es baja, obteniéndose remociones alrededor del 40 y 50%. La temperatura de operación se encuentra entre 773 y 833 K, si la temperatura es baja la urea puede transformarse en amoníaco, aumentando el riesgo de emisiones de este compuesto, incluso algo de urea puede convertirse en  $\text{NO}_x$  (López, 2002, p.13).

Existen procesos diseñados para de forma simultánea para desulfurizar y desnitrificar las corriente de gases de chimenea, la mayor parte de estos procesos se han estudiado en laboratorio y pocos de ellos en la actualidad se los utiliza comercialmente. Estos procesos son complejos y en general pueden dividirse en húmedos y secos (Avelina, 1997, p. 4).

El amoníaco y especies análogas como la urea son las únicas capaces en la actualidad de reducir selectivamente los  $\text{NO}_x$  en condiciones oxidantes, en comparación con otros agentes reductores como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , propano, propeno, butano, etc. La utilización de otro tipo de catalizadores debido a esta razón sigue en estudio de laboratorio (Avelina, 1997, p. 5).

Nuevas líneas de investigación buscan eliminar simultáneamente los  $\text{NO}_x$  mediante el proceso SCR y los  $\text{SO}_x$  recuperarlos como ácido sulfúrico que puede posteriormente ser utilizado por la industria química. En este proceso de eliminación simultánea de los óxidos de nitrógeno y azufre, es necesario trabajar a temperaturas superiores a 703 K (Bahamonde, 1998, p. 4).

Se presenta a continuación un esquema de procesos simultáneos de reducción en la figura 1.7:



**Figura 1.7.** Procesos simultáneos de reducción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  (Jornadas Soluciones catalíticas y de la adsorción para la contaminación atmosférica, Montes, 2008)

- Procesos convencionales en aplicación. El catalizador se escoge dependiendo de la conversión requerida, pérdida de carga, vida media, coste y mínima capacidad de oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en el caso de combustibles con altos contenidos en azufre. Tres tipos básicos se consideran: metales preciosos (448 y 563 K), sistemas basados en metales de transición (533 y 723 K) y zeolitas (altas temperaturas). Los catalizadores en base a (Pt y Pd/Rh) soportados son más efectivos que los metales de transición, pero menos selectivos, ya que se oxidan el amoníaco y el  $\text{SO}_2$ . Por ello, se utilizan los óxidos metálicos. Actualmente, se utilizan catalizadores en forma de monolitos cerámicos por las grandes



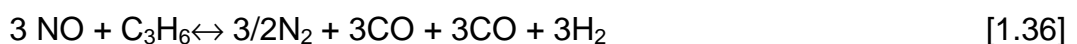
ventajas que presentan sistemas de flujo paralelo con respecto a los catalizadores convencionales (Bahamonde, 1998, p. 4).

Debido a presencia de azufre ha obligado a prescindirse de catalizadores soportados en alúmina u óxido de hierro ya que éste puede reaccionar fácilmente con estos soportes entre 473 y 673 K, formando sulfato de aluminio o de hierro, desactivando y destruyendo de este modo el catalizador. Los catalizadores SCR instalados en las Centrales Térmicas, están constituidos por una mezcla homogénea de dióxido de titanio, pentóxido de vanadio y óxido de tungsteno (o trióxido de molibdeno) (Bahamonde, 1998, p. 4).

Actualmente otros tipos de catalizadores SCR están comenzando a desarrollarse en Europa, los denominados sistemas de segunda y tercera generación, sin embargo se distinguen 3 configuraciones básicas, High Dust (alto contenido en partículas y cenizas), Low Dust (bajo contenido en partículas) y Tail Gas (configuración de gas de cola) (Bahamonde, 1998, p. 6).

La reducción catalítica selectiva llevada con amoníaco presenta algunas desventajas tales como altos costos de capital y operación, dificultad con operación con combustibles que tienen azufre, movimiento y almacenaje de grandes cantidades de  $\text{NH}_3$  (Petunchi, 1998, p.11)

Una alternativa de tratamiento de  $\text{NO}_x$  es la reducción mediante hidrocarburos:



No hay barreras termodinámicas, las dificultades son puramente cinéticas. El uso de hidrocarburos se ha complementado con el escogimiento de soportes y catalizadores para aumentar su eficiencia y selectividad (Petunchi, 1998, p.8).

## **1.4 TRATAMIENTOS DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub> QUE UTILIZAN CARBÓN ACTIVADO**

En la búsqueda de catalizadores con alta superficie de contacto y que sean económicos se han realizado varios estudios que utilizan para el control de emisiones producto de la combustión catalizadores con carbón activado. (López, 2002, p.13).

Aunque existen muchas maneras de desulfurizar gases, existe enorme interés en contar con procesos regenerables y que incluyan tratamientos simultáneos con NO<sub>x</sub> (Foster, Linney, Tennison, Cory y Swann, 1992, p. 337).

Existen varios estudios acerca de la capacidad de remoción de SO<sub>2</sub> a partir de carbón activado y fibras de carbón activado dado su alta eficiencia a bajas temperaturas, encontrándose que se presenta una remoción a través del paso de SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con la presencia de vapor de agua y oxígeno. Existen sin embargo dubitaciones acerca de la influencia de la porosidad y grupos funcionales en la remoción, sin embargo está claro que un precalentamiento, la presencia de oxígeno y de agua favorecen la adsorción (Piñero, Cazorla, Martínez, Linares, 1999, p. 335)

A continuación se presenta una serie de estudios los cuales en complemento a toda la información bibliográfica previa, ha sido la base para la experimentación llevada a cabo, pues incluyen el uso de carbón activado y catalizadores como una alternativa para remoción de contaminantes tratando de minimizar el costo del tratamiento. Se incluye resúmenes de las experimentaciones llevadas a cabo.

#### 1.4.1 ENSAYOS DE REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub> MEDIANTE CATALIZADORES CARBONOSOS

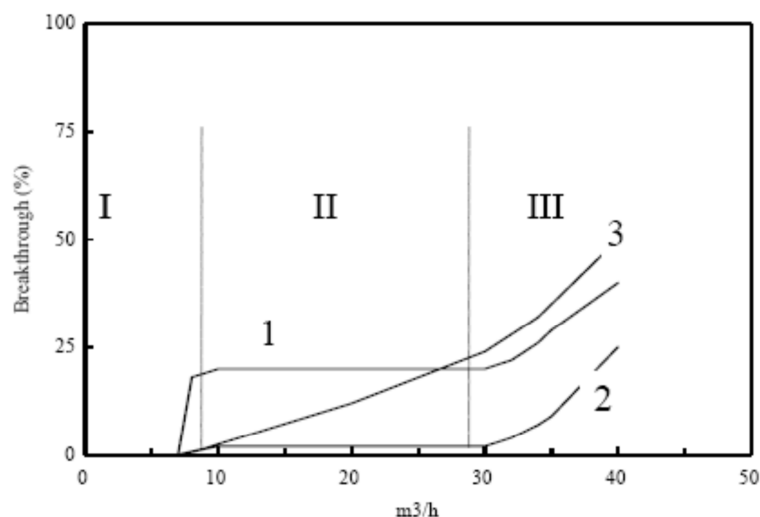
El rango de un carbón mineral varía por la edad y la historia geológica, va desde la turba y lignitos en el extremo inferior de la escala, pasando por los carbones bituminosos hasta llegar a la antracita en el extremo superior. Mientras más alto sea el rango mayor será su edad, contenido de carbono y poder calórico, mientras que más bajo implica mayor contenido de hidrógeno y materias volátiles. En Europa y Japón se está utilizando carbón activado y se obtiene una remoción del 95% de SO<sub>2</sub> y 80% de NO en plantas que queman carbón y de incineración, en estos sistemas se coloca el catalizador de carbón luego de un precipitador electrostático y antes de la chimenea (Izquierdo, Rubio, Moliner, 2005, p.97).

El SO<sub>2</sub> reacciona con el agua de la corriente gaseosa y se convierte en ácido sulfúrico, se retiene en el carbón y luego éste es regenerado. El gas desulfurado pasa por otro lecho de carbón activado y el NO<sub>x</sub> es reducido con amoníaco en presencia de oxígeno. Existe una experiencia en la planta situada en Arzberg (Alemania) en la cual se tratan 11 106 m<sup>3</sup>/h de gases con 4000 ton de catalizador, reduciéndose la concentración de SO<sub>2</sub> desde 1 200 ppm a 30 ppm y el NO de 250 ppm a menos de 100 ppm. La principal desventaja es el costo del catalizador carbonoso, por lo cual se investiga desarrollo de carbones menos costosos con propiedades similares (Izquierdo, 2005, p.97)

Las características del carbón son más importantes que otras dependiendo de las etapas de remoción. Las propiedades químicas superficiales son las que predominan la capacidad catalítica y de adsorción y no como tradicionalmente se creía que eran el área superficial y tamaño de poro. Las ventajas de los carbones activados son que la estructura es resistente en medio ácido o básico, estable a altas temperaturas, puede diseñarse la estructura del carbón según las necesidades, es posible aumentar su hidrofilia, puede recuperarse la fase activa por quemado en caso de ser soportes, pueden tener diferentes conformados y resultan más baratos que la alúmina (Izquierdo, 2005, p.98)

De acuerdo Izquierdo (2005) carbones de bajo rango llevada a cabo, entre 20 y 453 K, haciendose pasar una corriente de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  el mecanismo de remoción del  $\text{SO}_2$  está dado en 3 etapas presentadas en la figura 1.8 explicadas a continuación:

- El  $\text{SO}_2$  es adsorbido en el carbón, de tal forma que la velocidad de remoción está controlada por la difusión y la adsorción del  $\text{SO}_2$  en la superficie. A medida que el proceso avanza, la superficie activa va disminuyendo.
- El  $\text{SO}_2$  adsorbido es oxidado por el oxígeno en el carbón y en presencia de agua pasa a ácido sulfúrico, de tal forma que esta fase está controlada por la capacidad de oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Esta oxidación depende mucho de la química superficial del carbón.
- El ácido sulfúrico se va depositando en los poros del carbón hasta que se satura la superficie, por lo cual la etapa está controlada por la cantidad de poros, es decir por la adsorción del ácido (Izquierdo, 2005, p.98)



**Figura 1.8.** Etapas de remoción de  $\text{SO}_2$  con distintos materiales carbonosos 1 (carbón activado bituminoso), 2 (coque activo bituminoso), 3 (coque de turba) (Izquierdo, 2005, p.99)

La curva 1 correspondiente a carbón activado, muestra que rápidamente el carbón se satura en cuanto a la adsorción de  $\text{SO}_2$ , posteriormente se tiene una alta oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  y finalmente se presenta un agotamiento de la captación de ácido. En la curva 2 correspondiente a coque activo se ve que la capacidad de adsorción del  $\text{SO}_2$ , así como la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  son altas, pues no se registra la presencia de  $\text{SO}_2$  en la corriente, sin embargo la etapa en donde se registra la presencia de  $\text{SO}_2$  y crece rápidamente es la de adsorción del ácido, este se debe a que el coque activo no tiene un cantidad suficiente de poros. En la curva 3 del coque de turba se ve solo se registra un crecimiento de  $\text{SO}_2$  en la etapa tercera, es decir es el material con menos poros para la captación del ácido (Izquierdo, 2005, p.99).

El área superficial no explica la actividad catalítica, ni para un mismo precursor de carbón activado. La primera etapa depende de la capacidad de adsorción en la superficie del  $\text{SO}_2$ , la oxidación depende de los sitios activos de oxidación y de la estructura porosa. La adsorción del ácido depende de la porosidad. El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se almacena en los poros y puede eliminarse por calentamiento, en lo cual el carbono actúa como reductor. Se produce una gasificación que puede crear porosidad lo cual es negativo, pero a la vez puede crear sitios frescos para una nueva remoción de  $\text{SO}_2$ . Básicamente la remoción estaría controlada por la relación entre área superficial y grupos oxigenados (Izquierdo, 2005, p.99).

Otras experimentaciones varían la temperatura de pirólisis, en las que se observa que independientemente del precursor a mayor temperatura se obtiene mayor retención (Izquierdo, 2005, p.99).

Para la eliminación de  $\text{NO}_x$ , la orientación ha sido en producir carbones de bajo costo que estén dopados con metales de transición procedentes de residuos y que permitan trabajar a bajas temperaturas. El mecanismo de eliminación de NO está controlado por la química superficial, en presencia de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$ . La reducción se aumenta con tratamientos oxidativos a los carbones. Utilizando por ejemplo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La catálisis no depende del área superficial del carbón. Carbones de cenizas con baja área superficial han demostrado tener mayor actividad que

carbones comerciales. La evolución de gases tales como CO y CO<sub>2</sub> aumenta la reducción del NO. Aparentemente la cantidad de grupos oxigenados aumenta la capacidad de remoción de NO, por lo cual hay como incrementar la eficiencia de la remoción incrementando su cantidad (Izquierdo, 2005, p.100).

Al realizar remociones simultáneas de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>, el principal problema es que el SO<sub>2</sub> forma sulfato amónico, sin embargo el tratamiento oxidativo que recibiría el carbón que tiene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y luego es eliminado permitiría usarlo como material para la remoción de NO (Izquierdo, 2005, p. 101).

#### **1.4.2 ENSAYOS DE REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub> CON CARBÓN Y PRESENCIA DE METALES**

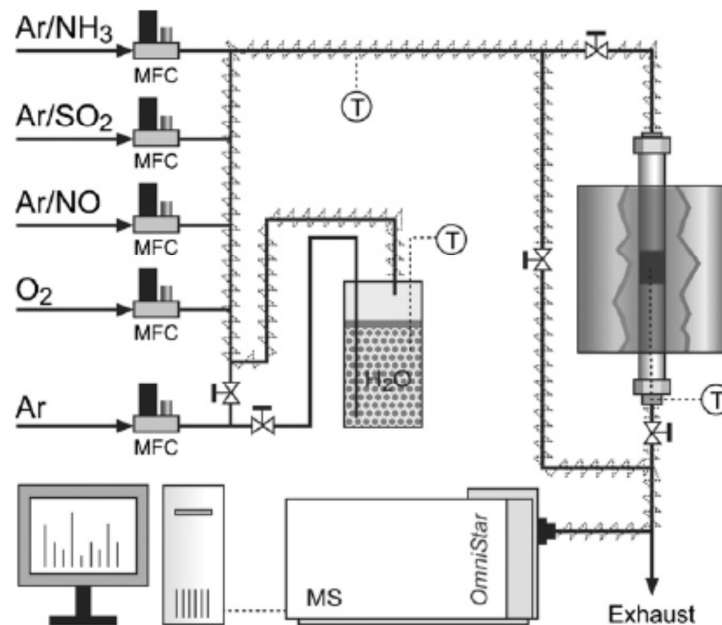
Se han realizado pruebas de remoción de SO<sub>2</sub>, con carbón activado añadiendo cenizas volantes procedentes de combustión de carbón, concentrada y aglomerada con aceite vegetal. La experimentación se llevó a cabo a 373 K, 1000 ppm SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 6% H<sub>2</sub>O. La regeneración con Argón a 673 K, presenta menor eficiencia con cada ciclo (Izquierdo, Rubio, 2007, p.199).

A continuación se describe y resume las partes más relevantes de esta experimentación. Se extrajo ceniza de una planta de generación que quema carbón en España (Escucha Teruel). Se utilizaron 50 Kg de cenizas, malla superior a 200 um, constituyendo la primera muestra, la cual fue aglomerada con una solución 2% de aceite de soya en agua obteniéndose una segunda muestra (se hace una extracción del aceite por solventes y una extracción a 773 K). Ambas muestras fueron activadas con vapor de agua a 1 173 K por 2 horas obteniéndose dos muestras adicionales (Izquierdo, 2007, p.199).

La muestra aglomerada presenta el menor valor BET y es mucho menor al esperado, esto se debe a que posiblemente los remanentes del aceite han tapado los poros. Después de un calentamiento de esta muestra a 823 K, se ve como el valor BET se incrementa. La muestra aglomerada y activada presenta mayor

cantidad de porosidad lo cual es muy importante a la hora de que se atrape el ácido sulfúrico. La muestra sin aglomeración pero activada presenta un bajo valor BET, ya que esta muestra tiene muy poco carbón. La muestra aglomerada y activada presenta la más alta porosidad y eso se debe a la activación, mientras que la solo aglomerada es la menos porosa. Al realizar un estudio de la distribución de poro se observa que mayor cantidad de poros menores a 12 nm, se registran en la muestra aglomerada y activada. (Izquierdo, 2007, p. 201).

Para realizar los ensayos de remoción se utilizó el esquema presentado en la figura 1.9:



**Figura 1.9.** Diagrama de los ensayos de remoción (Izquierdo, 2007, p.200)

En el diagrama se observa como los gases pasan por medidores de flujo másico (MFC) y de ahí se dirigen al reactor. Se utilizan las siguientes condiciones de operación:

- Flujo total de gas = 25 mL/min
- Concentraciones:  $\text{SO}_2 = 1\ 000\ \text{ppm}$ ,  $\text{O}_2 = 6\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 6\%$
- Masa del catalizador: 2 g
- Temperatura: 373 K

Se realizan curvas de ruptura, con las muestras obtenidas. Las condiciones experimentales son: 1 000 ppm de SO<sub>2</sub>, 5%(v/v), 2,6%(v/v) H<sub>2</sub>O y Ar como gas balance, temperatura de reacción 373 K, flujo total 25 mL/min. Se obtiene bajas capacidades de remoción en la muestra inicial de cenizas, en la muestra solo aglomerada y en las cenizas activadas debido a que no existe mayor porosidad (Izquierdo, 2007, p. 201).

No hubo evolución de SO<sub>3</sub> indicando que la adsorción se dio sin oxidación catalítica a SO<sub>3</sub> o bien que pasó a SO<sub>3</sub> y enseguida a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de los ensayos de adsorción se produjeron ensayos de desorción, durante los cuales no se produjo SO<sub>3</sub>, lo cual hace concluir que definitivamente el SO<sub>2</sub> es convertido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la muestra aglomerada y activada se presenta la ruptura a los 240 min, después de ello la pendiente cambia suavemente, lo cual es comportamiento de un carbón activado granular. El ácido sulfúrico se almacena en poros apropiados, lo cual significa que tiene que migrar desde poros grandes a poros pequeños, este proceso puede estar controlado por difusión. La mayor cantidad de remoción la tiene la muestra aglomerada y activada que presenta el mayor valor BET, volumen de poro y porosidad (Izquierdo, 2007, p. 202).

En la regeneración llevada a cabo, la reacción por la que se desorbe el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es la siguiente:



Conforme transcurren las regeneraciones disminuye la capacidad de remoción de SO<sub>2</sub>, esto se debe a que se ha perdido carbón, se ha perdido también área superficial y han disminuido la cantidad de pequeños mesoporos, debido a que se tienen mayor cantidad de macroporos. Este comportamiento es contrario al observado por otros investigadores quienes no pierden actividad conforme se regenera el carbón, lo que implica que se deben llevar a cabo estudios que indiquen la influencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón en la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> y como varían estos grupos conforme se realiza las regeneraciones (Izquierdo, 2007, p. 203).



### 1.4.3 REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub> CON CATALIZADORES CARBÓN CON CALCIO Y LA INFLUENCIA DE SU CARGA Y DISPERSIÓN

Existe una serie de investigaciones llevadas a cabo en la universidad de Alicante desde al año 2006, las que están utilizaron carbón activado con calcio para el tratamiento de SO<sub>2</sub>, a continuación se describen las tres investigaciones llevadas a cabo y un resumen de ellas con las partes más relevantes de las experimentaciones las cuales sirvieron para obtener ideas e información para desarrollar el presente trabajo.

- Estudio de la importancia de la carga de calcio y su dispersión. Se preparó carbón con CaO mediante, mezclado físico, impregnación por humedad incipiente, formación de complejo e intercambio iónico. Se usaron como precursores de CaO, materiales como Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y Ca(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO). El método de preparación influyó en la cantidad de calcio como en su dispersión en el carbón activado. La retención de SO<sub>2</sub> dependió de ambos factores. De la experimentación realizada se logra mayores retenciones cuando se utiliza el método de impregnación y el precursor utilizado es el acetato de calcio. Una carga similar de calcio de lograr con mezclado físico pero la dispersión no es muy adecuada. Una dispersión alta se logra con el método de formación de complejos sin embargo la cantidad de calcio cargada es muy baja. Los ensayos realizados muestran que la retención en este carbón activado con calcio es mayor que en compuestos de calcio que no están soportados (Macías, Bueno, Lillos, Salinas, Linares, 2006, p. 677).

En esta experimentación se utilizaron 3 clases de carbón, 2 carbones comerciales de Mead Westvaco (C0 y C1) en base a madera activado con ácido fosfórico y un carbón producido en laboratorio a partir de un carbón bituminoso (A36) (Macías, 2006, p. 678).

El método de impregnación por humedad incipiente incluyó la preparación de soluciones con la menor cantidad de agua que fueron añadidas al

carbón. La evaporación del solvente se realizó en vacío a 50 °C. Se utilizaron acetato de calcio y propionato de calcio, añadidos para tener entre 3-20% en peso de calcio (Macías, 2006, p. 678).

Los carbones fueron calcinados en atmósfera de N<sub>2</sub> y analizados en un equipo de plasma (AES-ICP) para determinar el contenido de calcio a través de la quimisorción de CO<sub>2</sub> a 300 °C se establece la dispersión del calcio (mol CaO en la superficie/molCaO totales), se utilizó una termobalanza (TG-DTA). La variación de peso determinó la quimisorción de CO<sub>2</sub> (Macías, 2006, p. 679).

La porosidad es determinada por la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 273 K, con lo cual se determinará el volumen de poros inferior a 2 nm y los inferiores a 0,7 nm respectivamente. Los mesoporos son identificados por isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para determinar el volumen entre 2 nm y 7,5 nm. Los mesoporos entre 7,5 y 50 nm son identificados con porosimetría con mercurio. Se caracterizó también la química superficial de los carbones a través de TPD (desorción a temperatura programada) (Macías, 2008, p. 2545).

Los ensayos de desorción de temperatura programada son importantes ya que determinan la química superficial de los carbones activados. La evolución de CO<sub>2</sub> se presenta a bajas temperaturas y es resultado de la descomposición de grupos ácidos, mientras que la evolución de CO viene dada por la descomposición de ácidos débiles y grupos neutros y básicos, los cuales son más estables y por lo tanto evolucionan a temperaturas más elevadas (Piñero E., 1999, p. 338).

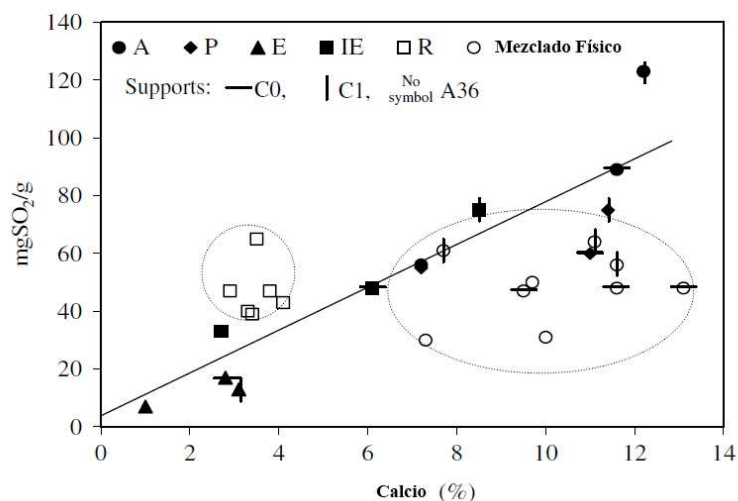
En orden de mayor obtención de carga dentro del carbón los métodos se enumeran de la forma siguiente: mezclado físico, impregnación, intercambio iónico, formación de complejos y evaporador rotatorio. El carbón bituminoso presentó la menor carga entre los carbones probados

durante los ensayos de mezclado físico e impregnación (Macías, 2006, p. 679).

Al realizarse los ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$  la muestra de carbón (10 mg) fue calentada a una tasa de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $880\text{ }^\circ\text{C}$  bajo  $60\text{ mL/min}$  de  $\text{N}_2$ , luego se estabilizó la temperatura a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y se hizo pasar una mezcla de gases que contenía  $0,3\%$  de  $\text{SO}_2$  en helio ( $60\text{ mL/min}$ ) (Macías, 2006, p. 679).

Se presentó una mayor retención de  $\text{SO}_2$  en los carbones materia prima procedentes de la madera, al tener una mayor área BET y son mucho menores a las retenciones que incluyen la presencia calcio (5 veces aproximadamente), debido a que a la temperatura de  $573\text{ K}$  prevalece la quimisorción en  $\text{CaO}$  (Macías, 2006, p. 680).

A continuación se observa la figura 1.10 en la cual se muestra la influencia de la cantidad de calcio en la retención de  $\text{SO}_2$ , además se distinguen los diferentes métodos utilizados y tipos de carbón:



**Figura 1.10.** Influencia de los métodos de preparación en la carga de calcio (Macías, 2006, p.679)

En donde:

A = Impregnación incipiente con acetato de calcio

P = Impregnación incipiente con propionato de calcio

E = Formación de complejos con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

IE = Intercambio iónico con acetato de calcio

R = Impregnación por evaporador rotatorio con acetato de calcio

Los soportes se identifican como:

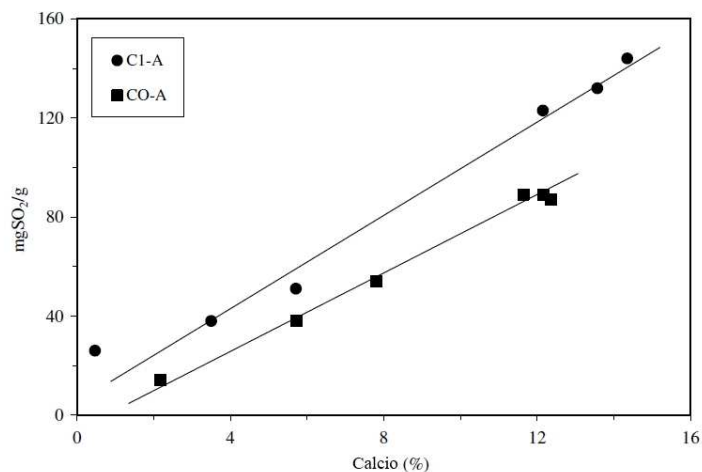
Carbón de madera (CO) = |

Carbón de madera (C1) = —

Carbón A36 = no se presenta un símbolo.

Una mayor carga de presenta con el acetato de calcio y definitivamente una mayor remoción se presenta mientras mayor cantidad de calcio se encuentre presente en el carbón (Macías, 2006, p. 680).

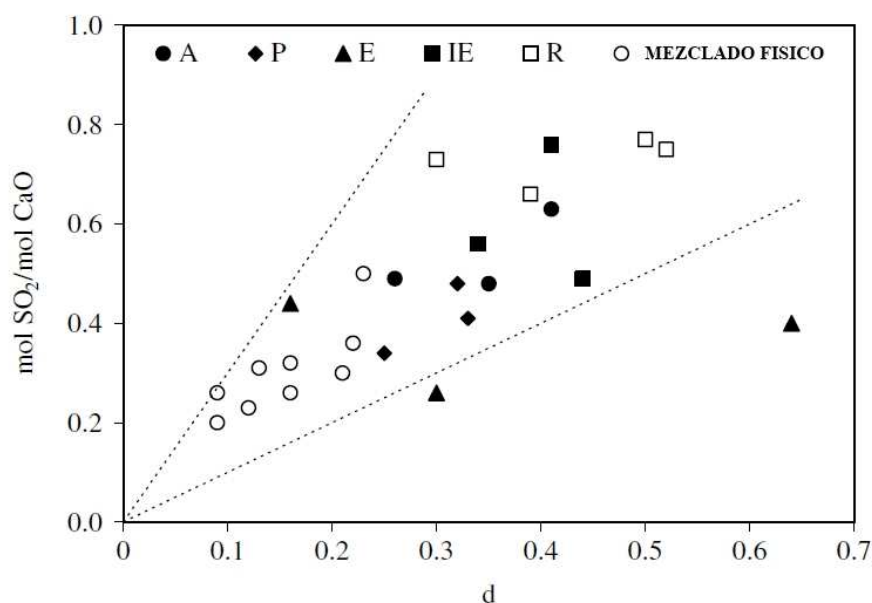
A continuación se presenta la figura 1.11 que muestra la remoción del  $\text{SO}_2$  en función a la cantidad de calcio en los carbones C1 y C0, utilizando como precursor acetato de calcio (A):



**Figura 1.11** Influencia de la carga de calcio en la remoción de  $\text{SO}_2$  con acetato de calcio (Macías, 2006, p.681)

Existe una relación lineal en cuanto a la remoción versus la cantidad de calcio presente en los carbones (Macías, 2006, p. 680).

A continuación se presenta la figura 1.12 en donde se grafica la conversión de calcio como mol SO<sub>2</sub>/mol CaO en función de la dispersión del CaO en los carbones:



**Figura 1.12.** Influencia de la carga de la dispersión de calcio en la remoción de SO<sub>2</sub> (Macías, 2006, p.681)

El método que da una mayor dispersión (d) es el de impregnación rotatoria, mientras que la menor dispersión se obtiene con el método de mezclado físico.

Estudios previos han demostrado que CaO no soportado a 300 °C, en ausencia de oxígeno, forma sulfito de calcio con el SO<sub>2</sub>. Además se ha demostrado que bajo el rango entre 300 y 400 °C la formación de CaSO<sub>3</sub> está limitada solo a la superficie de la partícula CaO; sin embargo a temperaturas mayores se produce un proceso de 2 etapas en el cual al reacción no solo se da en la superficie, sino de da un proceso de formación de capas, difusión y mayor retención (Macías, 2006, p. 681).

Al analizar ambas variables tanto carga de calcio como dispersión al mismo tiempo, la retención de  $\text{SO}_2$  se incrementa en forma proporcional mientras mayor sea la cantidad de calcio en el carbón y se tenga la mayor dispersión posible. El método que presenta la mayor carga y la mejor dispersión es la impregnación húmeda incipiente con acetato de calcio como precursor. En las condiciones en las cuales fueron efectuadas las remociones, el  $\text{SO}_2$  no reacciona solo con la superficie del  $\text{CaO}$ , sino con todo su bulk, definitivamente las remociones del  $\text{CaO}$  soportado en el carbón activado son mucho mayores que las logradas solamente con  $\text{CaO}$ , esto se debe a la buena dispersión de las pequeñas partículas de  $\text{CaO}$  en el carbón. Los carbones utilizados como tales tienen una capacidad de remoción, en este caso sin introducir calcio dentro de su estructura fue posible remover 8, 14 y 26 mg/g para A36, C0 y C1. La máxima retención fue de 120 mg  $\text{SO}_2$ /g con carbón soportado. La conversión que se logra en catalizadores de  $\text{CaO}$  no soportados es entre 0,12 y 0,20 mol  $\text{SO}_2$ /mol  $\text{CaO}$ , mientras que con el soportado como se muestra en la figura correspondiente 0,75 (Macías, 2006, p. 682).

#### **1.4.4 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL CARBÓN Y SU EFECTO EN LA REMOCIÓN DE $\text{SO}_2$**

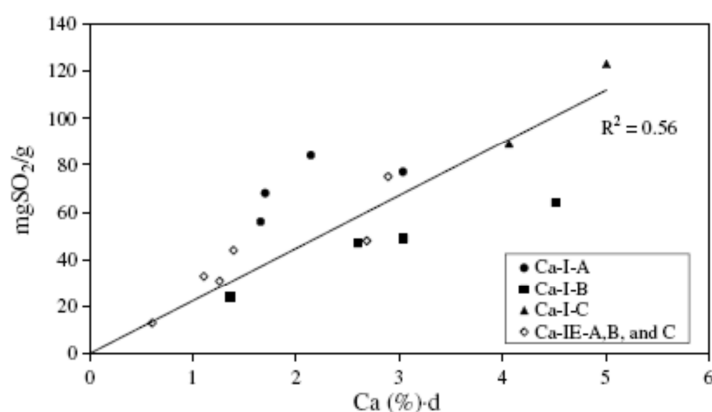
Las características del carbón afectan la carga y dispersión de catalizadores, como el de calcio, para ello se ha utilizado dos métodos de carga (impregnación incipiente e intercambio iónico), se comprueba las remociones de  $\text{SO}_2$  al pasar por los catalizadores de carbón con calcio alcanzan hasta 123 mg  $\text{SO}_2$ /g. Se concluye que el contenido de oxígeno en la superficie del carbón controla la capacidad de introducir mayor cantidad de calcio y la superficie del catalizador, por el hecho de que el oxígeno disminuye el carácter hidrofóbico, favoreciendo la interacción con las soluciones acuosas de acetato de calcio con el carbón (Macías, Bueno, Lillos, Salinas, Linares, 2008, p. 2544).

Para la carga del calcio se eligieron los métodos impregnación e intercambio iónico de la siguiente manera:

- Impregnación al 10% en peso final, se evaporó el solvente en vacío a 50 °C, se presentó una heterogeneidad por lo que se separaron las partículas de calcio que no entraron al carbón.
- Intercambio iónico 1,5 M de acetato de calcio, agitación 24 h a 62 °C, filtrado, lavado y secado a 100 °C.

Las muestras fueron caracterizadas para conocer la carga y dispersión después de la descomposición del precursor a CaO. Los ensayos de remoción de SO<sub>2</sub> fueron llevados a cabo en un equipo de termogravimetría, en el cual se trataron 10 mg de muestra a 880 °C con una tasa de calentamiento de 20 °C/min bajo un flujo de 60 mL/min de N<sub>2</sub>. Luego la temperatura se estabilizó a 300 °C y se hizo pasar un flujo de gas de 60 mL/min con 0,3% de SO<sub>2</sub> en helium. Los experimentos fueron conducidos hasta peso constante (Macías, 2008, p. 2546).

Al realizar los diferentes ensayos que se muestran en la figura 1.13 claramente se confirmó que se logra una mayor retención de SO<sub>2</sub>, conforme se tiene mayor concentración de calcio y mayor dispersión:



**Figura 1.13.** Efecto de la carga y dispersión de calcio en la remoción de SO<sub>2</sub> (Macías, 2008, p. 2546)

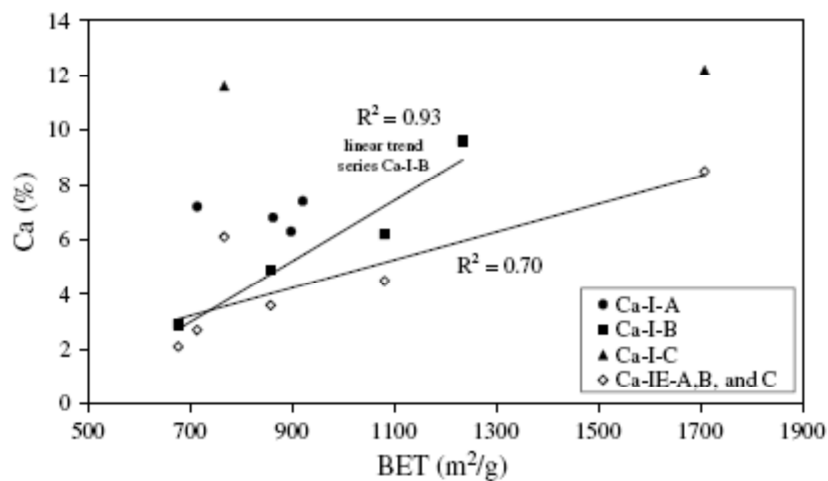
Se ensayaron con diferentes carbones:

A: Carbón sub bituminoso

B: Carbón de cuesco de almendra

C: carbones comerciales de madera

Se presenta en la figura 1.14 el efecto de la superficie de los carbones en la cantidad de calcio formado mediante los dos métodos de carga tanto impregnación incipiente (I), como intercambio iónico (IE):



**Figura 1.14.** Efecto del método de carga en el contenido de calcio en los carbones (Macías, 2008, p.2547)

Se puede apreciar que mediante que la impregnación con humedad incipiente definitivamente se logra una mayor carga y esto se debe a que con este método se lograr adicionar calcio como agregados a la superficie. Se puede apreciar además que mediante el método de impregnación no existe una relación proporcional entre la superficie y la carga de calcio, por lo que se concluye que la cantidad de calcio cargada por este método no depende de la superficie como factor más importante (Macías, 2008, p. 2546).

Mientras más oxígeno contenido en los carbones mediante distintos grupos funcionales se tiene una mayor carga de calcio. La cantidad de oxígeno aumenta la afinidad con la solución acuosa promotora (Macías, 2008, p. 2548).



Existe poco efecto en la dispersión del calcio con respecto a la química superficial de acuerdo con los análisis efectuados (Macías, 2008, p. 2548).

Una mayor cantidad de oxígeno en el carbón implica una mayor retención de  $\text{SO}_2$  y se concluye:

- La remoción de  $\text{SO}_2$  está en función del producto carga de calcio por distribución.
- El parámetro más influyente en la remoción que poseen los carbones es la cantidad de oxígeno existente y su influencia es muy superior a la porosidad.
- La porosidad es más influyente cuando el método de preparación es el intercambio iónico.
- Existe un máximo posible de carga y esto se debe a que se bloquean los poros del carbón.
- La dispersión del calcio no es afectada por las propiedades del carbón (Macías, 2008, p. 2549).

En carbones sin cargas metálicas se ha visto por ejemplo que fibras de carbón activado presentan diferencias de acuerdo con el tipo de activación llevado a cabo. Se logra más microporos angostos mientras la activación es con  $\text{CO}_2$  en comparación con la de vapor en fibras de carbón activado. Cuando las fibras son activadas con vapor se crea mayor número de grupos oxigenados que con la activación de  $\text{CO}_2$ . La capacidad de remoción de  $\text{SO}_2$  está dada por la mayor microporosidad y poros no alargados, donde se produciría la adsorción y oxidación. Cuando se tiene un precalentamiento a temperaturas mayores a 773 K que permite una evolución de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  se presenta una mayor retención confirmando que la presencia de compuestos oxigenados impide la adsorción y oxidación a  $\text{SO}_3$  en presencia de  $\text{O}_2$  y ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$  (Piñero, 1999, p. 344).

#### 1.4.5 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE REGENERACIÓN Y RETENCIÓN DE SO<sub>2</sub> EN CARBONES CON CALCIO

En esta experimentación se estudió el efecto de algunas variables tales como la temperatura de reacción, presión parcial de SO<sub>2</sub> para diferentes cargas de calcio, presencia de oxígeno, así como comportamiento en la regeneración y reutilización de los catalizadores. La retención de SO<sub>2</sub> se incrementó con la presencia y dispersión de calcio en comparación con los carbones solamente. En ausencia de oxígeno la retención de SO<sub>2</sub> no depende de la cantidad inicial de SO<sub>2</sub>. Ocurre primeramente una fisorción sobre el carbón activado a temperatura ambiente, se presenta una retención del SO<sub>2</sub> sobre la superficie del CaO a una temperatura entre 100 °C y 150 °C, se presenta una retención en el bulk del CaO a una temperatura superior a los 300 °C y una conversión total es alcanzada a 500 °C (Macías, 2008, p. 3170).

Sobre los 550 °C se produce una gasificación producida por el SO<sub>2</sub>. En presencia de oxígeno la retención de SO<sub>2</sub> es muy buena, sin embargo se debe trabajar a temperaturas inferiores a 300 °C para evitar la gasificación por oxígeno. Se realiza una regeneración termal bajo atmósfera inerte a 880 °C con una pérdida de 20% en la actividad después de cada ciclo de regeneración debido a sinterización y formación de CaS (Macías, 2008, p. 3170).

La retención de SO<sub>2</sub> en el calcio depende de la temperatura, siendo efectiva entre 450 y 550 °C, menor temperatura implica menos retención. El CaOH<sub>2</sub> presenta una conversión alrededor de un 22% de calcio a 300 °C, produciéndose bloqueos del mineral. Se ha logrado hasta un 90% de conversión de calcio soportado en carbón activado al aumentar su dispersión a 300 °C con un 4% de carga de calcio, sujetos a regeneración. El SO<sub>2</sub> sobre CaO a 300 °C forma CaSO<sub>3</sub>, sin embargo en presencia de oxígeno y con temperaturas superiores se forma CaSO<sub>4</sub> también. Para la regeneración hay que tomar en cuenta que el sulfito se descompone entre 300 y 800 °C mientras que el sulfato entre 1100 y 1200 °C. La regeneración en el carbón es mejor debido a la ausencia de sinterización que se

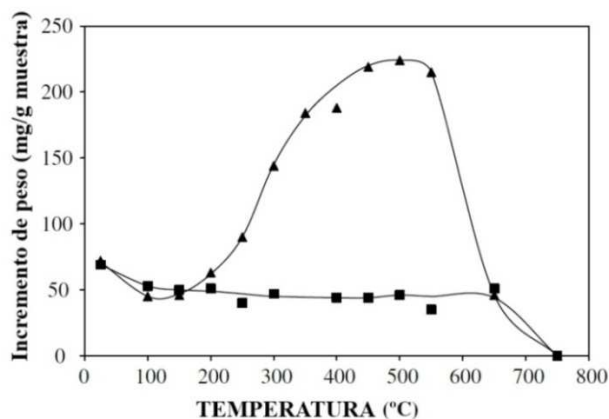
presenta cuando solamente se tiene pellets o catalizadores netamente de calcio (Macías, 2008, p. 3170).

El material utilizado fue un carbón activado comercial de  $1\ 708\ \text{m}^2/\text{g}$ , acetato de calcio como precursor, el cual es introducido por evaporación al vacío  $50\ ^\circ\text{C}$ , luego se realiza una descomposición del acetato a  $880\ ^\circ\text{C}$  hacia CaO, con una tasa de calentamiento  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ , haciendo pasar  $\text{N}_2$  ( $60\ \text{mL}/\text{min}$ ). La corriente gaseosa se mantiene constante en cuanto a su peso y con las siguientes concentraciones:  $0,3\%\ \text{SO}_2$ ,  $0,4\%\ \text{SO}_2$ ,  $0,6\%\ \text{SO}_2$  y  $0,3\%\ \text{SO}_2 + 5\%\ \text{O}_2$ . Se estudia la muestra con  $14,4\%$  de calcio dados sus anteriores resultados. Los ensayos de reutilización han sido estudiados con la muestra  $14,4\%$  de calcio a  $300\ ^\circ\text{C}$  y  $0,3\%\ \text{SO}_2$ , luego la muestra fue sometida a diferentes temperaturas de regeneración con  $\text{N}_2$  con una tasa de calentamiento de  $20\ ^\circ\text{C}$  hasta lograr y mantener la temperatura de estudio. Se realizaron 4 regeneraciones. Se utilizaron medidores de gases para los ensayos a diferentes temperaturas de remoción (Macías, 2008, p. 3171).

Los ensayos incluyeron  $0,3\%\ \text{SO}_2$  y  $0,3\%\ \text{SO}_2$  y  $5\%$  de  $\text{O}_2$ . De igual manera para estos ensayos se prepararon las muestras y fueron sometidas a descomposición a  $880\ ^\circ\text{C}$ , con una tasa de  $20^\circ\text{C}$ , enfriadas a temperatura ambiente con atmósfera de  $\text{N}_2$ . Posteriormente se hizo pasar la corriente de  $\text{SO}_2$  hasta que se tuvo una lectura continua de  $\text{SO}_2$  y se calentó hasta  $900\ ^\circ\text{C}$  con una tasa de  $10\ ^\circ\text{C}$  (Macías, 2008, p. 3171).

Para establecer la dispersión de CaO en la muestra de carbón se analizó la cantidad de CaO que reacciona con  $\text{CO}_2$  obteniendo de esta manera la cantidad de CaO en la superficie. La muestra fue preparada con  $14,4\%$  Ca y se la sometió a descomposición a  $880\ ^\circ\text{C}$  con una tasa de  $20\ ^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $60\ \text{mL}/\text{min}$ ), posteriormente se le hizo pasar a  $300\ ^\circ\text{C}$  un flujo de  $\text{CO}_2$  por  $30\ \text{min}$  (Macías, 2008, p. 3171).

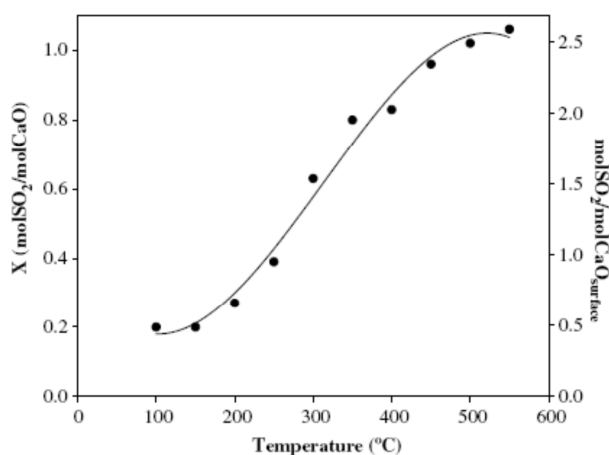
Se presenta en la figura 1.15 el incremento de peso por adsorción de  $\text{SO}_2$  en ausencia de oxígeno:



**Figura 1.15.** Incremento de peso de carbón por adsorción de  $\text{SO}_2$  sin oxígeno (Macías, 2008, p.3171).

En la figura los triángulos corresponden a las muestras de carbón con calcio, y los cuadrados al carbón solamente. El carbón utilizado es 14,4% Ca, se hace pasar 0,3%  $\text{SO}_2/\text{He}$  sin oxígeno. Entre 150 y 650 °C, se presentó la remoción de  $\text{SO}_2$  por calcio y 500 °C la máxima adsorción (Macías, 2008, p. 3171).

La conversión del calcio respecto a dispersión y la cantidad total del mismo presentada en la figura 1.16:

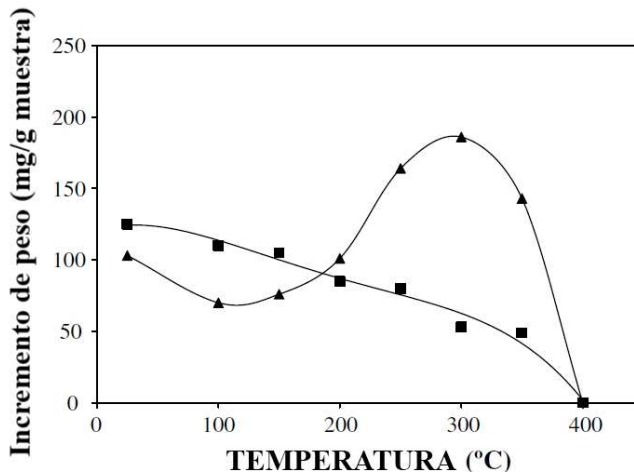


**Figura 1.16.** Ventana de reactividad e influencia del calcio en la remoción de  $\text{SO}_2$  (Macías, 2008, p.3171)

Se puede observar que 1 mol de  $\text{SO}_2$  reacciona con 1 mol de  $\text{CaO}$  en la superficie a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , esto quiere decir que a temperaturas superiores el  $\text{SO}_2$  está reaccionando con el calcio del bulk del catalizador. La máxima conversión se logra a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . En este rango de temperatura se forma  $\text{CaSO}_3$  (entre  $25$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) comprobado por análisis infrarrojos. Por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , el sulfito es inestable y se descompone, alcanzándose su descomposición total a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (Macías, 2008, p. 3172).

Al analizar el efecto de la presión parcial de  $\text{SO}_2$ , en su remoción se concluye que no existe una clara relación o no es un factor determinante (Macías, 2008, p. 3172).

La presencia de  $\text{O}_2$  a diferentes temperaturas y en dos muestras de carbón muestra distintos resultados haciendo pasar una corriente de  $0,3\%$  de  $\text{SO}_2$  y  $5\%$  de  $\text{O}_2$  como se lo puede observar en la figura 1.17:



**Figura 1.17.** Ventana de reactividad e influencia del calcio en la remoción de  $\text{SO}_2$  ( $0,3\%$ ) en presencia de  $\text{O}_2$  ( $5\%$ ) (Macías, 2008, p.3173)

En la figura los triángulos representa la muestra con calcio, mientras los cuadrados solo carbón. Las muestras presentan incremento en peso debido a una captación del  $\text{O}_2$  y a una mayor captación de  $\text{SO}_2$  debido a mayor cantidad de grupos oxígeno. Además esto favorece a la formación de  $\text{SO}_3$  y en presencia de

agua a la formación de  $H_2SO_4$ . Se tiene una ventana de reactividad entre 130 °C y 300 °C para el carbón con calcio. Se presenta la máxima retención a 300 °C (Macías, 2008, p. 3172).

No se aprecia mayor retención de  $SO_2$  en presencia de oxígeno en el carbón en base a madera con activación con ácido fosfórico sin calcio, MeadWestvaco cuyas características incluyeron una superficie de 1 708  $m^2/g$ , 0,67 DR  $N_2$  (mL/g), 0,35 DR  $CO_2$  (mL/g), Volumen de mesoporo 0,51mL/g. Para análisis de grupos funcionales mediante evolución de gases a temperatura programada se tuvo una evolución de CO 1 178  $\mu mol/g$  y una evolución de  $CO_2$  de 498  $\mu mol/g$ . No se registró remoción en todo el rango de temperatura entre 0 y 600 °C (Macías, 2008, p. 3173).

Existe una buena retención de  $SO_2$  en el carbón comercial con calcio pero a temperaturas menores a 300 °C, a temperaturas superiores el oxígeno es el responsable de la gasificación del carbón (Macías, 2008, p. 3174).

La regeneración de carbón con calcio puede darse a 880 °C, tratando de evitar sinterización, sin embargo temperaturas menores no son efectivas debido a que no se descomponen totalmente los sulfitos y sulfatos. La actividad decae debido a la formación de CaS y sinterización causada (Macías, 2008, p. 3175).

#### **1.4.6 ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE $SO_2$ CON CARBONES ACTIVADOS DE RESIDUOS DE PALMA**

En esta investigación se hallan las condiciones de operación óptimas para obtener un carbón activado a partir de cáscara de palma cuyas características son las adecuadas para tener una retención de  $SO_2$ . La producción del carbón es una función matemática de flujo, tiempo de activación y temperatura de carbonización, mientras que las salidas de la función son área superficial, volumen total de poro, fracción de microporo. El carbón más óptimo tuvo un área

superficial de 973 m<sup>2</sup>/g, volumen total de poro igual a 0,78 mL/g y una fracción de microporo de 70,5%. Esta metodología es definida como metodología de respuesta superficial RSM (Sumathi, Bhatia, Lee, Mohamed, 2009, p. 1614).

Se utilizaron cáscaras de palma, las cuales fueron limpiadas y secadas por varios días bajo el sol y trituradas y tamizadas a un tamaño desde 2 a 1 mm y finalmente fueron secadas a 110 °C por 24 horas. Las cáscaras fueron puestas en un reactor tubular de acero inoxidable de 900 mm de largo y 40 mm de diámetro. Se cuenta con controladores de flujo de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Se registró mediante una termocupla la temperatura de activación. La carbonización incluyó 100 g de materia prima, la cual se colocó en la parte baja del reactor y fue calentada con un flujo de N<sub>2</sub> a una tasa de calentamiento de 15 °C/min, hasta que se alcanzó la temperatura de activación predeterminada. La muestra fue mantenida a esta temperatura y flujo, posteriormente se hizo pasar un flujo de CO<sub>2</sub> por un período de tiempo determinado y se enfrió a temperatura ambiente. El carbón obtenido fue lavado con agua desionizada y secado a 100 °C por 24 h antes de ser testeado (Sumathi, 2009, p. 1614).

Las variables investigadas fueron temperatura de activación (X1) (700 – 1 100 °C), tiempo de retención de CO<sub>2</sub> (X2) (30 - 90 min), tiempo de retención de N<sub>2</sub> (X3) (30 – 60 min), flujo de CO<sub>2</sub> (X4) (100 – 500 mL/min) y flujo de nitrógeno (X5) (100 – 500 mL/min). Las variables dependientes o salidas fueron área superficial (BET) (Y1), volumen total de poro (Y2) y fracción de microporo (Y3) (Sumathi, 2009, p. 1615).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j$$

**Figura 1.18.** Planteamiento de las variables dependientes e independientes del estudio para la carbonización (Sumathi, 2009, p. 1615)

La desulfurización se llevó a cabo en un reactor empacado, la corriente gaseosa contuvo 2 000 ppm de SO<sub>2</sub>, 500 ppm NO, 10% O<sub>2</sub>, vapor de agua y N<sub>2</sub>. El flujo fue seteado a 150 mL/min. La temperatura de reacción fue seteada a 100 °C.

Se midieron las concentraciones a la entrada y a la salida del reactor. Las mediciones se realizan por triplicado y se determina el tiempo de ruptura por gramo de sorbente (Sumathi, 2009, p. 1615).

La variable más significativa encontrada fue la temperatura de activación. Existe una interacción entre la temperatura de activación y el tiempo de retención de  $\text{CO}_2$  que tiene la mayor incidencia en la producción de carbones con mayor cantidad de área superficial. Se registró una cierta significancia proporcional con el parámetro flujo de  $\text{CO}_2$  al cuadrado y que la superficie decreció cuando el flujo de  $\text{N}_2$  disminuye, esto se debió a que la temperatura de la superficie de la muestra fue baja y de forma indirecta disminuyó la tasa de reacción de los volátiles (Sumathi, 2009, p. 1617).

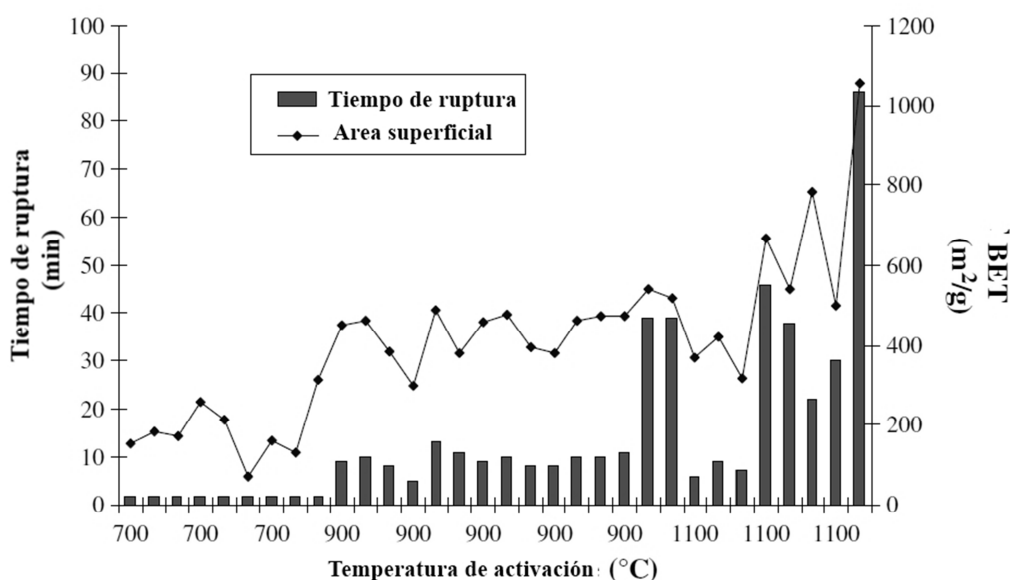
Incrementando la temperatura se incrementa la salida de los volátiles de bajo peso molecular, cuya salida forma una matriz de microporosidades. Este incremento de porosidad también se da por la fuerte reacción entre el carbón y el  $\text{CO}_2$  a estas temperaturas, donde por la activación se remueve carbón desordenado, obteniendo láminas de carbón más ordenadas (Sumathi, 2009, p. 1617).

El área superficial aumenta mientras aumenta el tiempo de retención y el flujo de  $\text{CO}_2$ , sin embargo hasta un punto en el cual ocurre lo contrario, esto se debe al excesivo contenido de carbón no quemado, es decir la estructura se modifica por la salida de los volátiles, sin embargo cuando existe tan solo la presencia de carbón excesivo se da una reestructuración y alargamiento del poro. Bajos flujos y tiempos en cambio implica que exista una tasa baja de reacción entre el carbón y el  $\text{CO}_2$ , lo cual ocasiona que disminuya el área superficial (Sumathi, 2009, p. 1618).

En general los contaminantes gaseosos presentan moléculas de un tamaño entre 0,4 y 0,9 nm, por lo tanto la mayor retención de ellos se dará en la zona de microporos. La variable más significativa en relación al volumen total de poro fue la temperatura de activación. Se encontró además que cuando se incrementan la



temperatura de activación, el flujo de  $\text{CO}_2$  y el tiempo de retención de  $\text{CO}_2$  se produce un incremento del volumen de poro. El tiempo de la activación tiene también un efecto significativo en el desarrollo de la red de microporos la cual hace que se fomente su crecimiento. A medida de que aumenta la temperatura de activación se cuenta con una estructura de carbón mayor ordenada y por ende mayor cantidad de microporos, sin embargo hasta un límite alrededor de 1 273 K en donde en cambio se produce un ensanchamiento de los poros produciendo una disminución en la fracción de microporos (Sumathi, 2009, p. 1618).



**Figura 1.19.** Tiempos de ruptura en la remoción de  $\text{SO}_2$  a diferentes temperaturas de activación y áreas superficiales (Sumathi, 2009, p. 1619)

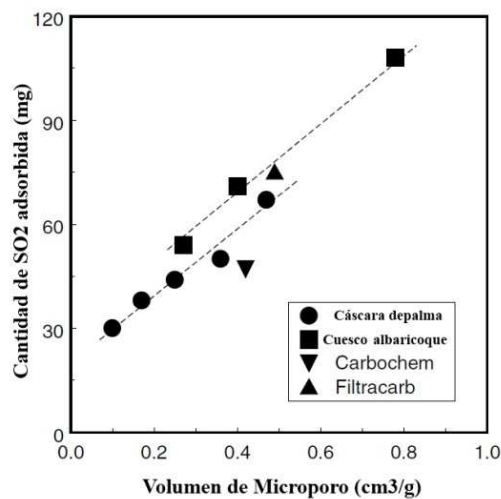
En la figura 1.19 se muestra la temperatura de activación versus el tiempo de ruptura de adsorción de  $\text{SO}_2$  y el área superficial BET. Se escogió la temperatura de activación por ser la principal variable que juega el rol más importante para una mayor área. Se observa que mientras mayor es el área superficial los tiempos de retención aumentan. Se observa que en cuanto a la temperatura de activación a 700 °C se registran tiempos muy bajos alrededor de 2 min, a medida que aumenta la temperatura de activación los tiempos aumentan, así a 1,100 °C se tiene un

tiempo de 86 min, lo cual implica que un carbón con un área mayor a  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  exhibe una progresiva adsorción de  $\text{SO}_2$  (Sumathi, 2009, p. 1619).

De acuerdo con la experimentación para obtener un producto con alta superficie y alta fracción de microporosidad se requiere una BET mayor o igual que  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , una fracción de microporo mayor o igual a 50% y un volumen total de poro mayor o igual a  $0,5 \text{ mL/g}$  (Sumathi, 2009, p. 1620).

Los carbones activados requieren alta microporosidad ( $< 2 \text{ nm}$ ) cuando se tienen tratamientos de gases contaminantes mientras que para tratamientos líquidos se requiere mesoporosidad (entre  $2 \text{ y } 50 \text{ nm}$ ) (Guo, 2002, p. 244).

Al realizar una experimentación para la remoción de una corriente de  $\text{SO}_2$  presentada en la figura 1.20, con carbón activado en base a cáscara de palma se presenta que a mayor microporosidad se logra una mayor retención, incluso con diferentes materiales (Guo, 2002, p. 243).



**Figura 1.20.** Influencia de la microporosidad en la remoción de  $\text{SO}_2$  con diferentes carbones y precursores (Guo, 2002, p. 244)

La máxima microporosidad obtenida correspondió al carbón, que implicaron carbonización en atmósfera de N<sub>2</sub> por 3 horas en un rango entre 298 y 873 K y una activación con CO<sub>2</sub> de 0,5 horas entre 773 y 1 173 K cuyas características finales son presentadas en la tabla 1.2 (Guo, 2002, p. 244).

**Tabla 1.2.** Características de los carbones obtenidos (Guo, 2002, p. 243)

<b>Densidad</b>	<b>Densidad aparente</b>	<b>Porosidad ε</b>	<b>BET</b>	<b>Superficie Microporosa</b>
g/mL	g/mL	%	m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g
2,03	0,69	66,0	1 366	985

La composición química de las materias primas utilizadas para la obtención de carbones activados tiene influencia en sus características. Normalmente los cuescos de palma, cuesco de coco y cáscara de palma tienen dentro de su composición celulosa, halocelulosa y lignina. La consideración más importante es que la lignina se descompone a mayores temperaturas que la celulosa y halocelulosa lo cual tendrá una influencia en el rendimiento másico de carbonización y obviamente en las características tales como superficie específica y características de poro en el carbón activado obtenido (Okoroigwe and Saffron, 2012, p. 330).

La cáscara de palma contiene 29,7 % de celulosa, 47,7% de halocelulosa y 53,4% de lignina, mientras que la cáscara de coco contiene 19,8%, 68,7% y 30,1% respectivamente, presentando además una composición elemental muy similar (Daud and Ali, 2004, p. 65).

El cuesco de palma presenta de su estructura aproximadamente un 55% de lignina, aproximadamente un 8% de celulosa y 25 de halocelulosa con un composición química elemental similar a la de la cáscara de palma y a la cáscara de coco (Okoroigwe, 2012, p. 333).

Los materiales que tienen mayor lignina presentan mayor rendimiento másico y por ende mayor tiempo de activación, registrándose que el carbón de cáscara de

palma presenta menores fracciones de quemado que el de cáscara de coco en tiempos similares. Es más fácil por lo tanto activar materiales fibrosos que contengan celulosa y halocelulosa. En cuanto al área superficial obtenida, ésta es mayor cuando se tiene cáscara de palma, en comparación a la cáscara de coco (Daud, 2004, p. 67).

La fracción de microporo es mayor en la cáscara de palma, en comparación a la cáscara de coco. Es posible relacionar el rendimiento másico y más que nada el porcentaje quemado o pérdida de masa con el máximo volumen de microporo obtenido, el cual para la cáscara de palma está entre el 40 y 50%, mientras que para la cáscara de coco entre 30 y 40%. En cuanto a la formación de mesoporo se observa que es mayor en la cáscara de palma que en la de coco y muy similar en ambas la formación de macroporo incluso en diferentes rangos de porcentaje quemado (Daud, 2004, p. 67).

#### **1.4.7 EXPERIENCIA DE REMOCIÓN CON CARBONES ACTIVADOS FORMADOS A PARTIR DE RESINAS FENÓLICAS**

La carbonización de polímeros naturales trae como consecuencia alta porosidad y baja resistencia, además de bajos rendimientos másicos, alrededor de 30% en el mejor de los casos, por lo cual las resinas fenólicas dada su alto contenido de carbón permitiría lograr mayor resistencia y mayor rendimiento a la hora de formar materiales de carbón. Resinas fenólicas son utilizadas como aglutinantes de partículas de carbón con el objeto de producir materiales moldeados o extruidos con alta resistencia mecánica y conductividad luego de ser carbonizados y grafitizados. Existe la posibilidad de carbonizar espumas de resinas fenólicas obteniéndose materiales de alta resistencia a la temperatura superior a 3 273 K superior a la de ladrillos refractarios. Las resinas fenólicas tienen gran aplicación en la búsqueda de materiales de carbón (Knop y Pilato, 1985, p. 157)

El fabricar carbones activados en base a resinas fenólicas utilizando una novolaca y como agente de curado hexamina tiene varias ventajas como el contar con un

mayor control de la porosidad, baja cantidad de impurezas, buena resistencia mecánica y la facilidad de conformar estructuras monolíticas (Foster, 1992, p. 337).

Existe la posibilidad de la fabricación de espumas de carbón activado a partir de resinas fenol formol bajo condiciones alcalinas, su posterior polimerización y activación por vapor, lográndose un carbón con  $727,62 \text{ m}^2/\text{g}$ , un índice de yodo de  $1050,29 \text{ mg/g}$ . La distribución de poro se encuentra en un rango entre 3,5 y 5 nm con un rendimiento másico de 36,24%. Las condiciones operativas con mejores resultados fueron una tasa de 1,5 L/min, 673 K para la carbonización durante un tiempo de 50 min y una temperatura de activación de 873 K por 60 min (Zhao, Lai, Liu, Gao, 2009, p. 122).

Se hace pasar una corriente de gases sobre el carbón activado en base a resinas fenólicas que incluye  $\text{SO}_2$  2000 ppm, 2% de  $\text{O}_2$ , 11%  $\text{H}_2\text{O}$ , 14%  $\text{CO}_2$  y He como elemento inerte, observándose que la retención de  $\text{SO}_2$  disminuye mientras se incrementa la temperatura de remoción en el rango estudiado (423 y 523 K). La activación con  $\text{CO}_2$  produce una mayor área superficial pero aparentemente produce mayor mesoporosidad en comparación con las muestras obtenidas solo con carbonización, dando como resultado que se tenga mayor retención de  $\text{SO}_2$  en los carbones no activados. El rango de temperatura de carbonización en el cual se produce la mayor retención se encuentra entre 973 y 1 173 K, lográndose un área superficial entre 475 y  $488 \text{ m}^2/\text{g}$  (Foster, 1992, p. 340).

La retención de  $\text{SO}_2$  en un carbón en base a resina fenólica es comparada con carbones comerciales evidenciándose que un exceso de microporosidad y un exceso de mesoporosidad es negativo para la retención, indicando que existe un rango máximo de microporosidad reactivo. El carbón activado formado de mayor retención presenta una distribución de poro bajo la cual se presenta un volumen de microporo menor a 2 nm de  $0,27 \text{ mL/g}$  y un volumen de mesoporo menor a 30 nm de  $0,27 \text{ mL/g}$ , el diámetro promedio del carbón fue de 1,4 nm. Los carbones comerciales excedieron esos valores y presentaron menor retención (Foster, 1992, p. 340).

La presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O potencian la retención de SO<sub>2</sub> en el carbón activado lográndose un incremento desde 0,33% de retención en peso a 1,24% cuando existe presencia de oxígeno y a 10,72% cuando hay presencia de agua y oxígeno a 383 K (Foster, 1992, p. 340).

Existen 2 tipos de resinas fenólicas en función de su sistema de curado comose lo puedo observar en la tabla 1.3 (Muylaert, 2012, p. 26):

**Tabla 1.3.** Tipos de resinas fenólicas

PARAMETRO	NOVOLACA	RESOL
pH de cura	< 4	> 5
Relación fenol/formol	1: 0,75 – 0,85	1: 1,00 – 3,00
Tasa proporcional a	Iones hidronio	Iones hidroxilo
Estructura	Lineal suavemente cadenas	Tridimensional
Antes de la cura	Puentes metilenos exclusivamente	Puentes metilenos y otros
Después de la cura	Estructura tridimensional unida con metilenos	Estructura tridimensional unida con metilenos
Peso Molecular	200	500 – 5000
Solubilidad	Insoluble en agua y solventes orgánicos	Soluble en agua y solventes orgánicos

La carbonización de las resinas convierte a los mesoporos existentes en mesoporos amorfos, sin embargo es muy importante el control de temperatura pues tasas de calentamiento muy rápidas pueden causar demasiado mesoporosidad. La carbonización normalmente empieza a 673 K y conforme se incrementa la superficie específica empieza la formación de microporos entre 600 y 1 073 K (Muylaert, 2012, p. 29).

Dentro de las diversas técnicas de polimerización formación de carbones se encuentra la de evaporación que va formando la estructura. A continuación en la

tabla 1.4 se presenta un ejemplo con las características generales de un carbón obtenido de esa manera (Muylaert, 2012, p. 34):

**Tabla 1.4.** Características Típicas de carbón en base a resina fenólica por evaporación de solvente (Muylart, 2012, p. 34)

CARACTERISTICA	Valor
Recurso de carbón	Fenol/formol
Medio	NaOH
Temperatura polimerización (K)	343
BET (m <sup>2</sup> /g) antes de la carbonización	400 – 500
BET (m <sup>2</sup> /g) después de la carbonización aprox	800 – 900
Diámetro de poro (nm)	2 – 7
Volumen total de poro (mL/g)	0,4 – 0,5
Volumen de microporo (mL/g)	0,08 – 0,012

Un tipo de carbón activado es el de mallas o tamices moleculares de carbón, el cual presenta en su estructura una distribución ordenada de poros. Es posible realizar un control de poro a partir de carbones activados ya formados o bien pueden controlarse durante su producción mediante precursores de carbonización, tales como el uso de resinas fenólicas o otro tipo de polímero. Para el control de los microporos puede utilizarse la inserción de metales, para lo cual es necesario que exista un intercambio entre la resina precursora de carbonización y la solución que contiene el metal. Se ha comprobado que la incorporación de más un metal, permite lograr mayor tamaño en los microporos en relación a la carga de uno solo. El control de la mesoporosidad en cambio puede definirse por varias alternativas, como la activación catalítica, carbonización de aerogeles microporosos o bien la carbonización de mezclas de varios polímeros. En forma específica la activación catalítica utiliza compuestos organometálicos, los cuales sobre todo tienen influencia en la activación de los carbones (Yasuda, Inagaki, Kaneko, Endo, Oya, Tanabe, 2003, p.112).

La catálisis de mesoporosidad se presenta porque se favorece la reacción entre el vapor de agua de activación y el carbón cercano al metal, produciéndose

posteriormente una migración del metal por la matriz de carbón lo cual provoca mesoporos. Al introducir ferroceno en la carbonización y posterior activación de resinas fenólicas se produce mayor cantidad de mesoporos, sin embargo no se registra una influencia en el rendimiento de la carbonización, aunque si un ligero aumento en el área específica (Yang, Ling, Liu, Kang, 2002, p. 913).

#### **1.4.8 EXPERIENCIAS DE REMOCIÓN DE NO<sub>x</sub> CON MATERIALES CARBONÁCEOS CATALIZADOS CON COMPUESTOS METÁLICOS**

Se presentan a continuación las partes más relevantes de algunas experimentaciones que han sido base para la presente experimentación en las cuales se realizaron remociones de NO<sub>x</sub> con carbones activados y se determinaron metodologías para llevarlos a cabo.

No se conoce a profundidad el mecanismo exacto de reacción entre el carbón y el NO pero se define una quimisorción inicial, posteriormente una formación de complejos y luego una gasificación que juegan un papel importante en la reducción de NO. Los catalizadores metálicos añadidos a las estructuras de carbón puede facilitar la quimisorción, al trasladar el oxígeno de los gases hacia el carbón. La gasificación del carbón permite que se den nuevamente sitios activos que permiten iniciar el ciclo de quimisorción del NO, lo cual es función de la temperatura. A mayores temperaturas se presenta mayor gasificación y una mayor presencia de CO con respecto a CO<sub>2</sub> (Bueno, 2002, p.45).

La presencia O<sub>2</sub> y CO son beneficiosos para la remoción de NO<sub>x</sub>. El O<sub>2</sub> oxida al NO y forma NO<sub>2</sub> el cual es más oxidante y dona con mayor facilidad el oxígeno de la molécula, así mismo el O<sub>2</sub> incrementa la gasificación aumentando los sitios activos. El CO crea más sitios activos en el carbón pues reacciona con los complejos oxigenados formando CO<sub>2</sub> y además los sitios de carbón insaturados reactivos. El CO además actúa como agente reductor (Bueno, 2002, p.45).



Existen propiedades inherentes a los materiales carbónaceos como es el área superficial, la cual en la mayoría de las experiencias denota que a mayor superficie se logra una mayor actividad. Otra variable es el tamaño de la partícula, notándose que no existe mayor relevancia en la remoción de NO, pero si se nota que a menor tamaño de partícula de carbón se tiene una mayor afinidad por el oxígeno y por ende se da una mayor gasificación. Otra propiedad a tomar en cuenta es la temperatura de pirolisis, evidenciándose de que a mayor temperatura se tienen menor cantidad de sitios activos en carbón no catalizado y por ende menor actividad. En carbones catalizados no se observa tanta relevancia, aunque un tratamiento dependiendo del tipo de catalizador podría aumentar la actividad en las primeras etapas pues el catalizador puede estar reducido. Una temperatura excesiva de pirolisis puede además causar sinterización en el catalizador (Bueno, 2002, p.46).

Existe experiencia a través de la cual se ha empleado carbón español bituminoso impregnado con KOH para fabricar briquetas y carbón activado. Los ensayos de remoción a presión atmosférica incluyeron:

- Reacción. Isotérmica a temperaturas de 573, 673, 773 y 873 K.
- Reacción a temperatura programada (TPR) en una mezcla NO-He.

Tanto para las briquetas como para los carbones activados, se realizó el monitoreo necesario y los balances de Nitrógeno y Oxígeno. El potasio en las briquetas y el remanente en el carbón actúan como catalizador (García, Illán, Linares, Salinas, 1997, p. 499)

Los carbones activados requieren de ciertas características que incluyen presentar buena resistencia mecánica (tanto a choque como a abrasión). Las briquetas, necesitan agentes aglutinantes que contengan en este caso potasio como catalizador pero presentan gran maleabilidad (García, 1997, p. 499).

Este estudio incluyó el esquema experimental presentado en la tabla 1.5:

**Tabla 1.5.** Condiciones experimentales para fabricación de carbón activado y briquetas con potasio

Carbón Activado	Briquetas
<p>Precursor: Carbón español bituminoso, tamaño de partícula 0,1 – 0,2mm. (Facilita la aglomeración)</p> <p>Activación: KOH con relación en peso (KOH/Carbón) de 1:1.</p> <p>Pirólisis con nitrógeno flujo de 80 mL/min a 973 K por 2 horas.</p> <p>Lavado con agua a 313 K para dejar ciertas cantidades de potasio.</p>	<p>Impregnación con ácido húmico (S=1,12, 0,049g K/mL).</p> <p>Pruebas con 3 relaciones diferentes Ácido húmico (mL). Rel: 0,4 , 0,8, 1,2</p> <p>Agitación por 30 min, secado a 383 K por 1hr.</p> <p>Prensado (0,1 – 0,2MPa), permitiendo que drene algo de agua por los agujeros de la prensa.</p> <p>Secado nuevamente a 383 K.</p> <p>Pirolizado a 973 K durante 2horas en horno de lecho horizontal con flujo de nitrógeno (80 mL/min).</p>

Los ensayos de remoción incluyeron para la reacción a temperatura programada calentamiento (5 K/min) hasta llegar a 1 173 K, reducción de temperatura hasta la atmosférica y reemplazod del helio por la mezcla reaccionante. Para los ensayos de reacción Isotérmica (573, 673, 773 y 873 K por 2 horas) se requirió bajar la temperatura hasta el nivel deseado e iniciar el proceso isotérmico reemplazando el He por la mezcla NO-He. En ambos casos se requirió de tratamiento previo con He (incrementos de 50 K/min) hasta llegar a 1173 K durante 10 minutos (García, 1997, p. 499).

El carbón fue activado con KOH y sometido a diferentes lavados obteniendo un contenido de potasio remanente entre 0.3 y 5%. Al analizar la actividad de remoción, la relación entre la reducción del NO y el contenido de potasio en el carbón incrementa de manera lineal. Por esto, es posible emplear carbón activado con potasio para remover NO. Sin embargo, hay que considerar que las propiedades mecánicas de este tipo de carbones pueden resultar insatisfactorias para ciertas aplicaciones industriales. Razón por la cual se emplearon briquetas para comparar su desempeño con el carbón activado (García, 1997, p. 500).

Dado el interés por la resistencia de las briquetas se realizó ensayos de remoción bajo las mismas condiciones que el carbón donde se observó que mayor cantidad de potasio presentan las briquetas que utilizaron mayor cantidad de ácido húmico. La actividad aumenta conforme el contenido de potasio. A 873 K los carbones originales no presentan actividad, pero las briquetas con contenido de potasio entre 3,2 y 3,9% tienen un comportamiento similares a las muestras de carbón con el mismo contenido, denotándose que la remoción de NO está dada sobre todo por la cantidad de potasio y no por la metodología de formación del soporte de carbón. Otra variable es la superficie BET, pero con menos importancia en relación al contenido del metal (García, 1997, p. 501).

El tratamiento previo de las muestras hace que el potasio se reduzca y se active permitiendo aceptación del oxígeno del NO, sin embargo no todo el potasio es activo. La parte inactiva de la titula con CO<sub>2</sub>, evidenciándose que exista mayor cantidad de potasio inactivo en las muestras con menor cantidad total de potasio (García, 1997, p. 501).

Al estudiar el efecto de la temperatura entre 573 y 873 K en las briquetas, se observa que a mayor temperatura mayor actividad. Existe una gran diferencia de actividad entre 773 y 873 K debido a que el catalizador se reactiva a esa temperatura ya que se descompone el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que se forma y se tienen más potasio activo (García, 1997, p. 502).

En los ensayos de remoción a temperatura programada utilizando desde carbón sin potasio hasta briquetas con distintos contenidos de potasio, se presenta que en el carbón sin activar, no hubo reducción del NO sino hasta alcanzar los 1 073 K, mientras que para las otras se obtuvo reducción del NO cercana al 100% a partir de los 773 K para la muestra con 3,9% en peso de potasio y a los 873 K para la muestra con 1,5% en peso de potasio (García, 1997, p. 502).

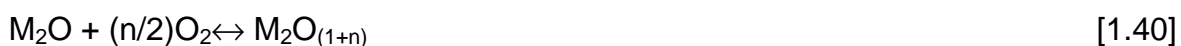
Al analizar los perfiles a diversas temperaturas se distinguen 3 etapas. La primera, de 373 a 573 K, en la cual se evidencia un máximo en la reducción de NO a los 473 K, dando como productos únicamente N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>. La segunda etapa,

de 573 a 873 K. Aumenta la reducción de NO y los productos principales son N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La tercera etapa, sobre los 873 K todas las muestras presentan reducción del 100% de NO y empieza a presentarse CO, la mayoría del CO es producido a los 1073 K. La aparición del CO coincide con la desaparición del NO (García, 1997, p. 502).

Los ensayos que medían los gases de salida evidencian la presencia de un pico de CO<sub>2</sub> a 923 K, el cual es más grande mientras más contenido de potasio existe, debido a que en los ensayos se produjo K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en las primeras etapas y éste se descompone a partir de los 873 K (García, 1997, p. 502).

Al estudiar el efecto de la presencia de oxígeno se compara la capacidad de la muestra con 3,9% de potasio para reducir NO tanto en presencia como en ausencia de oxígeno a 573 K. Para la reacción en ausencia de oxígeno, la muestra se vuelve inactiva a los 80 minutos, esto se debe a la reducción de la actividad debido a la reacción de gasificación del carbón en presencia de potasio. Para las especies K<sub>y</sub>O<sub>x</sub>, estas se oxidan tomando oxígeno de la molécula de NO. En cuanto a la reacción en presencia de oxígeno, se da una mejora en la misma y eso puede ser por 2 factores. El oxígeno actúa sobre el carbón para formar complejos C(O) y se disminuye la resistencia de los enlaces adyacentes C-C. Las nuevas posiciones actuarán como centros activos que serán atacados por el O<sub>2</sub> y NO. El otro factor es que es más fácil reducir NO<sub>2</sub> que NO (García, 1997, p. 504).

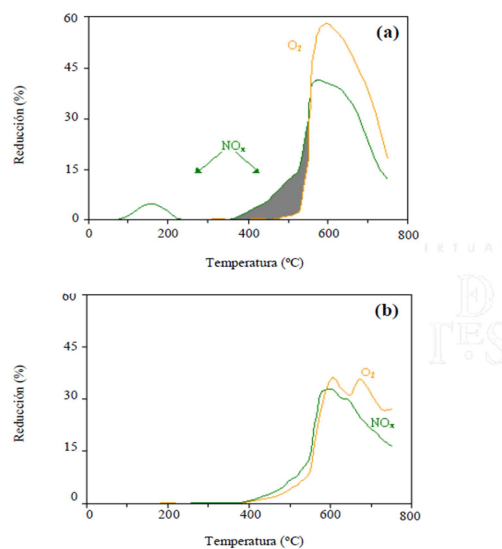
Para el estudio, se encontró que el sistema se puede describir con el ciclo de McKee y Chatterji, el cuál propone las siguientes ecuaciones durante la combustión de grafito entre 673 y 773 K, en donde M representa el metal:



En conclusión las briquetas son más efectivas que el carbón activado pese a tener menor superficie específica y presenta las siguientes ventajas:

- Mayor facilidad para producirlas.
- No consumen KOH.
- No requieren de lavado
- Activos para reducir NO.
- Maleables y cumplen ciertas exigencias de resistencia mecánica (García, 1997, p. 504).

Al realizar ensayos de remoción de  $\text{NO}_x$  haciendo pasar mezclas de gases con un flujo de 620 mL/min y una cantidad de muestra de 0,3 g en el caso de ensayos a temperatura programada y 1 g de muestra para ensayos con isotermas, comparando la influencia de K en catalizadores se determina que este metal favorece la reacción de NO con el carbón y se presenta una selectividad favoreciendo esta reacción y disminuyendo la reacción entre  $\text{O}_2$  y carbón. Se estima una reducción de NO en un rango entre 598 y 823 K, teniéndose como óptimo el rango entre 623 y 723 K para una muestra con un contenido de potasio de 16,8% pirolizado a 973 K (Bueno, 2002, p.123).



**Figura 1.21.** Efecto del potasio en la remoción de  $\text{NO}_x$  y selectividad (Bueno, 2002, p. 123)

En la figura 1.21 se puede observar el efecto del potasio en la remoción de tal forma que la curva a) contiene potasio donde se ve que la misma se produce a menores temperaturas que en comparación a la muestra que no tiene potasio,

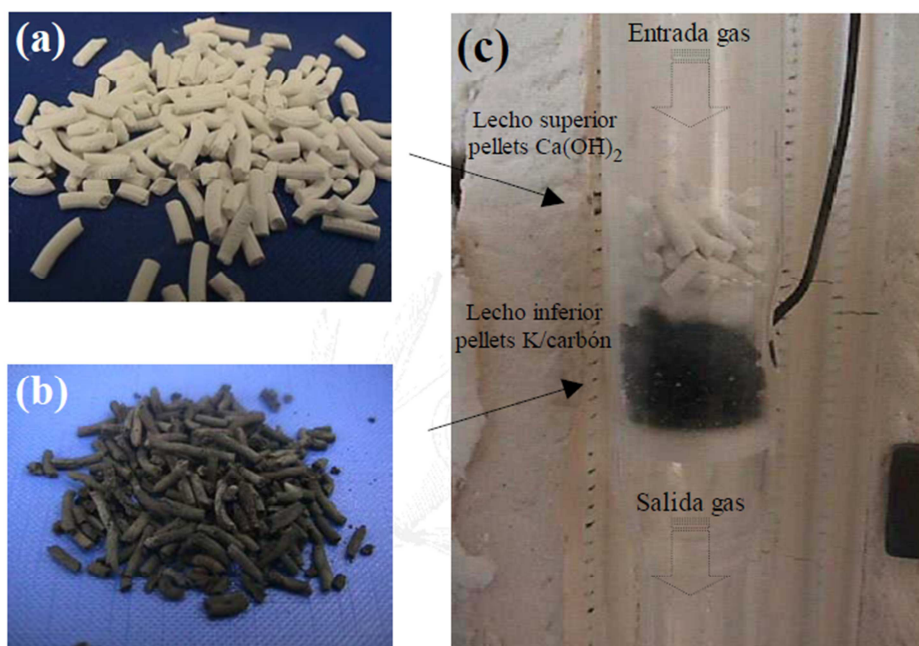
además con la presencia de potasio se alcanza un mayor grado máximo de reducción. La presencia de potasio inhibe la reacción de carbón con oxígeno, además disminuye la evolución de CO y favorece la evolución de CO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas. El CO se generaría en carbones situados en los límites de los planos grafiticos y el CO<sub>2</sub> en sitios orgánicos. Mientras mayor potasio en la muestra se disminuye la reactividad, pero es mayor que los carbones sin este metal. El porcentaje ideal encontrado de potasio es de 16,8% alcanzándose reducciones de 2 mg NO<sub>x</sub>/g muestra a 623 K y 1,2 mg NO<sub>x</sub>/g muestra a 723 K. Si se aumenta la temperatura esta relación disminuye, pues se produce mayor pérdida de carbón (Bueno, 2002, p.141).

La presencia de vapor de agua y CO<sub>2</sub> disminuye la capacidad de reducción, debido a que el CO<sub>2</sub> compite por los sitios activos y el agua aumenta la reactividad pero también la pérdida de carbón. A 623 K no se presenta reducción apreciable y a 723 K se tiene una reducción de 0,3 mg NO<sub>x</sub>/g muestra (Bueno, 2002, p.239).

La presencia de SO<sub>2</sub> inhibe la actividad del catalizador carbonoso con potasio debido a que se envenena por la formación de compuestos de azufre y potasio (Bueno, 2002, p. 267).

#### **1.4.9 EXPERIENCIAS DE REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE NO<sub>x</sub> Y SO<sub>2</sub> CON CARBONES**

Se han realizado ensayos de remoción simultanea haciendo pasar una corriente de gases (NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) con un flujo de 620 mL/min a través de dos lechos, uno de pellets de calcio (entra 1 y 10 g) y un lecho de carbón activado con potasio (K = 16,8%). Para evitar el contacto, conociendo que el calcio cataliza la gasificación del carbón, se utiliza lana de vidrio. El reactor utilizado es de cuarzo y mide 2,3 cm de diámetro y en la figura 1.22 se presentan algunas imágenes del esquema utilizado (Bueno, 2002, p. 278).



**Figura 1.22.** Esquema de laboratorio para reducción simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ . a) pellets de calcio b) pellets de carbón c) montaje (Bueno, 2002, p. 278)

El calcio tiene mayor preferencia a reaccionar con el azufre del  $\text{SO}_2$  más que con el Nitrógeno del  $\text{NO}$  a la temperatura de ensayo. El  $\text{Ca(OH)}_2$  se descompone en  $\text{CaO}$  a partir de 623 K, el cual es mucho más activo a la quimisorción. Mientras mayor es la masa de pellets mayor es el tiempo de reducción total de  $\text{SO}_2$ , pasando de pocos minutos cuando se usa 1 g hasta 34,6 horas cuando se utiliza 10 g de pellets de calcio, lo cual implica una reducción de 147 mg  $\text{SO}_2/\text{g Ca(OH)}_2$  (Bueno, 2002, p.287).

En la tabla 1.6 se incluye la información termodinámica y el favorecimiento a la reacción con el azufre:

**Tabla 1.6.** Energía de Gibbs para compuestos de azufre (Bueno, 2002, p. 281)

Compuesto	$\Delta G_f$ (700 K) (kJ/mol)	$\Delta G_f$ (700 K) (Kj/mol)
$\text{CaSO}_3$	-960,8	-653,8
$\text{CaSO}_4$	-1 167,1	-860,1
$\text{Ca (NO}_3)_2$	-485,3	-640,8

La temperatura idónea para trabajar en la reducción simultánea de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  es de 723 K, pues inferior a esta temperatura no se logra una deshidratación del calcio y temperaturas superiores no denotan un aumento considerable en la quimisorción. La remoción de  $\text{NO}_x$  en carbones tiene un rango óptimo entre 598 y 748 K. Es necesario que no exista envenenamiento del catalizador del carbón por lo cual se debe mantener al máximo una reducción total de  $\text{SO}_2$ . Una masa de 10 a 1 en relación a pellets de calcio versus pellets de carbón es la que asegura la remoción de  $\text{SO}_2$  en las condiciones del ensayo, lográndose 1,4 g  $\text{NO}_x$ /g muestra de carbón con potasio (Bueno, 2002, p.287).

Existen otros métodos que pueden ser utilizados para que la inserción de algún metal de interés para el tratamiento de  $\text{NO}_x$ , así por ejemplo pueden utilizarse mezclas de polímeros por ejemplo una resina fenólica y polietileno modificado los cuales fueron usados como precursores de carbón activado y se mezclaron con pentadionato de platino para tener fibras de carbón activado con este metal (Yasuda, 2003, p. 131).

Existe experiencia de trabajar con carbón activado con presencia de níquel para remoción de  $\text{NO}_x$ . El precursor utilizado fue una resina metacrílica ácida a la cual se le puso en contacto con sulfato de níquel. La resina fue carbonizada entre 773 y 1 173 K. Durante los ensayos se pudo observar que hay pérdida de masa rápidamente entre 623 y 723 K. Los mejores resultados fueron con la menor temperatura de carbonización (773 K) teniéndose poros entre 1 y 10 nm. La mayor estabilidad de remoción se logró con una carga de 47% de metal y los ensayos de remoción llevados a cabo entre 573 y 673 K (Yasuda, 2003, p. 507).

## **1.5 GENERACIÓN DE $\text{H}_2\text{S}$ Y TRATAMIENTO CON CARBÓN ACTIVADO**

Existe generación de  $\text{H}_2\text{S}$  en la descomposición de materia orgánica y en pozos, encontrándose concentraciones entre 0,1 ppm y 28 ppm, típicamente 5,3 ppm, lo



cual causa malos olores. Se trata este problema con carbón activado impregnado con materiales cáusticos (NaOH, KOH), previa una humidificación de los olores y una colección de los mismos hacia cámaras que contienen camas de carbón activado. Se logra remover más de 0,14 g H<sub>2</sub>S/mL de carbón y con impregnación de NaOH al menos se adsorben 3 moles de H<sub>2</sub>S por cada mol de NaOH (Bandosz, 2006, p. 249).

La remoción se presenta de acuerdo con lo indicado anteriormente y la actividad cesa cuando se termine el NaOH o bien se taponen los poros por el S elemental. Otro inconveniente que se presenta, es el hecho de que se disminuye la temperatura de auto ignición con la adición de NaOH. Otro impregnante utilizado es el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dado que existe una mejor disolución que en agua. Posteriormente dado el tamaño del H<sub>2</sub>S, el KHS formado se quedará en los microporos, pasará a H<sub>2</sub>S rápidamente y se oxidará a S elemental. En las reacciones también se forma KHCO<sub>3</sub> que debe ser neutralizado a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para mantener la catálisis de la superficie. La reacción a azufre elemental es exotérmica lo cual es peligroso (Bandosz, 2006, p. 250).

**Tabla 1.7.** Influencia de impregnantes en la remoción de H<sub>2</sub>S con carbón activado (Bansal, Goyal, 2005, p. 275)

Parámetro	Carbón activado	Carbón activado impregnado con Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				Carbón activado impregnado con KIO <sub>3</sub>			
		2,4%	5,0%	7,3%	10,0%	2,4%	5,0%	7,3%	10,0%
Superficie (m <sup>2</sup> /g)	2 684	2 413	2 334	2 258	2 122	2 513	2 451	2 346	2 240
Adsorción H <sub>2</sub> S (mg/g)	36	46	75	56	65	97	82	90	89
Diámetro poro (Å°)	16,85	16,84	16,87	17,10	16,86	16,94	16,88	16,82	17,09
Volumen de poro (mL/g) alrededor 20 Å°	1 131	1,016	0,973	0,965	0,894	1,065	1,035	1,010	0,957
Entre 20 y 2000 Å°	0,198	0,202	0,201	0,198	0,199	0,200	0,198	0,198	0,191

En la tabla 1.7 se puede observar que los carbones impregnados retienen mayor cantidad de  $H_2S$  que los sin impregnar. Conforme se incrementa la cantidad de metal se incrementa también la retención. Los carbones impregnados con potasio presentan mayor retención que los impregnados con sodio (Bansal, Goyal, 2005, p. 275).

Se ha reportado remoción con carbón no impregnado a temperaturas de 473 K con buenos resultados pero no se tiene buenos reportes a temperatura ambiente. El mecanismo más sencillo de adsorción en carbón no impregnado menciona que el  $H_2S$  es disociado en  $HS^-$  en el film constituido por agua atrapada por el carbón y luego se da una oxidación por oxígeno en la superficie a S elemental. Sin embargo entran muchas variables de importancia que han sido estudiadas como son presencia de agua, oxígeno, tamaño de poro, autocatálisis por azufre, química superficial, presencia de materia inorgánica que complican el estudio de la remoción (Bandosz, 2006, p. 251).

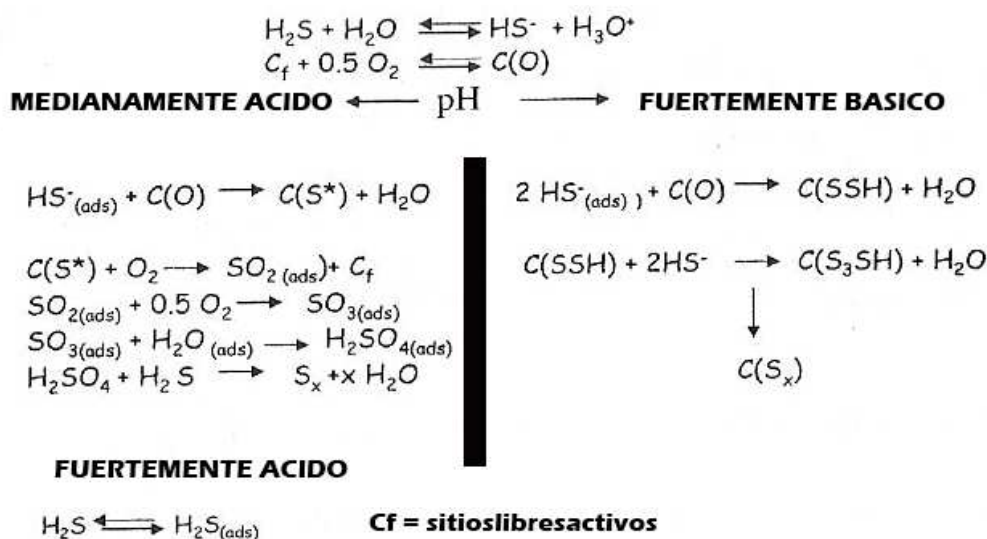
El tamaño de poro es un factor importante, encontrándose que la microporosidad incrementa el calor de adsorción en comparación con un carbón no activado casi al doble. Mayor microporosidad y mayor homogeneidad del poro ayudan a que se presenten mayores centros de oxidación de  $H_2S$  a  $SO_2$ ,  $SO_3$  y posteriormente a la formación de  $H_2SO_4$ . Carbones activados nitrogenados presentan aun mayor cantidad de centros de oxidación (Bandosz, 2006, p. 252).

La presencia de agua es necesaria para la disociación del  $H_2S$ , sin embargo se ha encontrado no se requiere más del 5% de capacidad de adsorción de agua para alcanzar la máxima remoción. Cantidades mayores pueden hacer que los condensados tapen los microporos y que los iones de azufre no pueden oxidarse. Así mismo mientras más grupos funcionales oxígeno se tengan, la superficie va a ser más ácida suprimiendo la disociación del  $H_2S$ . Solamente Coskun y Tollefson encontraron que la presencia de agua a temperaturas cercanas a la ambiente disminuye la actividad del carbón (Bandosz, 2006, p. 253).

La disociación del ácido se da cuando el pH del medio es más alto que el pKa del ácido. El pKa del H<sub>2</sub>S es 7,2 y 13,9, pero pueden variar en microporos debido al potencial de adsorción. La presencia de grupos carbónicos (básicos) van a determinar el pH y en resumen un pH muy bajo (menos a 4,5) solo causará una adsorción física, mientras que en un pH básico promoverá la disociación del H<sub>2</sub>S y su oxidación en polímeros de azufre. La velocidad de reacción está dada por la reacciones entre el H<sub>2</sub>S adsorbido y el oxígeno adsorbido que produce azufre elemental adsorbido y SO<sub>2</sub> adsorbido. La presencia nitrógeno por ejemplo con piridina como precursor aumenta la polaridad del carbón y por ende la cantidad de agua adsorbida. El nitrógeno se encuentra disperso en los microporos, contrariamente a la presencia KOH o NaOH. La presencia de nitrógeno oxida más fácilmente el H<sub>2</sub>S en comparación a carbones con compuestos alcalinos y mucho más que carbones activados normales (Bandosz, 2006, p. 256).

La presencia de materia inorgánica es sumamente importante cuando los tratamientos se dan a altas temperaturas, mejorándose la remoción con la presencia de óxidos de hierro, calcio, magnesio, cobre. Se ha visto que la remoción con carbón activado procedente de lodos de activación de alcantarillas con altas cantidad de materia orgánica son superiores a carbones normales como el de cuesco de palma. Se ha identificado que la materia inorgánica está dispersa en forma homogénea y aumenta el grado de oxidación. La presencia de óxidos de calcio y magnesio ayudan además por su poca disolución en agua en que el pH aumente y que se un período mayor favorable de disociación del H<sub>2</sub>S (Bandosz, 2006, p. 258).

En la figura 1.23 se presenta el mecanismo de reacción de la adsorción de H<sub>2</sub>S en carbón activado. La disociación del H<sub>2</sub>S depende del pH, al producirse una fuerte disociación debido a un pH básico alto, se tendrán cadenas de azufre y la oxidación será más compleja, en un estado S<sub>8</sub>. Los mayores rendimientos de oxidación se logran con disociaciones no muy altas ni muy bajas, dándose oxidaciones desde S<sup>4+</sup> a S<sup>6+</sup>, en el caso de presentarse disociaciones bajas de producirá rápidamente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, disminuirá el pH y se puede detener la disociación de H<sub>2</sub>S (Bandosz, 2006, p. 261).



**Figura 1.23.** Mecanismo de Reacción de la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en carbón activado (Bandosz, 2006, p. 261)

Una aplicación de remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  es la desulfurización de gases combustible generalmente a altas temperaturas (398 – 473 K). La temperatura incrementa la eficiencia de remoción con el paso de  $\text{H}_2\text{S}$  a S, sin embargo con el incremento también se produce indeseablemente  $\text{SO}_2$ . La presencia de oxígeno aumenta también el rendimiento, así con una relación estequiométrica a 348 K es 80% y decrece a 40% después de 1 000 minutos. Con una relación 3 a 1 a la estequiométrica se tiene un 100% de rendimiento y decae a 86% luego de 800 minutos. La presencia de hidrocarburos pesados disminuye la adsorción, pudiendo incluso ser depositados cuando condensan en los microporos. Existen otras aplicaciones como la desulfurización en bioreactores y desulfurización de coke en donde se aplican los mismos principios antes discutidos (Bandosz, 2006, p. 265).

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 ESTRATEGIA GENERAL DE LA EXPERIMENTACIÓN**

Se describe a continuación la metodología utilizada en el presente trabajo justificándola a través de la bibliografía estudiada y emitiendo otras circunstancias que la definieron.

#### **2.1.1 CONSIDERACIONES DE REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> Y H<sub>2</sub>S**

Se contempló que el estudio de la remoción de gases contaminantes de combustión debe considerar que los gases de chimenea contienen simultáneamente NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>, además de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> e incluso agua si se trata de simular de forma real la quema del combustible fuel oil (Colannino, 2006, 137). De acuerdo a (Bahamonde, 1998), la remoción de los gases puede ser llevada a cabo de forma simultánea pero en dos fases. La primera fase debe tener por objeto remover el SO<sub>2</sub> existente, lo cual permita realizar un tratamiento posterior de reducción de NO<sub>x</sub> sin problemas de envenenamientos del catalizador (p. 6) por lo cual la presente experimentación incluyó dos fases para la reducción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

Los gases de combustión salen de las chimeneas de los calderos a una temperatura que oscila entre 423 y 623 K, por lo cual un tratamiento de postcombustión eficiente debería trabajar en ese rango o a temperaturas inferiores, por lo que los ensayos de remoción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del presente trabajo se realizaron en este intervalo (Izquierdo, 2005, p.100).

La experimentación incluyó comparar en primera instancia el grado de remoción de SO<sub>2</sub> con diversos materiales carbonosos con compuestos de calcio que se conoce presentan actividad (Bueno, 2002, p. 278). Los materiales de carbón probados fueron metálicos con presencia de hierro, vanadio, y sodio y no metálicos como carbón Norit y carbón activado en base a cuesco de palmiste. Se

incluyeron en la investigación el carbón activado de hueso de palmiste debido a las remociones de  $\text{SO}_2$  que presentan los carbónes activados de coco y de corteza de palma en otras investigaciones, obteniéndose una comparación del grado de remoción con ellos (Sumathi, 2009, p. 1619).

Se registró en cada ensayo la influencia de  $\text{SO}_2$  en el grado de remoción simultáneo de  $\text{NO}_x$  y se determinaron las condiciones de máxima remoción de la primera fase para mantenerlas constantes en la siguiente. La segunda fase incluyó la realización de varios ensayos de remoción de  $\text{NO}_x$  con carbón activado con sodio y se registró además la influencia cargas metálica adicionales de vanadio y níquel, manteniendo en la primera fase el material con mejores condiciones de remoción de  $\text{SO}_2$ .

Los gases de combustión no incluyeron la presencia de vapor de agua debido a la dificultad de mantener un flujo y concentración constantes, además de la complejidad para realizar la mezcla con la corriente de gases.

Los materiales filtrantes probados incluyeron en primera instancia una etapa de preparación de los mismos y una posterior de evaluación a diferentes condiciones de operación.

Para obtener el material de calcio, se tomó como referencia la metodología explicada por (Bueno, 2002) y se obtuvo pellets de cal de 1,5 mm de diámetro y 0,8 cm, se los secó a 393 K y posteriormente se llevó a cabo los ensayos de remoción a flujo de gases constante y diferentes tiempos y masas a 723 K, dado que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se descompone a más de 573 K para convertirse en  $\text{CaO}$  y la ventana de reactividad para la remoción de  $\text{SO}_2$  se encuentra entre 723 y 773 K (p. 287). Se observó el comportamiento de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  al entrar en contacto con este material.

Se realizaron ensayos con el carbón Norit de referencia como material carbonáceo en un rango de temperaturas entre 423 K que es una temperatura aproximada de gases de chimenea y 773 K con lo cual se contempló el rango de

temperaturas estudiado en otras experimentaciones con carbón (Bueno, 2002, p.287; Yasuda, 2003, p. 507). Los ensayos fueron llevados a cabo a diferentes flujos y tiempos, manteniendo una masa constante de carbón y se observó el comportamiento de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  al entrar en contacto con este material.

Se trabajó con carbones activados con presencia de sodio para comparar los resultados obtenidos en otras investigaciones que trabajaron con potasio ( $K = 16,8\%$ ). Se añadieron cargas importantes de este metal en el carbón que incluyeron contenidos alrededor del 20% de sodio. Se mantuvieron los flujos de gases constantes, se varió el tiempo de los ensayos y se trabajó en un rango de temperaturas entre 473 y 623 K contemplando la ventana de reactividad registrada para la remoción de  $\text{NO}_x$  con potasio y se estudió el efecto de trabajar a temperaturas más bajas (Bueno, 2002, p. 141).

Se han utilizado en algunas experimentaciones vanadio como catalizador para la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , el cual incluso actúa en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ , cuya concentración está alrededor del 1% en peso (Bahamonde, 1998, 4). El uso de catalizadores que incluyen vanadio y un metal alcalino como el potasio y sodio, son utilizados para la oxidación de  $\text{SO}_2$  como lo describe (Alvarez, 2001) en donde por ejemplo la relación atómica  $K/V$  está entre 3 y 4 (p. 81). Por estas razones se incorporó vanadio a los carbones obtenidos a partir de resina fenólica, obteniéndose carbones con cargas de ambos metales, con una cantidad superior de sodio de alrededor del 20% y una carga de vanadio calculada del 8,32% estudiándose su comportamiento al paso de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  a las mismas condiciones de los ensayos que solo incluyeron sodio.

Se llevaron a cabo ensayos de remoción con carbón activado de cuesco de palmiste a 373 K, debido a los resultados presentados en la investigación descrita por (Sumathi, 2009, p. 1615). Los ensayos incluyeron sobre todo el estudio de la influencia del índice de yodo del carbón en los grados de remoción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , dada la gran influencia del área superficial registrada en carbones activados de residuos de palma en otras investigaciones (Sumathi, 2009, p. 1619).

Se determinaron las condiciones de mayor remoción de  $\text{SO}_2$  y posteriormente se realizaron ensayos de remoción simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ , en los cuales se estudió la influencia de las cargas de diferentes metales (sodio, vanadio y níquel) en la reducción de  $\text{NO}_x$ . Se incorporó al estudio la presencia de níquel debido a los resultados obtenidos en el estudio presentado en (Yasuda, 2003) en donde carbones activados a partir de resinas con cargas de níquel tuvieron altas remociones a 573 K (p. 507). Los ensayos simultáneos fueron llevados a cabo en el segundo reactor a 623 K estudiando la influencia de los diferentes materiales.

Culminados los ensayos de reducción de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  se procedió a realizar ensayos de remoción con  $\text{H}_2\text{S}$  conociéndose que algunos materiales presentan adecuadas actividades de desulfurización tanto para  $\text{SO}_2$ , como para  $\text{H}_2\text{S}$  (Bandosz, 2006, p. 252). Se escogió para este efecto el material con más alta reducción en la primera fase y se estudió la influencia del índice de yodo.

### **2.1.2 CONSIDERACIONES DE LOS EQUIPOS DE PRUEBA Y OPERACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE $\text{SO}_2$ Y $\text{NO}_x$**

Las concentraciones de gases fueron medidas por equipos con celdas electroquímicas para  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}$ . Estos equipos son usados en las mediciones de campo que tienen por objeto monitorear los gases de combustión de las chimeneas, calibrados en los rangos de temperatura fijados para esta experimentación. Se trabajó con flujos de entrada a los reactores iguales y superiores a 1L/min debido a que los analizadores están dotados de bombas de succión que toman una muestra de una corriente de gases dada y la envían a las celdas electroquímicas a un flujo de 1 L/min.

Se utilizó mezclas gaseosas contenidas en 2 bombonas, las cuales fueron fabricadas por AGA Colombia y fueron escogidas debido a los inconvenientes de importar los gases en estado puro debido a riesgos de seguridad y alto costo.



En varias experimentaciones se utilizaron pequeños flujos, por ejemplo (Izquierdo, 2007) trabajó con 25 mL/min y una masa de 2 g (p. 200). En la presente experimentación se trabajó con masas en los reactores que oscilaron entre 19 y 90 g en función del mayor flujo utilizado.

Se utilizó un precalentador de gases que permitió que la corriente entrara a una temperatura no menor a 373 K, tratando de minimizar la diferencia de temperaturas de los gases dentro de la bombona y la temperatura de los reactores.

Se construyeron pequeños reactores de acero inoxidable con el propósito de tener equipos resistentes a la mezcla de gases, se incluyeron el uso de resistencias eléctricas a su alrededor para poder variar la temperatura a la cual se llevarían a cabo las diferentes experimentaciones.

### **2.1.3 CONSIDERACIONES PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS**

Se determinó que los grados de remoción de gases contaminantes de los materiales carbonosos con contenido metálico dentro de su estructura fuesen comparados con los del carbón Norit y carbón activado de cuesco de palmiste, materiales que son conocidos y utilizados como filtros de diversos contaminantes y sobre todo el carbón de cuesco de palma que tiene gran potencial de producción en el Ecuador (De la Torre, González, 2007, p. 36).

Se utilizaron varios precursores de carbonización entre ellos, una resina fenólica, una resina urea formaldehído y fuel oil pesado en base a experimentaciones en donde materiales poliméricos son utilizados para la fabricación de carbón y a la facilidad de adquirirlos en el mercado local (Knop, 1985, p.157; Yasuda, 2003, p. 130; Zhao, 2009, p. 122).

Las resinas fenólica y úrea formaldehído fueron polimerizadas a la temperatura de 393 K y luego carbonizadas. Se realizaron ensayos de carbonización a 2 temperaturas 723 y 773 K para determinar su influencia en el rendimiento másico. Posteriormente se realizaron ensayos de activación de los materiales carbonosos a base de resinas obtenido con la temperatura con mayor rendimiento másico. Los ensayos de activación incluyeron el estudio de la influencia de la temperatura (673, 873 y 1 073 K) en el índice de yodo obtenido.

Existe interés en el comportamiento de los materiales obtenidos a partir de resina úrea formol debido a que se conoce que el nitrógeno en el carbón activado mejora la remoción de gases contaminantes como el SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> (Drage, Arenillas, Smith, Pevida, Pipo, Snape, 2007, p.22)

Se decidió incorporar la carga metálica en los materiales carbonosos utilizando compuestos organometálicos y añadiéndolos a un resina fenólica utilizada como precursor de carbonización, fundamentado en algunas experiencias como la de Foster (1992), en la retención de SO<sub>2</sub> (p. 340) y la de Yasuda (2003) en la retención de NO<sub>x</sub> con carbón activado con níquel (p. 507). Se comparó la eficiencia de carga de este procedimiento con la metodología que incluye solamente agitación de carbón activado en soluciones metálicas con el elemento hierro para tener una referencia.

Se utilizaron como precursores de carga metálica para los materiales que requirieron carbonización compuestos organometálicos que incluyeron acetil acetato de hierro, vanadio y níquel y resina fenólica en función de las experiencias en otras experimentaciones como lo describe Yasuda (2003), donde se utiliza pentadionato de platino (p. 131) y dada la utilización de pentadionatos de diferentes metales como lo estudiado por Hong (2002) en compuestos orgánicos derivados del petróleo (p. 146).

Para la adición de metales vía agitación se utilizaron soluciones comunes de cloruro de hierro, nitrato de hierro y pentadionato de hierro, trabajadas en otras experimentaciones en las cuales se ve la influencia de utilizar soluciones

inorgánicas y orgánicas (Chang, Lin y Ying, 2010, p. 515; Macías 2006, p. 682; Marsh, Reinoso, 2006, p. 432).

Los materiales carbonosos en base a resina fenólica fueron activados a 1 223 K durante 2 horas, se procedió a determinar el índice de yodo y posteriormente fueron utilizados en los ensayos de remoción de gases contaminantes.

Para los ensayos de carbonización y activación se utilizó el Horno Nichols Herreshoff mono solera, el cual trabaja con calentamiento a gas licuado de petróleo (GLP) y puede operar con lecho fijo o agitado de 10 litros de material y cuya atmósfera se controla en base al factor lambda que es la relación entre el aire alimentado al quemador y el aire estequiométrico necesario para la combustión completa del gas licuado de petróleo. Por consiguiente,  $\lambda > 1$  implica una operación en atmósfera oxidante, mientras que  $0,4 < \lambda < 1$  corresponde a una operación en atmósfera reductora (De la Torre, 2007, p. 28).

#### **2.1.4 CONSIDERACIONES DE LOS ENSAYOS PARA LA REMOCIÓN DE H<sub>2</sub>S**

Se analizó el grado de remoción de H<sub>2</sub>S que tiene el carbón activado de cuesco de palmiste, dados los resultados obtenidos durante las experimentaciones de remoción de SO<sub>2</sub>. Los ensayos tuvieron por objeto identificar la influencia que tiene el índice de yodo en la remoción de H<sub>2</sub>S. Los ensayos requeriría equipo especializado con sistemas de medición bastante precisos. Dado el elevado costo que tendría la construcción de un sistema de medición de H<sub>2</sub>S los ensayos se realizaron en el Instituto de Química, Universidad de Antioquia, bajo la norma ASTM Standard, Test Method for Determination of the Accelerated Hydrogen Sulfide Breakthrough Capacity of Granular and Pelletized Activated Carbon.

## **2.2 CONSIDERACIONES Y CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO DE ENSAYO PARA REMOCIÓN DE GASES CONTAMINANTES**

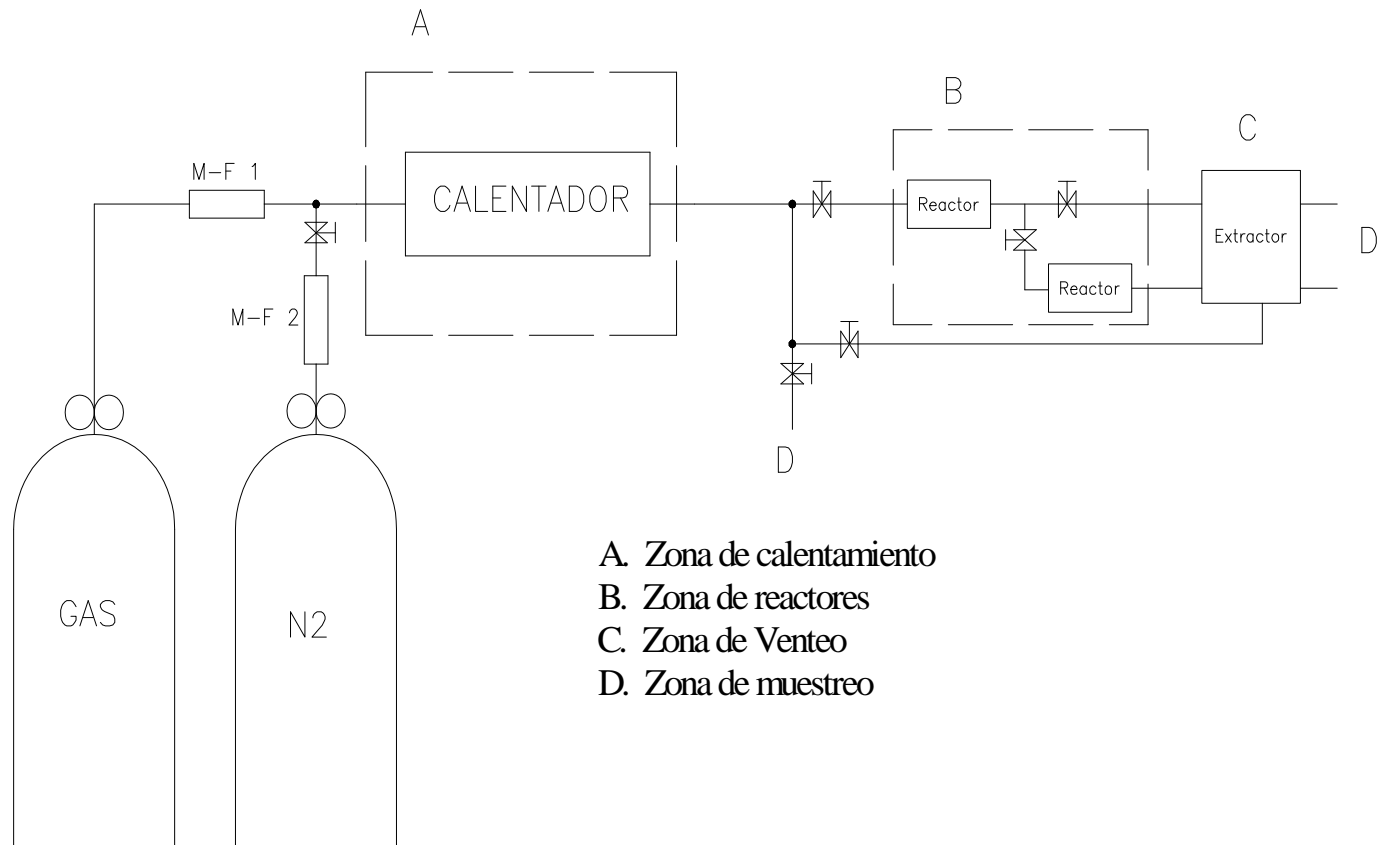
La presente experimentación contempló la construcción un sistema de ensayos de remoción que incluyeron instalaciones para las bombonas de gases, zona calentamiento, zona de reactores, zona de muestreo y zona de venteo, como se muestra en el diagrama de la figura 2.1.

### **2.2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES**

Las bombonas que contenían los gases contaminantes fueron colocadas en gabinetes cerrados ubicados en una zona exterior al lugar de las experimentaciones por cuestiones de seguridad como se lo puede ver en la figura 2.2.

Para simular las condiciones a las cuales los gases de chimenea salen de los equipos de combustión se incluyó una zona previa de calentamiento por la cual inicialmente pasaron los gases abandonando la zona a una temperatura de alrededor de 373 K. Posteriormente para los ensayos de remoción, los gases atravesaron un juego de reactores donde se colocaron diferentes materiales. La temperatura de los mismos alcanzaron entre 423 y 823 K de acuerdo a la condiciones de experimentación para cada material probado descrito en la sección 2.4.

Se registraron las concentraciones de los gases a la entrada y a la salida de los reactores para determinar la existencia de remoción de los gases contaminantes, por lo cual se establecieron puertos de muestreo. En forma complementaria se colocaron termocuplas que registraron la temperatura en estos puntos. Una vez que los gases atravesaron la zona de reactores, fue necesario que fuesen extraídos al ambiente a través de una chimenea de tiro inducido, razón por la cual se incorporó un pequeño sistema de ventilación que envió los gases hacia el exterior del lugar de trabajo.



**Figura 2.1.** Esquema General del equipo para ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$



**Figura 2.2.** Bombonas de gases utilizadas para ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$

### 2.2.2 ELEMENTOS DEL SISTEMA DE PRUEBAS

- Gas: Bombona de mezcla de gases de estudio
- $\text{N}_2$ : Bombona de gas nitrógeno.
- M-F 1: Medidor de flujo CONCOA 565/565
- M-F 2: Medidor de flujo OMEGA FL Serie 100
- Calentador: Sistema de calentamiento, potencia 1 000 W
- Sistema de Reactores: Dos reactores de acero inoxidable
- Sistema de venteo: Sistema de ventilación

- Tubería: Tubo inoxidable SCH-40/304 ¼"
- Accesorios: Material Acero inoxidable ¼": Tee, Codo 90°, Nello, Universal y Válvula de esfera.
- Termocupla: Termocupla tipo K 0 a 1 073 K
- Sistema de control 1: Controlador de temperatura digital Camsco  
Termocupla tipo K Camsco hasta 1 073 K  
Contactor Cutler Hammer 2P-30/120 V
- Sistema de control 2: Microcontrolador de temperatura HONEYWELL  
Termocupla tipo K WATLOW hasta 873 K  
Contactor Cutler Hammer 2P-30/120 V
- Sistema de control 3: Microcontrolador de temperatura HONEYWELL  
Termocupla tipo K WATLOW hasta 600° C  
Contactor Cutler Hammer 2P-30/120 V

A continuación se detallan cada una de las zonas del sistema, estableciendo características específicas y consideraciones de cada una:

### **2.2.3 ZONA DE CALENTAMIENTO**

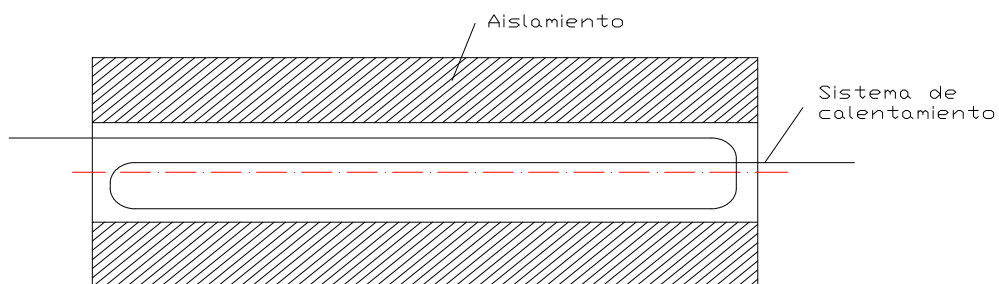
El objetivo del calentamiento de los gases confinados fue simular las condiciones de temperatura a las cuales los gases de combustión salen de las chimeneas (alrededor de 373 K). El equipo denominado calentador tipo horno tuvo las siguientes especificaciones:

- Potencia: 1000 W
- Hogar: Tipo cerámico
- Aislamiento: Manta cerámica
- Dimensiones aproximadas: 140mm de diámetro y 400mm de longitud

- Serpentín: 6 pasos
- Sistema de Control: Control de temperatura tipo analógico de 273 a 1 272 K, 72 x 72, Camsco TC/ 2N/ 999/ K, Contactor electromagnético Cutler Hammer 2P-30/120 V, Termocupla Bayoneta, Tipo K, 0 – 1073 K, Alimentación 110-120 V, Frecuencia 60 Hz.

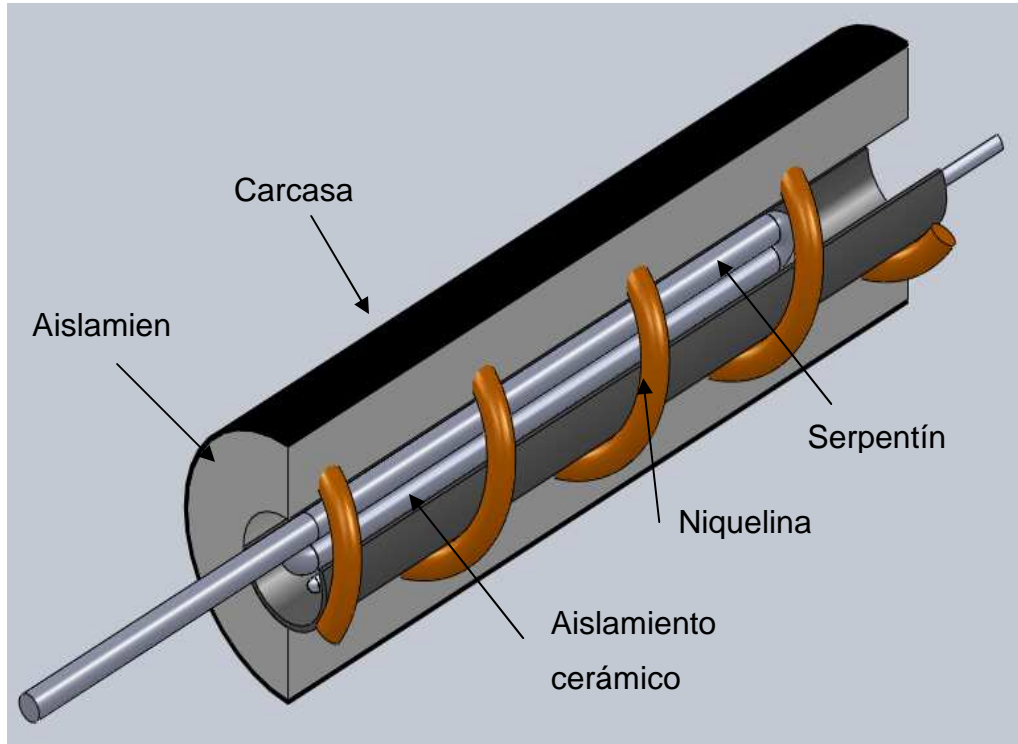
El calentamiento contempló la construcción de un equipo que permitiese el intercambio de calor generado por resistencias eléctricas siguiendo el diagrama general de la figura 2.3. En primera instancia se construyó un horno tubular para un flujo de gases aproximado de 1000 mL/min. Las primeras pruebas demostraron que la transferencia de calor en el tubo de intercambio era muy pobre y los gases no lograron alcanzar la temperatura deseada, aun cuando se tuvieron 6 pasos. Se varió el diámetro del tubo por el cual atravesaban los gases pasando de 9 mm a 3 mm, pero el cambio no incidió en la mejora de transferencia, por lo cual se añadió un material cerámico en el tubo de intercambio calórico, incrementando el área de transferencia y lográndose la transferencia de calor adecuada. Se incluyen además los diagramas de intercambio calórico y eléctrico en las figuras 2.4 y 2.5

Diagramas del equipo:

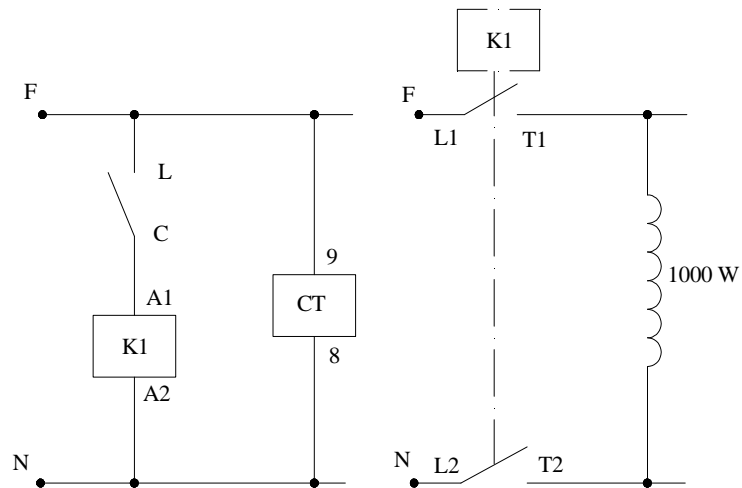


**Figura 2.3.** Diagrama General del equipo de precalentamiento.





**Figura 2.4.** Esquema del sistema de intercambio de calor en el precalentamiento



**Figura 2.5.** Esquema Eléctrico del sistema de precalentamiento

#### 2.2.4 ZONA DE REACTORES

Se construyó una zona de dos reactores que permitieron una previa reducción  $\text{SO}_2$  y luego una de  $\text{NO}_x$ .

Los reactores contaron con las siguientes especificaciones:

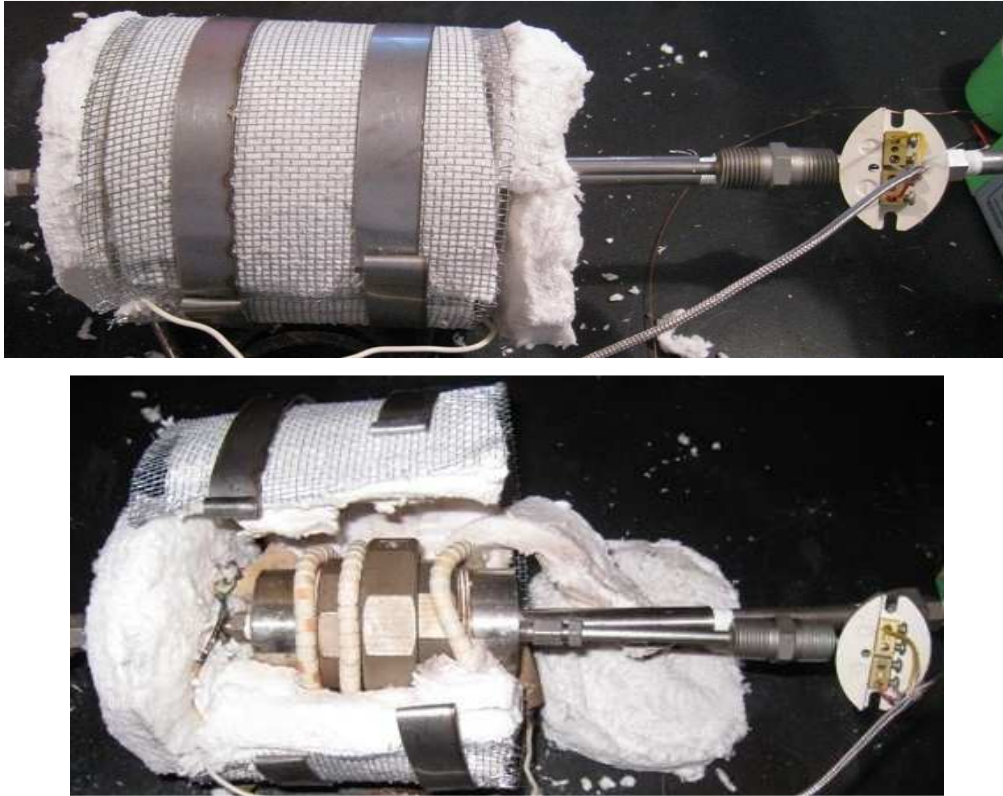
- Potencia de calentamiento: 600 W
- Aislamiento: Manta cerámica
- Dimensiones: 60 mm de diámetro y 40mm de longitud
- Sistema de Control:

Microcontrolador de temperatura, DC1010CT-111000-E marca HONEYWELL, entrada termocupla, salida relay y relay de alarma. Voltaje de alimentación de 85-240 VAC, 60 Hz.

Termocupla tipo K de hasta 873 K, WATLOW, espesor 1/4", longitud 6".

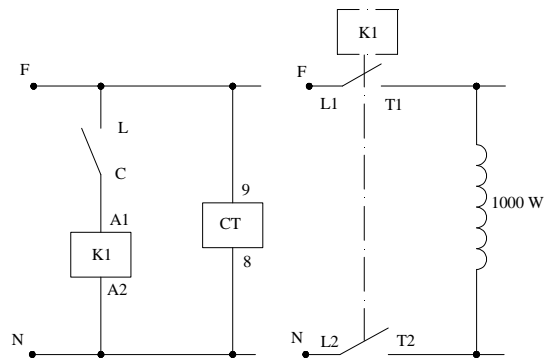
Contactor electromagnético Cutler Hammer 2P-30/120 V

Los reactores fueron construídos en acero inoxidable, alrededor se dispuso resistencias eléctricas para calentamiento, se añadió lana de vidrio como material aislante y se colocaron termocuplas para registrar la temperatura del material probado como se muestra en la figura 2.6.



**Figura 2.6.** Reactores que contienen el material de remoción de gases

Se incluye a continuación el diagrama eléctrico que comandó al sistema de calentamiento:



**Figura 2.7.** Diagrama eléctrico de los reactores

### 2.2.5 ZONA DE MUESTREO

Para el registro de las condiciones de operación, puertos de muestreo fueron incluidos en la zona de muestreo. A través de cada uno se ingresó las sondas de dos analizadores de gases automáticos marca TESTO 350 XL, los cuales a través de celdas electroquímicas registraron las concentraciones de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Los puntos de muestreo estuvieron equipados además de una termocupla por cada reactor.

Las celdas electroquímicas están diseñadas para medir los siguientes rangos de concentración:

- CO: menor a 2 000 ppm
- $\text{NO}_x$ : menor a 1 000 ppm
- $\text{SO}_2$ : menor a 3 000 ppm
- Temperatura: hasta 1 023 K

Para la experimentación se registraron:

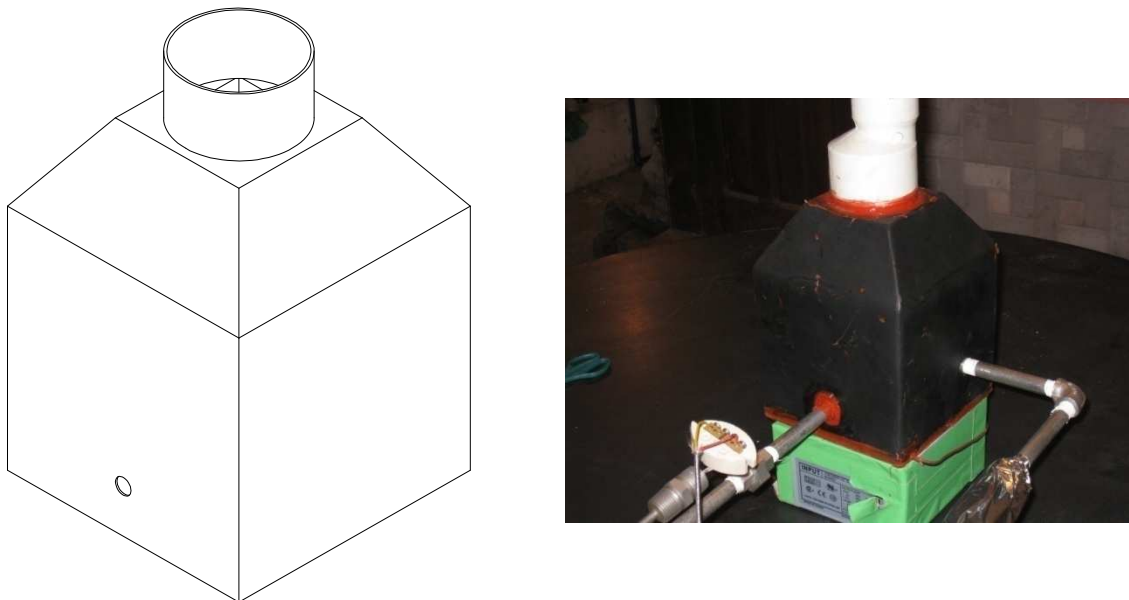
- Temperatura de salida de los gases a la entrada del reactor:
- Temperatura del reactor (en medio del reactor):
- Temperatura de gases en el punto de muestreo:

Para el registro de la temperatura se utilizaron las siguientes termocuplas:

- Temperatura de salida de los gases a la entrada del reactor: Termocupla tipo K
- Temperatura del reactor (en medio del reactor): Termocupla tipo K
- Temperatura de gases en el punto de muestreo: Termocupla tipo K

## 2.2.6 ENTRADA Y SALIDA DE GASES

La mezcla de gases de chimenea salió de las bombonas y su flujo fue controlado por un regulador de presión y regulado por dos flujómetros (rotámetros). Se ingresaron los gases al sistema de pruebas con un flujo de 1000 mL/min a la entrada del precalentador. La salida de los gases incluyó una zona de venteo como se puede ver en la figura 2.8 la cual evitó la acumulación de gases nocivos en el área de trabajo:



**Figura 2.8.** Diagrama Zona de Venteo

## 2.2.7 PROCESO DE MANEJO DEL EQUIPO PARA ENSAYOS DE REMOCION DE GASES

### 2.2.7.1 Condiciones generales del Sistema

- Se encendió el extractor para cualquier prueba antes de ingresar los gases al sistema.

- Se revisó que el reactor estuviese cargado con los elementos a probar antes de encender el sistema.
- Se revisó los elementos eléctricos antes de encender el sistema, para evitar corto circuitos.
- Se revisó que el equipo de medición de gases (Testo) se encontrase totalmente cargado.
- Se fijó el ingreso del flujo al sistema max en 1500 mL/min
- Se seteó la presión de trabajo a 24 psi.
- Se recomendó no utilizar los dos tanques al mismo tiempo. Cada tanque de nitrógeno o de gases de chimenea funcionó independientemente. Para realizar el cambio entre los gases, se debió cerrar la válvula del tanque que se estaba utilizando sin cerrar ninguna válvula del sistema de pruebas; luego se procedió a abrir la válvula del tanque de gas a utilizar.

#### **2.2.7.2 Operación del Calentador**

Se debió tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se colocó una termocupla en el interior del reactor sobre el tubo cerámico. Este valor permitió controlar la temperatura de la resistencia para evitar daños en el calentador
- El valor de la temperatura máxima que se podía alcanzar fue de 423 K.
- El flujo  $N_2$  que debió pasar por el calentador fue de 1 500 mL como máximo.
- Se colocó un set point con un valor inicial de 373 K. Este valor fue referencial.
- Se varió el estado de la resistencia, conectándola y desconectándola por medio del set point del controlador y se observó que la temperatura que se tenía en la termocupla no excediese los 973 K. El rango en que la temperatura debió variar, medida por la termocupla colocada en el interior del calentador estuvo entre 673 y 973 K. No se permitió que los valores

saliesen de ese rango. Se recomendó realizar el encendido y apagado del equipo las veces necesarias.

- Se realizó el calentamiento inicial del sistema de pruebas con  $N_2$ , el cual atravesó el calentador, pasó por la tubería lateral y salió por el extractor, no pasó por el reactor en la fase de calentamiento.
- Una vez alcanzada la temperatura máxima de 423 K en los gases, se mantuvo los valores de temperatura del calentador, entre 673 y 773 K.

### 2.2.7.3 Operación del Reactor

Se debió tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- No exceder la temperatura máxima que es de 973 K.
- Encender el reactor sin hacer pasar ningún tipo de gas.

Para llegar a diferentes temperaturas de operación se realizó el siguiente procedimiento general:

- Se determinó la temperatura de reacción como set point de acuerdo a la planificación experimental explicada más adelante en la sección 2.4.
- Se trabajó con un controlador ON/OFF, que tuvo una rampa de calentamiento constante, por lo cual se fijó para cada experimentación una temperatura objetivo menor a la de reacción y se apagó por un tiempo el suministro de corriente para disminuir la tasa de calentamiento una vez alcanzada la temperatura objetivo.
- Una vez que se registró un pico de temperatura y un consiguiente decremento, se fijó como nuevo set point la temperatura de reacción requerida. Se tuvo una variación de 283 K.
- Se registró la temperatura periódicamente y se realizaron controles manuales cuando se registraron variaciones mayores a 283 K.

#### 2.2.7.4 Toma de Datos

Para la toma de datos se procedió de la siguiente manera:

- Se colocó la sonda del equipo Testo en el agujero de la sorbona para la obtención de datos, introduciendo la sonda una longitud de 0,50 m.
- Se encendió el equipo y registraron los datos hasta que se encontraron estabilizados teniéndose un tiempo mínimo de alrededor de 1 minuto.
- Se registraron las lecturas de todos los instrumentos de medida es decir, manómetros de los tanques de nitrógeno y mezcla de gases, temperaturas en las termocuplas de los controles. Los datos se los almacenó en las hojas electrónicas correspondientes.

A continuación se presenta una fotografía en la que se puede ver el instante en el que se registran las concentraciones de los gases contaminantes en los diferentes puntos de muestreo, observándose los reactores utilizados:



**Figura 2.9.** Analizadores de gases TESTO 350 XL, durante los ensayos de remoción simultánea de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$



## 2.3 ELABORACIÓN DE MATERIALES FILTRANTES

### 2.3.1 ELABORACIÓN DE PELLETS DE CALCIO

**Equipo Principal:**

Extrusora de aluminio

**Material:**

Hidróxido de calcio

**Preparación y Caracterización:**

- Se tomó una muestra de hidróxido de calcio y se pulverizó hasta obtener un fino polvo sin granos.
- Se adicionó la mínima cantidad de agua al hidróxido de calcio hasta que se logró formar una pasta homogénea.
- Se ingresó esta pasta en la extrusora, la cual a través de un émbolo manual hizo fluir la mezcla a través de los orificios perforados en la base.
- Una vez conformados los pellets de hidróxido de calcio, se llevó a la estufa a 383 K hasta que estuvieron completamente secos.
- Los pellets formados tuvieron un diámetro de 1,5 mm aproximadamente y fueron fragmentados a una longitud de 0,8 cm aproximadamente.
- Una vez que los pellets de hidróxido de calcio estuvieron conformados, se debió llevar a pirolisis en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> durante dos horas a 723 K, con el fin de descomponer dicho compuesto en óxido de calcio. Se dejó dos horas los pellets a esta temperatura para asegurar que exista una completa deshidratación del hidróxido.

## **2.3.2 ELABORACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS CON COMPUESTOS METÁLICOS DENTRO DE SU ESTRUCTURA**

### **2.3.2.1 Ensayos de referencia de inclusión de compuestos metálicos en carbones ya fabricados**

#### **CATALIZADORES DE HIERRO (IMPREGNACION CON CLORURO DE HIERRO)**

##### **Materiales:**

- Agitador tipo hélice marina
- pHmetro
- Papel filtro
- Vasos de precipitación

##### **Reactivos:**

- Solución de cloruro férrico hexahidratado –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3 000mg/L Fe)
- Carbón activado Norit Darco 8x30
- Agua destilada
- Ácido nítrico
- Hidróxido de sodio

##### **Equipos:**

- Estufa
- Equipo de absorción atómica

##### **Metodología de Impregnación:**

Para un determinado pH se procedió de la siguiente manera:

- Se tomó 100mL de la solución de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la cual tuvo una concentración de 3 000 mg Fe/l y se la llevó a un vaso de precipitación de 250 mL.

- Se agregó a la solución anterior 2 gramos de carbón activado previamente pesados.
- La solución de hierro y carbón se la llevó a agitación de 2,5 horas mediante la ayuda de los agitadores de hélice marina a 400 rpm.
- Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, se detuvo la agitación y se procedió a filtrar; de la solución filtrada se tomó una muestra de alrededor de 20 mL en un frasco de vidrio y se analizó la concentración de hierro por absorción atómica, denominada concentración de equilibrio.
- El carbón que fue separado anteriormente mediante filtración fue lavado con 100 mL de agua destilada, añadiendo a ellos los residuos de carbón en el papel filtro utilizado.
- Se añadió al carbón filtrado 100 ml de agua destilada y se procedió a una nueva agitación en un vaso de 250 mL a 400 rpm, con el fin de eliminar el hierro que estaba entre los granos de carbón y no dentro de ellos.
- Concluido el tiempo de agitación se filtró la solución anterior, se tomó una muestra del filtrado (cerca de 20 mL) y se analizó la concentración de hierro por absorción atómica denominada concentración de lavado.
- El carbón filtrado fue secado en a la estufa a una temperatura de 333 K por 24 horas.
- Se repitieron los pasos anteriores para diferentes pesos de carbón (2, 4, 5 y 7 g) y a diferentes pH (2, 2,5 y 3)

Con los resultados de los análisis se procedió a calcular la carga de hierro en el carbón de la siguiente manera:

$$C_{Fe} = \frac{C_o V_o - C_e V_e - C_{IV}}{\text{Peso\_carbón}}$$

[2.1]

Donde:

$C_{Fe}$  = Carga de hierro en el carbón

$C_o$  = Concentración inicial = 3000mg Fe/L

Ce = Concentración en el equilibrio

Cl = Concentración lavado

Vo = Ve = V<sub>I</sub> = volumen de la solución = 100mL

## **CATALIZADORES DE HIERRO (IMPREGNACIÓN CON PENTADIONATO DE HIERRO)**

### **Materiales:**

- Agitador tipo hélice marina
- pHmetro
- Papel filtro
- Vasos de precipitación

### **Reactivos:**

- Solución de pentadionato de hierro con metanol (3000 mg/L Fe)
- Carbón activado Norit Darco 8x30
- Agua destilada
- Metanol

### **Equipos:**

- Estufa
- Equipo de absorción atómica

### **Metodología de impregnación:**

- Se preparó una solución de pentadionato de hierro en metanol con una concentración 3 000 mg Fe/l, se tomaron 100 mL y se colocaron en un vaso de precipitación de 250 mL.
- Se agregó a la solución anterior 2 gramos de carbón activado previamente pesados y se agitó por 2,5 horas, transcurrido el tiempo de impregnación, se filtró la solución.

- El carbón separado mediante filtración, fue secado a 333 K durante 24 horas y enviado a absorción atómica para analizar la concentración de hierro presente.
- Se repitieron los ensayos para diferentes pesos de carbón (5,7 y 10 g)

### **2.3.2.2 Inclusión de compuestos metálicos durante el proceso de elaboración de carbón activado**

Se consideraron las siguientes materias primas para la fabricación de carbón activado con presencia de metales dentro de su estructura:

- Fuel oil y pentadionato de hierro
- Resina úrea formol
- Resina fenólica alcalina con presencia de sodio
- Resina fenólica alcalina con presencia de sodio y pentadionato de vanadio
- Resina fenólica alcalina con presencia de sodio y pentadionato de níquel

## **OBTENCIÓN DE CARBÓN A PARTIR DE FUEL OIL**

### **Equipo Principal:**

Horno Nichols Herreshoff mono solera

### **Materiales:**

Fuel oil

Recipiente plástico

Recipiente metálico

### **Preparación y Caracterización:**

- Se calentó aproximadamente 40 L de fuel oil a 333 K hasta estado líquido contenido en un recipiente plástico

- Se sacó la muestra de búnker en un recipiente metálico y se pesaron 2 700 g.
- Se realizaron los cálculos respectivos para agregar el 4% de Fe al carbón activado final. La muestra de fuel oil utilizada tenía 13% de carbón conradson, por lo cual se utilizó este valor como referente de rendimiento de carbonización. Se asumió además una pérdida del 90% de masa en la activación.
- Se añadió la cantidad de acetyl acetate ferric en una solución de 1 litro de aromina y metanol en una proporción 1:2 y se la agregó al búnker líquido a 333 K.
- Se homogenizó la mezcla con agitación de hélice marina a 400 rpm y se procedió con la carbonización.

### **Carbonización**

- Se prendió el horno y se calentó hasta 773 K.
- Una vez alcanzada esta temperatura, se seteó la relación aire combustible e atmósfera reductora (0,76) y se cargó la muestra de búnker con el compuesto de hierro en un tiesto cerámico.
- Se mantuvo esta temperatura mientras se carbonizaba el búnker por alrededor de 3 horas.
- Se dejó enfriar el horno y se retiró la muestra.
- Se pesó la muestra carbonizada y realizaron los cálculos respectivos de rendimiento másico.

### **Activación.**

- Se pesó 1g de muestra carbonizada en una navicilla y se activó en un horno tubular con vapor de agua a 1 073 K por 45 minutos.
- Se caracterizó la muestra activada mediante la prueba de índice de yodo.
- Se repitió el proceso de activación para 673, 873 y 1 073 K por un tiempo de 15 y 45 minutos.

**Cálculos para determinar la cantidad de hierro a añadir al fuel oil:**

- Peso búnker inicial: 2 700,7 g
- 13% teórico de búnker carbonizado: 351,09 g
- 10% teórico de carbón activado a partir del búnker carbonizado: 35,11 g
- 4% de Hierro en carbón activado: 1,40 g Fe
- Peso de acetyl acetato férrico a utilizar: 8,87 g  $C_{15}O_6 H_{21} Fe$

**OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE UNA RESINA FENÓLICA ALCALINA Y UN RESINA UREA FORMALDEHIDO****Equipo Principal:**

Horno Nichols Herreshoff mono solera

**Materiales:**

Resina Fenólica alcalina (HL46), resina Urea Formaldehído (CR 600)

Para cada una de las resinas se siguió la siguiente metodología:

**Preparación y Caracterización:**

Polimerización:

- Se colocaron 2 Kg de resina en un recipiente cerámico (tiesto) y se realizó su polimerización en una estufa a 393 K por 2 horas

Carbonización:

- Se prendió el horno nichols y se lo calentó hasta una temperatura de 723 K, posteriormente se reguló la relación aire combustible a una atmósfera reductora ( $\lambda = 0,76$ ), se cargó la muestra de resina polimerizada y se la mantuvo carbonizando por 2 horas.
- Se apagó el horno, se dejó enfriar y se retiró la muestra para ser pesada y realizar los cálculos de rendimiento másico de la carbonización.
- Se repitieron todos los pasos anteriores para la carbonización a una temperatura de 773 K.

**Activación 1:**

- Se realizaron ensayos previos para determinar la temperatura adecuada de activación en el horno, para lo cual se pesó 1 g de muestra carbonizada en una navecilla y se activó en un horno tubular con vapor de agua a 1073 K por 45 minutos.
- Se caracterizó la muestra activada con la prueba de índice de yodo.
- Se repetir el proceso para activaciones a temperaturas de 673, 873 y 1073 K por un tiempo de 15 y 45 minutos.

**Activación 2:**

- Se prendió el horno Nichols y se calentó a 1223 K, a esta temperatura se ingresó el carbón de resina y se activó con vapor de agua durante 2 horas (aprox. 14 Kg/h).
- Se extrajo la muestra activada una vez que se enfrió el horno y se caracterizó mediante la prueba de índice de yodo.

**OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESINA FENÓLICA CON CARGAS DE VANADIO, NÍQUEL Y HIERRO****Equipo Principal:**

Horno Nichols Herreshoff mono solera

**Materiales:**

Resina Fenólica alcalina (HL-46)

Pentadionato de Vanadio

Pentadionato de Níquel

Pentadionato de Hierro

**Preparación y Caracterización:**

- Se colocó una muestra de resina fenol formol en un recipiente plástico y se registró su peso.



- Se realizaron los cálculos respectivos para agregar un contenido dado de metal de 4% suponiendo rendimientos másico para carbonización y activación de una muestra resina fenol formaldehído.
- Se pesó la cantidad de pentadionato de cada metal respectivamente calculado y se disolvió en 1 L de aromina y metanol en una proporción 1:2.
- Se agregó el Pentadianato en la resina fenol formaldehído y se homogenizó la mezcla con agitación de hélice marina a 400 rpm.
- Se colocó la resina con el compuesto organometálico en un recipiente cerámico (tiesto)

#### Polimerización

- Se colocó la muestra en una estufa a 393 K por 2 horas.

#### Carbonización

- Se prendió el horno nickols y se lo calentó hasta una temperatura de 773 K
- Una vez alcanzada esta temperatura, se reguló el horno a atmósfera reductora (0,76), se cargó la muestra y se lamantuvo en carbonización por alrededor de 3 horas.
- Se retiró la muestra una vez alcanzado el tiempo y enfriado el horno.
- Se pesó la muestra y se registraron los datos

#### Activación:

- Se prendió el horno nichols nuevamente y se calentó hasta los 1 223 K, a esta temperatura se ingresó el carbón obtenido se lo activarlo con vapor de agua durante 2 horas (aprox. 14 Kg/h)
- Se caracterizó el carbón obtenido mediante la prueba de índice de yodo.

Cálculos Teóricos para la introducción de vanadio:

- Peso resina fenol formaldehído inicial: 3 067,2 g.
- 30% teórico de resina FF carbonizada: 920,16 g.
- 10% teórico de carbón activado a partir del carbón de resina carbonizada: 92,016g.
- 4% de Vanadio en carbón activado: 3,68 g.
- Peso de acetil acetonato vanádico a utilizar: 19,14 g.

Cálculos Teóricos para la introducción de níquel:

- Peso resina fenol formaldehído inicial: 5 000 g.
- 30% teórico de resina FF carbonizada: 1 500 g.
- 10% teórico de carbón activado a partir del carbón de resina carbonizada: 150 g.
- 4% de Níquel en carbón activado: 6 g Ni
- Peso de pentadionato de vanadio a utilizar: 19,14 g. en la prueba de índice de yodo.

Cálculos Teóricos para la introducción de hierro:

- Peso resina fenol formaldehído inicial: 2973,8 g
- 34.25%teórico de resina FF carbonizada: 1018,53 g
- 10% teórico de carbón activado a partir del carbón de resina carbonizada: 101.85 g
- 4% de Hierro en carbón activado: 4,0741 g Fe
- Peso de pentadionato de hierro a utilizar: 25,741 g

Los rendimientos máxicos supuestos fueron determinados en función a los ensayos anteriores que tenían por objeto la producción de carbones activados a partir de resina fenólica.

### **2.3.3 ENSAYOS DE FABRICACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO CON DISTINTO ÍNDICE DE YODO A PARTIR DE CUESCO DE PALMA**

#### **Preparación del Carbón Activado**

##### **Equipo Principal:**

Horno Nichols Herreshoff mono solera

##### **Material:**

Carbón activado a partir de cuesco de palma africana con un índice de yodo de 345 mg I<sub>2</sub>/g C.A.

##### **Preparación y Caracterización:**

- Se pesó una muestra de carbón activado (8Kg) a partir de cuesco de palma con un índice de yodo de 345 mg I<sub>2</sub>/g C.A. Granulometría 8 x 20.
- Se precalentó el Horno Nichols Herreshoff mono solera a una temperatura entre los 1 223 y 1 273 K
- Se trabajó en lambda reductora a 0,76
- Se encendió el calderín para producir el vapor de agua necesario para la activación (aprox. 14 Kg/h)
- A la temperatura alcanzada se introdujo la muestra de carbón activado y se hizo pasar el vapor de agua.
- Se repitieron los pasos anteriores para diferentes los tiempos de activación (6, 7,8 y 14,7 horas). Las muestras activadas fueron caracterizadas analizando los distintos índices de yodo logrados en cada tiempo.

## **2.4 ENSAYOS DE REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub>**

Se utilizaron los siguientes materiales para ser incorporados en los reactores de prueba:

- Pellets de óxido de calcio
- Carbón Norit
- Carbón activado de resina con presencia de sodio
- Carbón activado de resina con presencia de sodio y vanadio
- Carbón activado de cuesco de palmiste
- Carbón activado de resina con presencia de sodio y níquel

Se realizaron los ensayos para determinar en primera instancia el material de mayor remoción de SO<sub>2</sub> utilizando un solo reactor. Posteriormente se realizaron ensayos para eliminar tanto SO<sub>2</sub> como NO<sub>x</sub> en un sistema de eliminación simultánea en dos reactores. El primer reactor debe contener el material de mayor remoción de SO<sub>2</sub> y el siguiente reactor contendrá distintos materiales que tienen como objeto remover el NO<sub>x</sub> aun existente.

### **2.4.1 ENSAYOS DE REMOCIÓN CON PELLETS DE CALCIO**

Una vez que se produjeron los pellets y fueron descompuestos hasta óxido de calcio se colocaron en el reactor y se procedió a pasar la corriente de la mezcla de gases, con un flujo de 1L/min a una temperatura de 723 K. Los ensayos fueron realizados a diferentes tiempos.

Se construyeron varias galletas de pellets entre 20 g hasta los 50 g y las concentraciones de los gases fueron monitoreadas de acuerdo a la planificación de ensayos explicada en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Condiciones de ensayos de remoción con pellets de calcio (CA)

<b>CODIGO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>FLUJO</b>	<b>TIEMPO</b>	<b>MASA</b>
		<b>K</b>	<b>mL/min</b>	<b>min</b>	<b>g</b>
CA1	Pellets de Óxido de Calcio	723	1 000	60	19
CA2	Pellets de Óxido de Calcio	723	1 000	115	50
CA3	Pellets de Óxido de Calcio	723	1 000	240	50

## 2.4.2 ENSAYOS DE REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub> CON MATERIALES CARBONOSOS

### 2.4.3.1 Ensayos con Carbón Activado Norit (CN)

Se realizaron ensayos de remoción con un solo tipo Carbón Norit, para determinar su comportamiento en la remoción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

Se realizaron ensayos a diferentes flujos y temperaturas, una masa constante del carbón, monitorándose las concentraciones de los gases de acuerdo a la planificación de ensayos descrita en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado Norit (CN)

<b>CODIGO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>FLUJO</b>	<b>TIEMPO</b>	<b>MASA</b>	<b>I. YODO</b>
	<b>Tipo</b>	<b>K</b>	<b>mL/min</b>	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>mg I<sub>2</sub>/g C.A</b>
CN1	Carbón activado	150	1 500	30	19,6	900
CN2	Carbón activado	200	1 500	30	19,6	900
CN3	Carbón activado	200	1 100	30	19,0	900
CN4	Carbón activado	300	1 100	30	19,0	900
CN5	Carbón activado	300	1 000	30	19,0	900
CN6	Carbón activado	400	800	30	19,0	900
CN7	Carbón activado	500	1 000	30	19,0	900
CN8	Carbón activado	200	1 000	30	19,0	900
CN9	Carbón activado	350	1 000	155	19,0	900

### 2.4.3.2 Ensayos con carbón activado de resina (CR)

Se realizaron ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  con carbón activado de resina fenólica, trabajando a en un rango de 473 y 623 K, a flujo y masa constantes, distintos tiempos, monitoreándose las concentraciones de los gases de acuerdo a la planificación de ensayos descrita en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado procedente de resina fenólica (CR)

CODIGO	MATERIAL	TEMPERATURA	FLUJO	TIEMPO	MASA	I. YODO
	<b>Tipo</b>	<b>K</b>	<b>mL/min</b>	<b>Min</b>	<b>g</b>	<b>mg I<sub>2</sub>/g C.A</b>
CR1	Carbón activado de resina fenólica	473	1 000	22	19,01	445
CR2	Carbón activado de resina fenólica	473	1 000	180	19,0	445
CR3	Carbón activado de resina fenólica	623	1 000	180	19,0	445

### 2.4.3.3 Ensayos con carbón activado de resina y vanadio (RV)

Se realizaron ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  con carbón activado de resina fenólica y carga adicional de vanadio, trabajando a en un rango de 423 y 623 K, a flujo y masa constantes, distintos tiempos, monitoreándose las concentraciones de los gases de acuerdo a la planificación de ensayos descrita en la tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado con vanadio procedente de resina fenólica

CODIGO	MATERIAL	TEMPERATURA	FLUJO	TIEMPO	MASA	I. YODO
		<b>K</b>	<b>mL/min</b>	<b>min</b>	<b>G</b>	<b>mg I<sub>2</sub>/g C.A</b>
RV1	Carbón activado de resina fenólica y vanadio	423	1 200	30	19,54	410

**Tabla 2.4.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado con vanadio procedente de resina fenólica (continuación...)

<b>CODIGO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>FLUJO</b>	<b>TIEMPO</b>	<b>MASA</b>	<b>I. YODO</b>
		K	mL/min	min	g	mg I <sub>2</sub> /g C.A
RV2	Carbón activado de resina fenólica y vanadio	473	1 000	180	19,00	410
RV3	Carbón activado de resina fenólica y vanadio	623	1 000	180	19,00	410

#### 2.4.3.4 Ensayos con carbón activado a partir de cuesco de palmiste (CP)

Se realizaron ensayos de remoción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> con carbón activado en base a cuesco de palmiste, trabajando a una temperatura de 373 K, a flujo de gases constante, a distintos tiempos e índices de yodo, monitoreándose las concentraciones de los gases de acuerdo a la planificación de ensayos descrita en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado de cuesco de palmiste

<b>CODIGO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>FLUJO</b>	<b>TIEMPO</b>	<b>MASA</b>	<b>I. YODO</b>
		K	mL/min	min	g	mg I <sub>2</sub> /g C.A
CP1	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	240	90,00	484
CP2	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	240	90,04	683
CP3	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	240	78,30	780
CP4	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	240	71,00	1 155
CP4X	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	300	71,00	1 155

El ensayo CP4X fue la continuación de la prueba CP4, una vez que se concluyeron los 240 minutos. Por cuestiones de tiempo y para determinar el curso de la remoción y el comportamiento de los gases contaminantes se continuó al día siguiente del ensayo con la prueba por un período de 300 minutos adicionales.

#### 2.4.3.5 Ensayos para la remoción simultánea de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> con diferentes materiales carbonáceos.

Se realizaron tres ensayos de remoción en un sistema para remoción de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, mediante dos reactores. El primer reactor tuvo por objeto la reducción de SO<sub>2</sub>, mientras que el segundo reactor la reducción de NO<sub>x</sub>.

Se utilizó carbón activado a partir de cuesco de palmiste con índice de yodo 1150, una masa constante como material de remoción de SO<sub>2</sub> a 373 K mientras que se utilizaron en el reactor 2 carbón activado a partir de resina fenólica, carbón activado a partir de resina fenólica con vanadio y carbón activado con níquel a 623 K y una masa constante. Se monitorearon las concentraciones de los gases de acuerdo a la planificación de ensayos descrita en la tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado con níquel procedente de resina fenólica

CODIGO	MATERIAL	TEMP	FLUJO	TIEMPO	MASA	I. YODO
		K	mL/min	min	g	mg I <sub>2</sub> /g C.A
DNOSO 1						
Reactor 1	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	280	71	1 155
Reactor 2	Carbón activado de resina fenólica	623	1 000	280	49,9	445
DNOSO 2						
Reactor 1	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	280	70	1 155



**Tabla 2.6.** Condiciones de ensayos de remoción con carbón activado con níquel procedente de resina fenólica (continuación...)

<b>CODIGO</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TEMPERATUR A</b>	<b>FLUJO</b>	<b>TIEMPO</b>	<b>MASA</b>	<b>I. YODO</b>
		K	mL/min	Min	g	mg I <sub>2</sub> /g C.A
Reactor 2	Carbón activado de resina fenólica y vanadio	623	1 000	280	50	410
DNOSO 3						
Reactor 1	Carbón activado cuesco palmiste	373	1 000	280	70,00	1 155
Reactor 2	Carbón activado de resina fenólica y níquel	623	1 000	280	50	277

#### 2.4.3.6 Ensayos de remoción de H<sub>2</sub>S

Los ensayos de remoción realizados incluyeron 3 muestras de diferente índice de yodo codificadas de acuerdo a la tabla 2.7. Se utilizó para la experimentación un reactor con 2 zonas. Una zona con una cantidad de 400 g de carbón denominada frontal y otra zona con una cantidad de 200 g de carbón denominada zona back. Los ensayos se realizaron por paralelo y se determinó la cantidad de azufre presente en el carbón en cada zona, determinándose luego la concentración total de ion sulfato de las 2 zonas, de acuerdo a las normas NIOSH 6013.

**Tabla 2.7.** Índice de Yodo de los carbones activados en base a cuesco de palmiste para ensayos de remoción de H<sub>2</sub>S

<b>MUESTRA</b>	<b>mg I<sub>2</sub>/g C.A</b>
C1	683
C2	780
C3	1 155

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOS Y NO CARBONOSOS

##### 3.1.1 IMPREGNACIÓN DE HIERRO EN BASE A CLORURO DE HIERRO

A continuación se presentan las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 en las cuales se han calculado las cargas de hierro obtenidas a partir de la solución de cloruro férrico para cada uno de los carbones activados a diferentes valores de pH y masas de la muestra siguiendo la metodología explicada en la sección 2.3.2.1:

**Tabla 3.1.** Impregnación de hierro en carbón activado a pH = 2,03

Código muestra	Carbón Activado (g)	Concentración inicial (mgFe/L)	Concentración equilibrio (mgFe/L)	Concentración Lavado (mgFe/L)	Carga de Metal (mgFe/KgCA)
A1	2,0000	3 001,3	2 488	132,8	19 025
B1	4,0003	3 001,3	2 134	109,2	18 951
C1	5,0001	3 001,3	1 860	192,4	18 978
D1	7,0000	3 001,3	1 904	218,0	12 561

**Tabla 3.2.** Impregnación de hierro en carbón activado a pH = 2,50

Código Muestra	Carbón Activado (g)	Concentración inicial (mgFe/L)	Concentración equilibrio (mgFe/L)	Concentración Lavado (mgFe/L)	Carga de Metal (mgFe/KgCA)
A2	2,0000	3 001,1	13 44	126,2	76 545,0
B2	4,0002	3 001,1	862	112,5	50 662,5
C2	5,0000	3 001,1	47,1	74,8	57 584,0
D2	7,0000	3 001,1	46,1	29,13	41 798,1

**Tabla 3.3.** Impregnación de hierro en carbón activado a pH = 3,04

Código muestra	Carbón Activado (g)	Concentración inicial (mgFe/L)	Concentración equilibrio (mgFe/L)	Concentración Lavado (mgFe/L)	Carga de Metal (mgFe/KgCA)
A3	2,0000	3001,1	4,31	0,10	149834,50
B3	4,0001	3001,1	0,13	<0,01	75022,34
C3	5,0003	3001,1	<0,01	<0,01	60017,99
D3	7,0003	3001,1	<0,01	<0,01	42870,73

En todas las tablas anteriores se puede observar que menor cantidad de masa de carbón activado adsorbió una mayor cantidad de hierro, además que el pH conforme se incrementó produjo una mayor captación específicamente en el rango de 2,5 a 3,0. Sin embargo se advirtió que con este método pudo existir una cantidad de metal entre las partículas del carbón o en su superficie y no dentro de su estructura por lo cual se realizó un análisis mediante absorción atómica del carbón activado y se registró que a pH 2,5 se tenía 2,42% de Hierro.

### 3.1.2 IMPREGNACIÓN DE HIERRO EN CARBÓN ACTIVADO USANDO PENTADIONATO DE HIERRO

A continuación se presenta en la tabla 3.4 los resultados obtenidos al realizar la impregnación de carbón con pentadionato de hierro siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.2.1:

**Tabla 3.4.** Carga obtenida de hierro vía impregnación con pentadionato de hierro

Código de la muestra	Peso de carbón impregnado tomado para el análisis (g)	Ácido utilizado para la disgregación	mgFe/L en la solución de carbón activado impregnado	% de hierro impregnado en el carbón
2	0,5105	HF	29,13	1,42
5	0,5012	HF	23,19	1,15
7	0,5139	HF	29,03	1,41
10	0,5002	HF	18,69	0,93
X (Blanco)	-	HF	0,10	-

En la tabla anterior se observa que una menor cantidad de carbón adquirió mayor carga del metal al ser expuesta a la solución orgánica de hierro. Sin embargo todas ellas menores a las obtenidas con la solución de cloruro (2,42% de hierro).

El carbón activado utilizado presenta mayor afinidad por el hierro en forma iónica que en forma orgánica bajo las condiciones de operación utilizadas. Los carbones activados tienen grupos funcionales que determinan la afinidad por una sustancia, como lo describe Ahumada (2004) mencionando que existen grupos que

contienen oxígeno y sitios oxidables que tienen cargas neutras negativas y que pueden reaccionar con iones de hierro (p. 25), determinando incluso la utilización de agentes oxidantes que mejoran la carga y en resumen mejoran la afinidad entre la solución que contiene el hierro y la superficie del carbón (p. 34).

Los resultados obtenidos utilizando la solución de cloruro férrico muestran que a mayor pH se tuvo una mayor carga de hierro, lo cual es coincidente con lo descrito por Ahumada (2004) en cuya experimentación se verifica que conforme se incrementó el pH de agua de lavado, usada como mecanismo de desorción del carbón impregnado, se disminuye la concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$  debido a que conforme se eleva el pH se producen sistemas coloidales y precipitados sobre la superficie del carbón (p. 31). Otros ensayos como el llevado a cabo por Zhang (2007) obtiene a partir de soluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  cargas de 8% de hierro al trabajar con un pH de 9,5, sin embargo se produce una reducción en el índice de yodo del carbón en un 20%, lo cual implica que los resultados obtenidos en cuanto a carga de hierro en carbón activado puede incrementarse pero se debe tomar cuenta que habrá una disminución de su área específica (p. 673).

Se trabajó con una solución que contenía 3% de hierro, acorde a otras experimentaciones como lo cita Ahumada (2004) en donde se utilizó una solución de  $\text{Fe}^{2+}$  en concentraciones entre 1,925% y 3,85% (p.26), en la experimentación de Mondal (2013) se trabajó con soluciones de cloruro férrico con concentraciones de 2,5% (p.28), en la de Chang (2010) se trabajó con cloruro ferroso con una concentración de 2,75% (p. 516).

Mayores concentraciones en la solución y mayores cargas de metal reducen el área específica y el metal puede situarse solamente en la parte superficial de los granos del carbón, situación negativa para tratamientos posteriores de contaminantes que requieren justamente de esta propiedad de los carbones activados. Esta situación hace que se optimice las cargas del metal, sin reducciones de área superficial y buena dispersión, utilizando técnicas que incluyan soluciones de hierro en su estado de oxidación ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o bien que se utilicen otro tipo de metodología que incluya la presencia del metal en precursores

del carbón activado, como se lo analiza en las siguientes resultados de los ensayos realizados en las secciones posteriores (Chang, 2010, p.515).

### 3.1.3 RENDIMIENTO MÁSIKO E ÍNDICE DE YODO DEL CARBÓN ACTIVADO EN BASE A FUEL OIL Y PENTADIONATO DE HIERRO

En la tabla 3.5 se presenta el rendimiento másiko que se alcanzó en la carbonización utilizando fuel oil como precursor de acuerdo a la metodología señalada en la sección 2.3.2.2 específicamente para la obtención de carbón activado a partir de fuel oil:

**Tabla 3.5.** Rendimiento másiko de carbonización utilizando fuel oil como precursor

Peso inicial de fuel oil	Peso de búnker carbonizado	% Eficiencia
2 700,70 g	118,70 g	4,40

Se obtuvo un rendimiento másiko del 4,4% a una temperatura de carbonización de 773 K con atmósfera controlada reductora. Como referencia se alcanzó un rendimiento másiko de 0,7% de acuerdo con Bomo (1984) en la obtención de cenósferas con atmósfera de nitrógeno a partir de un fuel oil pesado (Carbón Conradson = 11%) en ensayos semipiloto a partir de la atomización de gotas (p. 908). El carbón conradson es una referencia de la cantidad de restos de carbonización pero no bajo una atmósfera en ausencia de oxígeno, lo cual implica que el rendimiento másiko de una cenósfera en condiciones de atmósfera inerte consituye la referencia más cercana a este ensayo. Era de esperarse además que el rendimiento másiko que se registró fuese superior al alcanzado cuando se atomizaron las gotas del fuel oil, ya que en la presente investigación se utilizó una masa de fuel oil en un recipiente, exponiendo menor área de contacto con los gases en atmófera reductora.

El rendimiento másiko obtenido en la carbonización es relativamente bajo, acotando incluso que se perdería más masa en un posterior proceso de

activación, hace que se plantee la optimización de este proceso o bien la búsqueda de otros materiales precursores líquidos de carbonización que permitan de manera práctica la inserción de compuestos metálicos. De acuerdo con la experimentación de Bomo (1984), la temperatura de pirolisis incrementó el rendimiento másico de las cenósferas, en un rango entre 973 y 1 373 K e identificó además que el rendimiento será mayor mientras mayor sea la cantidad de estructuras aromáticas en el fuel oil (p. 907). Estos resultados deben ser tomados en cuenta en una hipotética optimización del proceso de obtención de carbón activado a partir de fuel oil.

En la tabla 3.6 se presentan los valores de los índices de yodo logrados en los carbones a partir de fuel oil luego de su activación:

**Tabla 3.6.** Índice de yodo obtenido a diferentes temperaturas de activación

<b>Muestra Carbón Activado a partir de búnker</b>	<b>Índice de yodo mg I<sub>2</sub> / g Carbón Activado</b>
ACTIVACIÓN T = 873 K t = 45 minutos	95
ACTIVACIÓN T = 1 073 K t = 15 minutos	171
ACTIVACIÓN T = 1 073 K t = 45 minutos	286

Los índices de yodo obtenidos son bajos en comparación con carbones activados comerciales de cuesco de palma (600 mg I<sub>2</sub>/ g) producidos en el Ecuador y disminuye el interés de su uso si se requiere gran superficie. Además la carbonización del fuel oil registró excesiva producción de material particulado que salió por la chimenea del horno, lo cual sumado al bajo rendimiento másico de carbonización induce a la optimización del proceso o bien a la búsqueda de materias primas distintas para precursores de carbonización.

### 3.1.4 RENDIMIENTO MÁSIICO E ÍNDICE DE YODO DEL CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESINA ÚREA FORMALDEHÍDO Y RESINA FENÓLICA A TRAVÉS DE ENSAYOS PREVIOS

Se realizaron ensayos previos para determinar la eficiencia de carbonización de las resinas fenólica y úrea formaldehído a diferentes temperaturas, cuyos resultados se presentan en la tabla 3.7 de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3.2.2:

**Tabla 3.7.** Rendimiento másico de las resinas a diferentes temperaturas de carbonización

Muestra	Temperatura Carbonización	Resultados Eficiencia
Resina	K	(%)
Fenol – Formaldehído	773	35,0
Úrea – Formaldehído	773	0,7
Fenol – Formaldehído	723	36,7
Úrea – Formaldehído	723	8,4

La resina fenólica presentó un rendimiento másico superior a la resina úrea formaldehído en las dos temperaturas ensayadas. Además se registró que el incremento de temperatura en el rango trabajado no tuvo una mayor incidencia en la variación del rendimiento de la resina fenólica, sin embargo el aumento de temperatura disminuyó drásticamente el rendimiento de la resina ureica.

Dados estos resultados se repitieron los ensayos de carbonización a 723 K, registrándose el rendimiento másico y fotografías de los materiales obtenidos en la tabla 3.8:

**Tabla 3.8.** Rendimiento másico de las resinas a diferentes temperaturas de carbonización

Muestra	Peso Inicial	Imágenes Polimerización	Peso muestra carbonizada	Imágenes Carbonización	Resultados Eficiencia
	g	T = 393 K	(g)	T = 723 K	(%)
Resina Fenol – Formaldehído 	2 002,3		832,8		41,6
Resina Úrea – Formaldehído 	2 003,2		227,7		11,4



Se mantuvo la misma tendencia de rendimiento másico obtenida en los ensayos previos de carbonización, lográndose un rendimiento 41,6% en la resina fenólica y 11,4% en la resina úrea formaldehído.

Al comparar el rendimiento másico de carbonización la resina fenólica obtenido (41,6%) a una temperatura entre 723 y 773 K es similar con los resultados de Nakagawa (2007), donde se obtuvieron rendimientos másicos (35%, 40%, 52%) de carbonización en una novolaca al alcanzar 873 K, los cuales variaron correspondientemente en función de la relación formol/fenol (0,3:1; 0,5:1; 0,8:1), acotando que se utilizó hexametilentetramina como catalizador de curado teniendo un comportamiento similar al de un resol como el que se utilizó en esta experimentación (p. 1333).

Respecto al rendimiento de carbonización obtenido con la resina úrea formaldehído, el valor obtenido (11,4%) a una temperatura entre 723 y 773 K es coincidente con el rendimiento alcanzado en la experimentación descrita por Drage (2007), donde se produjo una carbonización a 673 K y una activación con CO<sub>2</sub> a 1 173 K y se obtuvo un rendimiento total de 12,5% (p. 24).

Las muestras de los materiales resultantes de la carbonización fueron activadas con vapor de agua utilizando el horno tubular de laboratorio de acuerdo con la metodología explicada en la sección 2.3.2.2.

Los índices de yodo de los materiales activados a partir de las muestras de resina fenólica con diferentes cargas metálicas se presentan en la tabla 3.9 y el índice de yodo obtenido con la resina úrea formaldehído se presenta en la tabla 3.10.

**Tabla 3.9.** Influencia de la temperatura y tiempo de activación en el índice de yodo en los carbones de resina fenólica

Muestra Carbón Activado a partir de Resina Fenol Formaldehído	Índice de yodo mg I <sub>2</sub> / g Carbón Activado
ACTIVACIÓN T = 873 K t = 15 minutos	108,6
ACTIVACIÓN T = 873 K t = 45 minutos	148,4
ACTIVACIÓN T = 1 073 K t = 5 minutos	407,0

De acuerdo con la tabla 3.9 se obtuvo una mayor índice de yodo en la resina fenólica cuando se aumentó la temperatura de activación, lográndose un máximo de 407 mg I<sub>2</sub>/g C a 1 073 K, tendencia que es coincidente a lo descrito por Zhao (2009) donde se logró mayor índice de yodo en los carbones en base a una espuma de resina fenólica conforme se incrementó la temperatura a 873 K con un máximo de 1050,28 I<sub>2</sub>/g C, registrándose una pequeña disminución a temperaturas mayores (p. 122).

Se realizaron ensayos de activación a 1 073 K con mayores tiempos de residencia (15 y 45 min) los cuales no se incluyeron en la tabla 3.9 debido a que se perdió mucho material y prácticamente quedaron solo cenizas. Además los ensayos de activación realizados a 873 K, muestran que conforme se incrementó el tiempo aumentó el índice de yodo, lo cual concuerdan con Nakagawa (2007) en los cuales conforme se incrementó el tiempo de activación de carbón en base a una resina fenólica con vapor y se produjo mayor pérdida de masa, mientras el índice de yodo se incrementó. En esa experimentación la muestra de resina cuya relación formol/fenol es de 0,8:1 se obtuvo con una pérdida de masa del 17% una superficie de 770 m<sup>2</sup>/g, mientras que una pérdida de 72% se alcanzó 2130 m<sup>2</sup>/g (p. 1334).

Los ensayos realizados a 673 K fueron descartados debido a que el índice de yodo obtenido fue demasiado bajo.

Los resultados obtenidos sugirieron que en los próximos ensayos se utilizara una temperatura mayor de activación (1 223 K), complementado por el hecho de en la experimentación de Nakagawa (2007) con resinas fenólicas se trabaja con una temperatura de 1 123 K (p. 1333) y de acuerdo con De la torre (2007) con temperaturas entre 1 153 y 1 233 K con carbón activado de cuesco de palmiste (p. 36).

Más adelante en la sección 3.1.5 con los resultados descritos en la tabla 3.19 se hará un análisis de la eficiencia del proceso respecto a los índices de yodo logrados en las diferentes resinas fenólicas con los diferentes cargas metálicas en función de la pérdida de masa, conociendo que a mayor tiempo de activación, hasta cierto punto se logra mayor superficie específica pero mayores pérdidas (Foster, 1992, p. 338)

**Tabla 3.10.** Influencia de la temperatura y el tiempo de activación el índice de yodo en los carbonos de resina úrea formol

<b>Muestra Carbón Activado a partir de Resina Úrea – Formaldehído</b>	<b>Índice de Yodo mg I<sub>2</sub> / g Carbón Activado</b>
ACTIVACIÓN T = 873 K t = 45 minutos	266,4

En la tabla 3.10 se registra el mayor índice de yodo obtenido a 873 K durante un tiempo de 45 minutos de activación del material carbonizado procedente de la resina úrea formaldehído. Los ensayos de activación del carbón llevados a temperaturas de 673, 873 y 1 073 K por tiempos de 15 y 45 minutos presentaron índices muy bajos y fueron descartados.

El valor del índice de yodo de 266,4 mg I<sub>2</sub>/ g C registrado es menor a los que presentan carbones activados comerciales, incluido el carbón de cuesco de palma y esta situación limita su uso en aplicaciones de remoción de contaminantes que requirieran gran área (De la torre, 2007, p. 36).

Fue evidente la diferencia de los materiales en cuanto a su resistencia mecánica, siendo el carbón proveniente la resina fenólica, un material duro en comparación a un carbón sumamente suave y disgregable que presentó la resina úrea formaldehído. Además se presentaron evoluciones muy perceptibles al olfato de compuestos nitrogenados a la hora de carbonizar y activar la resina úrea formol.

Los rendimientos máxicos de la resina úrea formol hacen prácticamente no viable su utilización en procesos industriales bajo las condiciones de operación probadas.

### **3.1.5 RENDIMIENTO MÁXICO E ÍNDICE DE YODO DEL CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESINAS FENÓLICA CON SODIO, VANADIO, NÍQUEL Y HIERRO**

A continuación se presentan por separado los rendimientos máxicos de carbonización, activación e índices de yodo obtenidos para cada resina con las diferentes cargas metálicas de sodio, hierro, vanadio y níquel y posteriormente se hace un análisis comparativo entre ellos y con resultados en otras experimentaciones llevadas a cabo.

#### **3.1.5.1 Resina fenol formaldehído**

Los rendimientos máxicos obtenidos en la carbonización y activación llevadas a cabo en el horno Nichols se muestran en la tabla 3.11:

**Tabla 3.11.** Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica

<b>RESINA</b>	<b>PESO</b>	<b>Rendimiento (P/P) CARBONIZACIÓN</b>
	g	%
Inicial	2 002,3	41,60
Carbonizada	832,8	% Rendimiento (P/P) ACTIVACION (2 horas)
Activada	152	18,25

La activación dio como un resultado un material cuyo índice de yodo se presenta en la tabla 3.12:

**Tabla 3.12.** Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica

<b>Muestra</b>	<b>Índice de Yodo mg I<sub>2</sub> / g Carbón Activado</b>
Carbón Activado a partir de Resina Fenol - Formaldehído ACTIVACIÓN T = 1 223 K t = 2 horas	445

### 3.1.5.2 Resina fenol formaldehído con vanadio

Los rendimientos másicos obtenidos en la carbonización y activación llevadas a cabo en el horno Nichols se muestran en la tabla 3.13:

**Tabla 3.13.** Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica con vanadio

RESINA	PESO	Rendimiento (P/P) CARBONIZACIÓN
Con vanadio	g	%
Incial	3 086,34	36,20
Carbonizada	1 117,50	Rendimiento (P/P) ACTIVACION (2 horas)
Activada	257,00	22,99

La activación dio como un resultado un material cuyo índice de yodo se presenta en la tabla 3.14:

**Tabla 3.14.** Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica con vanadio

Muestra	Índice de Yodo mg I <sub>2</sub> / g Carbón Activado
Carbón Activado a partir de Resina Fenol - Formaldehído con vanadio ACTIVACIÓN T = 1 123 K t = 2 horas	410

### 3.1.5.3 Resina fenol formaldehído con hierro

Los rendimientos másicos obtenidos en la carbonización y activación llevadas a cabo en el horno Nichols se muestran en la tabla 3.15:

**Tabla 3.15.** Rendimiento másico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica con hierro

RESINA	PESO	Rendimiento (P/P) CARBONIZACIÓN
Fenol Formol con vanadio	g	%
Incial	2 999,54	36,30
Carbonizada	1 088,60	% Rendimiento (P/P) ACTIVACION (2 horas)
Activada	270,00	24,80

La activación dio como un resultado un material cuyo índice de yodo se presenta en la tabla 3.16:

**Tabla 3.16.** Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica con vanadio

<b>Muestra</b>	<b>Índice de Yodo</b> mg I <sub>2</sub> / g Carbón Activado
Carbón Activado a partir de Resina Fenol - Formaldehído con hierro <b>ACTIVACIÓN</b> T = 1 223 K t = 2 horas	430

#### 3.1.5.4 Resina fenol formaldehído con níquel

Los rendimientos máxicos obtenidos en la carbonización y activación llevadas a cabo en el horno Nichols se muestran en la tabla 3.17:

**Tabla 3.17.** Rendimiento máxico de la carbonización y activación del carbón activado procedente de resina fenólica con níquel

<b>RESINA</b>	<b>PESO</b>		<b>Rendimiento (P/P) CARBONIZACIÓN</b>	
Fenol Formol con vanadio	g		%	
Inicial	5 000,00		34,64	
Carbonizada	1 732,00		<b>Rendimiento (P/P) ACTIVACION</b>	
Activada	1 hora	2 horas	1 hora	2 horas
	843,20	866,00		
	352,3	64,7	41,78	7,47

Se realizaron dos ensayos de activación debido a que se presentó una acelerada pérdida de masa entre la 1 y 2 horas de tiempo de activación, así mismo se recolectaron muestras a distintos tiempos para realizar análisis de índice de yodo.

Se perdió una pequeña cantidad de muestra y por eso en la primera hora se activó solo 843,20 g y no los 866,00 g originales.

Se realizó la activación de estos materiales y se obtuvieron diferentes índices de yodo en función del tiempo de este proceso, los cuales se presentan en la tabla 3.18:

**Tabla 3.18.** Índice de yodo del carbón activado procedente de resina fenólica con níquel

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo Activación min</b>	<b>Índice de Yodo mg I<sub>2</sub> / g Carbón Activado</b>
Carbón Activado a partir de Resina Fenol - Formaldehído con níquel ACTIVACIÓN	30	< 233
	45	< 233
	90	247
T = 1223 K	120	277

Las condiciones de operación que se manejaron no son condiciones de laboratorio, debido a se trabajó en un horno piloto, lo cual complica la repetibilidad exacta de las condiciones de operación de los ensayos de carbonización y activación de las muestras de resinas fenólicas con las diferentes cargas de metales, sin embargo se realizó una comparación de rendimiento másico en cada proceso y los índices de yodo logrados, los cuales se presentan en la tabla 3.19:



**Tabla 3.19.** Comparación del rendimiento másico e Índice de yodo de los carbones activados procedentes de resina fenólica con varios metales cargados

Tipo de carbón activado	Rendimiento másico Carbonización	Rendimiento másico Activación	Rendimiento másico Total	Índice de yodo
	%	%	%	mg I <sub>2</sub> /g C.A.
Carbón activado de resina fenol formaldehído con sodio	41,60	18,25	7,59	445
Carbón activado de resina fenol formaldehído con vanadio	36,20	22,99	8,32	410
Carbón activado de resina fenol formaldehído con hierro	36,30	24,80	9,00	430
Carbón activado de resina fenol formaldehído con níquel	34,64	1 h: 41,78	1 h: 14,47	277
		2 h: 7,47	2 h: 2,58	

Los rendimientos másicos de la etapa de carbonización de las muestras de resinas fenólicas con sodio, hierro, vanadio y níquel presentaron valores similares cuyo promedio se encontró en 37,18% mientras que los rendimientos de la etapa de activación presentaron valores similares en las resinas con sodio, hierro y vanadio cuyo promedio obtuvo un valor de 22,01%. La activación de la resina con presencia níquel presentó un valor menor.

El rendimiento promedio másico total del proceso que incluye carbonización y activación sin tomar en cuenta a la resina con níquel tuvo un valor promedio de 8,30%, trabajando con los tiempos de carbonización (1 h) entre 723 y 773 K y activación (2 h) a 1 223 K, obteniéndose índices de yodo similares en los carbones activados procedentes de las resinas con sodio, hierro y vanadio que en promedio presentaron 428,33 mg I<sub>2</sub>/g C.

De acuerdo con Zhao (2009), a mayor tiempo de ativación se produjo mayor pérdida de masa del carbón a partir de una espuma fenólica, alcanzando un

máximo índice de yodo a un tiempo dado, posterior al cual se produjo un decrecimiento del índice, de tal forma que con un rendimiento total ligeramente menor al 30% se logró un índice cercano a 1 000 mg I<sub>2</sub>/g C a 873 K, el cual es mucho mayor comparado con el índice de yodo promedio obtenido a partir de las muestras de resinas de fenólicas con diferentes cargas metálicas, acotando que en esa experimentación se trabajó con una temperatura menor de activación de 873 K por lo tanto se produjo una menor pérdida de masa (p. 122).

De acuerdo con Foster (1992), al trabajar con una novolaca carbonizada y luego activada con una temperatura de 1173 K, se obtuvo mayor pérdida de masa y mayor área superficial conforme transcurrió mayor tiempo de activación y se registró que para un rendimiento del 90% se logró 578 mg I<sub>2</sub>/g C, mientras que para 49% se registró 1691 mg I<sub>2</sub>/g C, lo cual sigue la misma tendencia de que mayor pérdida de masa implica mayor superficie, acotando que la temperatura de activación (1223 K) con la que se trabajó en el presente trabajo en todas las resinas fenólicas con diferentes cargas metálicas fue mayor (p. 338).

De acuerdo con Nakagawa (2007), igualmente conforme se incrementó el tiempo de activación se generó menor rendimiento y mayor superficie en el rango de rendimientos trabajado, obteniéndose para la novolaca con relación formol/fenol (0,8:1) a una temperatura de activación de 1 123 K con un rendimiento del 72% una superficie de 700 m<sup>2</sup>/g C y con un rendimiento de 18% una superficie de 2130 m<sup>2</sup>/g C, lo cual es nuevamente superior a la superficie de los carbones en base a las resinas fenólicas obtenidos de acuerdo con el índice promedio de yodo (428,33 mg I<sub>2</sub>/g C), acotando que fue registrado con un rendimiento másico menor (8,30%), por lo cual posiblemente se trabajó con una temperatura y un tiempo de activación excesivos que posiblemente cruzaron el rendimiento al cual se obtiene el máximo de índice de yodo (p. 1334).

En la tabla 3.20 se registrarán las diferentes cargas metálicas alcanzadas durante el proceso de obtención del carbón activado en base a las resinas fenólicas y a continuación se analiza estos resultados y la influencia de los rendimientos másicos de carbonización y activación obtenidos:

**Tabla 3.20.** Comparación de la carga metálica calculada de los carbones activados obtenidas procedentes de resina fenólica con varios metales cargados y los ensayos de absorción atómicos

<b>Tipo de carbón activado</b>	<b>Rendimiento máximo total %</b>	<b>Carga del metal calculada %</b>		<b>Carga del metal Absorción atómica %</b>	
<b>Carbón activado de resina fenol formaldehido con sodio</b>	7,59	Na 17,45		Na 20,83	
<b>Carbón activado de resina fenol formaldehido con vanadio</b>	8,32	Na 22,99	V 8,32	Na 21,87	V 0,49
<b>Carbón activado de resina fenol formaldehido con hierro</b>	9,00	Na 24,8	Fe 9,00	Na 40,19	Fe 0,84
<b>Carbón activado de resina fenol formaldehido con níquel</b>	2,58	Na -	Ni -	Na -	Ni 1,30

La inclusión de las cargas de metales a partir de compuestos orgánicos, no tuvieron mayor influencia en el rendimiento de la carbonización y una ligera disminución en la fracción de microporo como lo señala Yang (2002), en donde se trabajó con una concentración de hierro a partir de ferroceno en una resina fenólica (Fe = 0,6% en base al peso de la resina). La inclusión de metales como vanadio, hierro, níquel y otros metales trabajando con un pitch de petróleo, para la obtención de fibras de carbón activado de acuerdo con Hong (2002) no registró influencia en la microporosidad, ni en la superficie específica alcanzada (p.149). Ambas referencias concuerdan, con los resultados obtenidos en la presente investigación, donde se registró que la presencia de los metales de vanadio, hierro, níquel y sodio no presentaron diferencia apreciable en el rendimiento

másico durante de la carbonización en las concentraciones de metales trabajas (Fe=0,84%, V=0,49 %, Ni= 1,30%, Na=20,83%).

No se presentó diferencia en el rendimiento de activación entre los carbones activados procedentes de las resinas que contenían, hierro, vanadio y sodio, pero si se registró una gran pérdida de masa con el material que incluía níquel (1,30%), lo cual es coincidente con Hong (2002) en donde el carbón que contenía níquel fue el que presentó mayor fracción de mesoporo, el cual fue alrededor del 52% y mucho mayor a los alcanzados con hierro (10%), con vanadio (2%) y el material sin metal (1%). Además se registró que conforme se incrementaba el contenido de níquel en un rango entre 0,02% y 1,00% se obtenía mayor mesoporosidad (93% para Ni=1,00%), con lo cual posiblemente en la presente investigación el níquel presente con una cantidad de 1,30% pudo haber catalizado la activación, formando mayor cantidad de mesoporos y al haber mantenido una alta temperatura (1223 K) y el tiempo de 2 horas se produjo una catálisis mayor entre el carbón y el vapor de agua y se perdió mayor cantidad de masa.

La cantidad de metal introducida a la resina fue calculada de acuerdo con la metodología explicada en la sección 2.3.2.3, de tal forma que se debería haber alcanzado una carga definida luego de la pérdida de masa en las etapas de carbonización y activación. En la tabla 3.20 se incluyen los valores calculados de los diferentes metales y los reales obtenidos y se puede observar que los calculados son mayores a los reales en los metales hierro, vanadio y níquel.

Los materiales finalmente obtenidos fueron extraídos del horno y se pudo observar que en su estructura parecían presentarse ciertas aglomeraciones, de color rojizo para el hierro, blanco amarillento para el vanadio y verde para el níquel, lo cual podría deberse a que no hubo una adecuada homogenización de los compuestos organometálicos en las resinas, aun cuando se utilizó agitación o bien podrían los tiempos y temperatura de activación haber sido excesivos, de tal forma que los metales catalizaron la reacción entre el carbón y el vapor de agua, se produjo la migración del metal y continuó sucediendo hasta que se dio demasiada pérdida de masa y se presentaron las aglomeraciones.

Se realizaron ensayos para incluir metales dentro de la estructura de carbones activados, la distribución de la carga es importante de acuerdo con Macías (2006) en donde una mejor distribución logra mejores tratamientos de gases contaminantes, sin embargo la introducción vía agitación además de poder presentar que la carga metálica sea muy superficial, no tiene influencia en la microporosidad y mesoporosidad de un carbón ya formado, solamente en la disminución de su área específica e incluso en la incrustación y taponamiento de poros (p. 681). En cambio la introducción de metales en precursores de carbonización permite no solo introducir el metal sino influenciar en la activación y en el incremento de mesoporos.

### 3.1.6 RENDIMIENTO MÁSSICO E ÍNDICE DE YODO DEL CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO DE PALMISTE

En la tabla 3.21 se detallan los índices de yodo obtenidos durante los ensayos de activación de carbón de cuesco de palmiste de acuerdo con la metodología explicada en la sección 2.3.3:

**Tabla 3.21.** Variación del índice de yodo respecto al tiempo en los ensayos de obtención de carbón activado en base de cuesco de palma y activación con vapor.

ENSAYO 1	
Tiempo Activación (h)	Índice de yodo (mg I <sub>2</sub> /g C.A.)
6	484
8	643
ENSAYO 2	
Tiempo Activación (h)	Índice de yodo (mg I <sub>2</sub> /g C.A.)
7	780
ENSAYO 3	
Tiempo Activación (h)	Índice de yodo (mg I <sub>2</sub> /g C.A.)
14,7	1 155

Se registraron 3 ensayos activación de carbón activado de cuesco de palma, lográndose 2 muestras en el primero y se obtuvieron índices menores a 650 mg I<sub>2</sub>/g C. En el segundo ensayo partiendo del carbón activado original se logró 780 mg I<sub>2</sub>/g C, se tuvo una caída de temperatura del horno causada por la extracción de una muestra, por lo cual se lo detuvo y se guardó el material obtenido. El tercer ensayo duró varios días hasta que se alcanzó una temperatura de 1 273 K y posterior a 7,7 horas partiendo del material del segundo ensayo se logró un índice de yodo de 1 155 mg I<sub>2</sub>/g C.A.

De acuerdo con los datos de la tabla 3.12 se puede observar que a mayor tiempo de activación se logró una mayor índice de yodo, sin embargo se registró un rendimiento másico de 28%, al pesarse en el último ensayo 1,4 Kg de los 5,0 Kg originalmente introducidos.

Se presenta a continuación como referencia en la tabla 3.22 las propiedades del carbón activado en base a cuesco de palma con activación física con H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> con dos índices de yodo suministradas por el Departamento de Metalurgia Extractiva:

**Tabla 3.22.** Propiedades del carbón activado en base a cuesco de palma con distinto índice de yodo

PROPIEDAD	VALOR	VALOR
d80 (mm)	2	2
Rango de tamalo (mm)	2,3 – 1,6	2,3 – 1,6
Indice de yodo (mg I <sub>2</sub> /g)	689	893
Indice de azul de metileno (g Az.Met/g)	0,8	0,9
Indice de decoloración azúcar (UBR)	90 804	89 210
Indice de butano (%)	5,0	5,7
Indice de tetracloruro de carbono	11,1	11,8
Superficie específica BET (m <sup>2</sup> /g)	624	879
Volumen de microporos (mL/g)	0,27	0,38
Radio de poro (nm)	1,5	1,7
Grupos Acidos (meq/g)	0,05	0,05
Grupos Básicos (meq/g)	0,21	0,21
CEC (meq/g)	0,1	0,1

**Tabla 3.22.** Propiedades del carbón activado en base a cuesco de palma con distinto índice de yodo (continuación...)

<b>PROPIEDAD</b>	<b>VALOR</b>	<b>VALOR</b>
Lactonas (meq/g)	0,02	0,02
Fenólicos (meq/g)	0,70	0,70
Carboxílicos (meq/g)	0,05	0,05
Acidos (meq/g)	0,05	0,05
Básicos (meq/g)	0,16	0,18
Total (meq/g)	0,95	0,97
Análisis FTIR	Grupo OH quinona, carboxilato fenol	Grupo OH quinona, carboxilato fenol

Se puede observar que conforme se incrementa el índice de yodo, se incrementa el área superficial y el volumen de microporos existente, además se puede ver que se incrementa la cantidad de grupos básicos en el carbón.

### **3.2 ESTABILIDAD DE LA CONCENTRACIÓN DE NO<sub>x</sub> Y SO<sub>2</sub> INICIAL ANTES DE REMOCIÓN Y CONDICIONES DE OPERACION**

El fabricante AGA comercializador de gases en el Ecuador y a nivel mundial tuvo varias complicaciones a la hora de fabricar la mezcla de gases solicitada, debido a problemas de estabilidad, aduciendo que no lograban mantener la misma concentración de los gases conforme transcurría el tiempo a la salida de las bombonas. Tardaron mucho tiempo en tener una mezcla que la consideraron más o menos estable y la importaron hacia el Ecuador, lo cual sumado a problemas logísticos de aduana, asistencia e instalaciones requeridas, limitaron la entrega a 2 bombonas de gases, lo cual a su vez limitó la cantidad de ensayos de remoción que se pudieron realizar.

La inestabilidad mencionada por AGA, implicó que se lleven a cabo análisis de gases periódicos de las concentraciones de los gases a la salida de las bombonas

y se registraron las variaciones de las concentraciones durante el período en el cual se llevaron a cabo los ensayos de remoción.

Se evidenció que posterior a abrir la válvula de salida de las bombonas, la concentración de los gases empezó a incrementarse conforme pasaba el tiempo, por lo cual se decidió contar con un tiempo de estabilización en cada uno de los ensayos a llevarse a cabo.

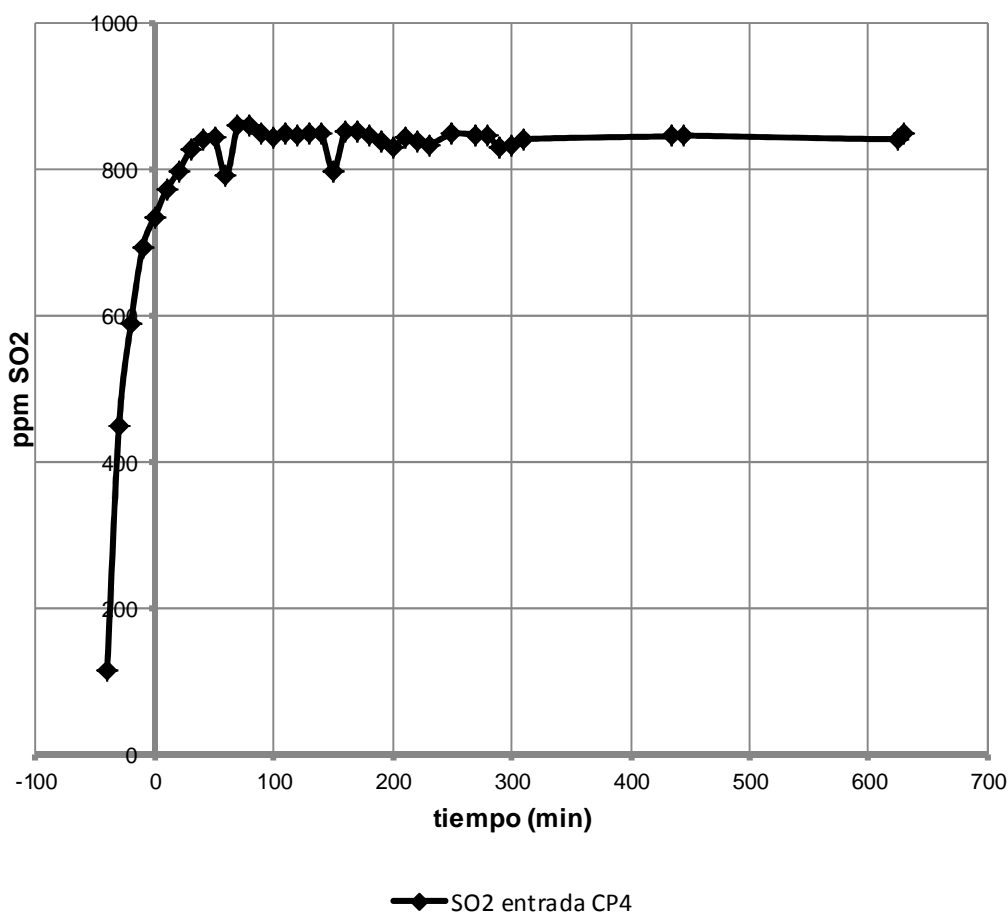
Dada la limitada cantidad de gas de chimenea que se tuvo para realizar los ensayos de remoción, se priorizaron los ensayos empezando por los materiales de referencia (pellets de calcio, carbón norit y carbón activado en base a cuesco de palmiste) y luego por los de mayor interés que en orden de mayor a menor fueron el carbón activado obtenido en base a la resina con carga de sodio, vanadio, níquel y hierro. Sin embargo la cantidad de gas fue insuficiente para probar el último material.

### **3.2.1 ESTABILIDAD EN LA CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub>**

A través de los múltiples ensayos realizados se pudo establecer que la concentración de SO<sub>2</sub> efectivamente varió con el tiempo. Conforme salió gas de la bombona suministrada por AGA, la concentración de SO<sub>2</sub> empezó a crecer desde un valor inicial hasta un tiempo en el cual pareció estabilizarse, eso se pudo confirmar en la mayoría de los ensayos realizados.

En la figura 3.1 se puede observar como la concentración de SO<sub>2</sub> se va estabilizando y creciendo conforme transcurre el tiempo de ensayo:

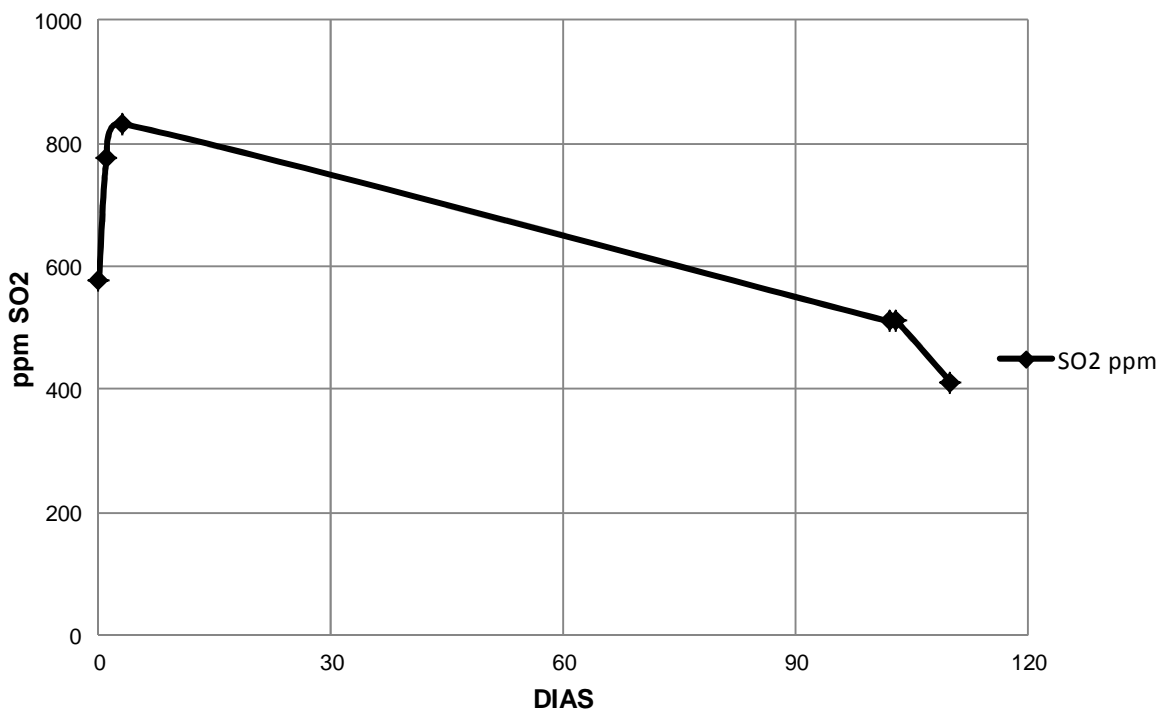




**Figura 3.1.** Variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  durante el tiempo de pruebas tomado del ensayo CP4

Los datos registrados en la figura corresponden al ensayo CP4 de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.4.3.4 en el cual es evidente que existen datos antes del tiempo igual 0 en la escala del eje de las abscisas, debido a que se requirió un tiempo de estabilización del  $\text{SO}_2$  antes de llevarse a cabo los ensayos de remoción y su registro de datos. En la mayoría de ensayos realizados se pudo observar que se requirieron unos 30 minutos para que el  $\text{SO}_2$  fuese más o menos estable y presentara las concentraciones máximas existentes dentro de la bombona. El tiempo de estabilización hasta llegar a las concentraciones máximas fue relativamente corto en relación al tiempo de duraron los ensayos.

A continuación se presenta en la figura 3.2 la variación de la concentración máxima de  $\text{SO}_2$  correspondiente a la primera bombona conforme transcurrió el tiempo en períodos más largos:



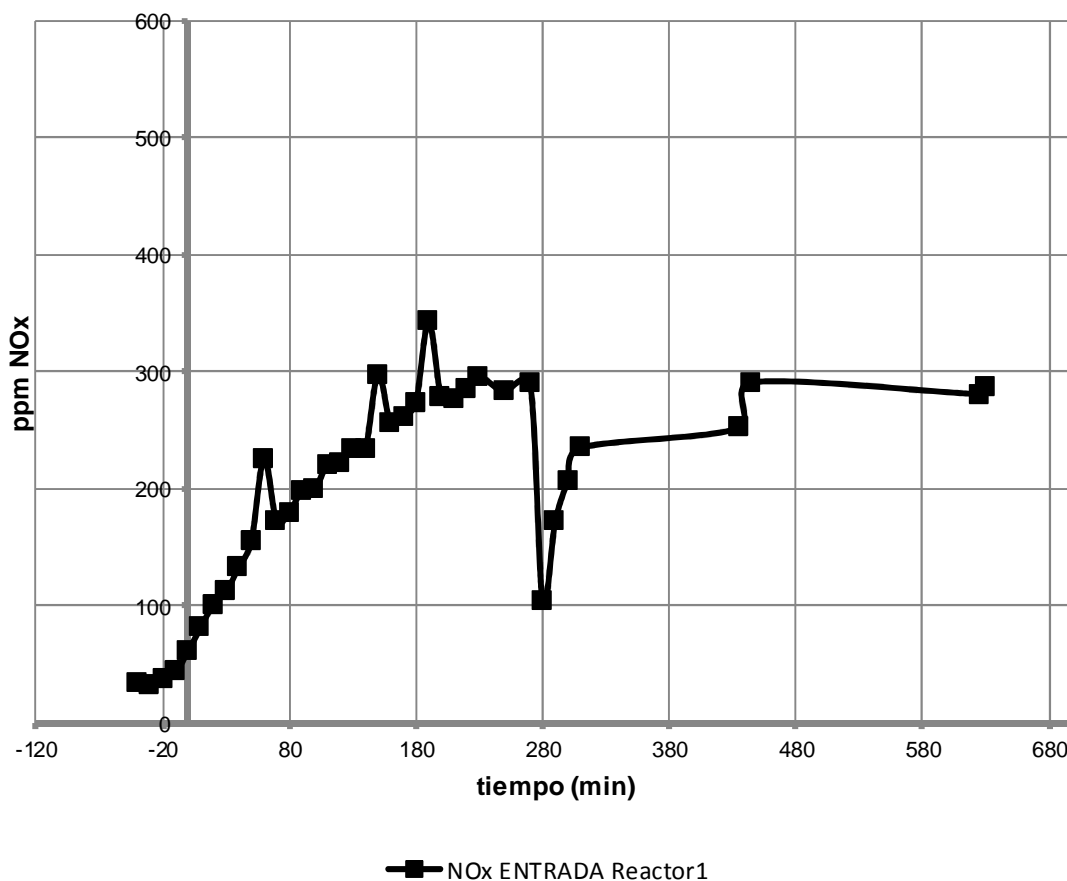
**Figura 3.2.** Variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  durante el tiempo

La disminución de la concentración durante transcurrir los días de ensayo obligó a que se monitoree las concentraciones máximas de  $\text{SO}_2$  durante todos los ensayos.

### 3.2.2 ESTABILIDAD EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NO}_x$

La concentración de  $\text{NO}_x$  presentó un comportamiento mucho más inestable que el  $\text{SO}_2$ , requiriéndose mucho mayor tiempo para llegar a tener datos estables y constantes y cercanos a la concentración máxima de este gas durante los ensayos.

A continuación se presenta la figura 3.3 el cual correspondiente a los datos registrados en el ensayo DENOSO 1 de acuerdo con la metodología 2.4.3.5 en donde se aprecia la variación de la concentración de  $\text{NO}_x$  conforme transcurre el tiempo a la entrada del primer reactor en los ensayos de remoción:



**Figura 3.3.** Variación de la concentración de  $\text{NO}_x$  durante el tiempo tomado en el ensayo DENOSO 1

En la figura se aprecia que existe poca estabilidad en la concentración inicial de  $\text{NO}_x$ , registrándose un continuo aumento conforme pasa el tiempo. Los tiempos de estabilización requeridos fueron altos y durante los ensayos se considera que no se alcanzó una concentración máxima, debido a que los tiempos de los ensayos fueron demasiado cortos en comparación al de estabilización. Sin embargo en cada ensayo se midió la concentración de  $\text{NO}_x$  y se registraron

constantes variaciones y no se pudo apreciar agotamientos conforme transcurrieron los días.

Los ensayos de remoción requirieron además de la construcción de un intercambiador de calor, el cual en primera instancia constaba de un serpentín por el cual pasaba el flujo de gases, el mismo que recibía calor proveniente de resistencias eléctricas.

El sistema no dio resultado en función de que el flujo de gases era demasiado pequeño y no tenía mayor contacto con las paredes del serpentín. Aun cuando se incrementó la longitud del serpentín y se disminuyó el diámetro solamente se tuvieron leves incrementos de temperatura en los gases, aproximadamente de 283 K lo cual fue insuficiente para realizar los ensayos.

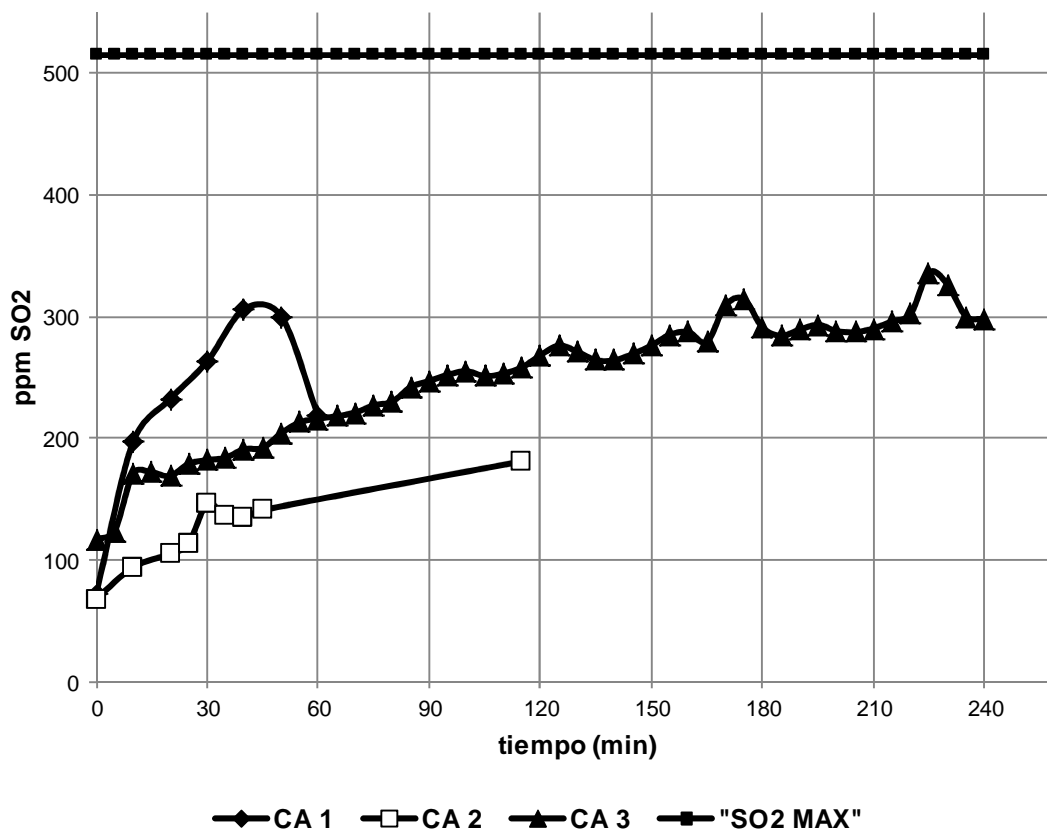
Para incrementar la superficie de contacto se utilizaron pequeñas esferas cerámicas las cuales fueron introducidas en el serpentín.

Se incrementó el contacto con el gas de entrada y se pudo alcanzar el rango de temperaturas requerido para los ensayos el cual osciló entre 373 y 473 K, sin embargo el sistema de precalentamiento tuvo poca eficiencia en el intercambio alcanzándose temperaturas de hasta 973 K en el material cerámico de las resistencias de calor.

### **3.3 ENSAYOS CON PELLETS DE ÓXIDO DE CALCIO**

A continuación se registran los resultados obtenidos en cuanto a la influencia de la cantidad de calcio en la remoción de  $\text{SO}_2$  en la figura 3.4 y su influencia en la remoción de  $\text{NO}_x$  en la figura 3.6 de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.4.4 y se hace un análisis posterior para cada caso.

### 3.3.1 INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CALCIO EN LA CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub>

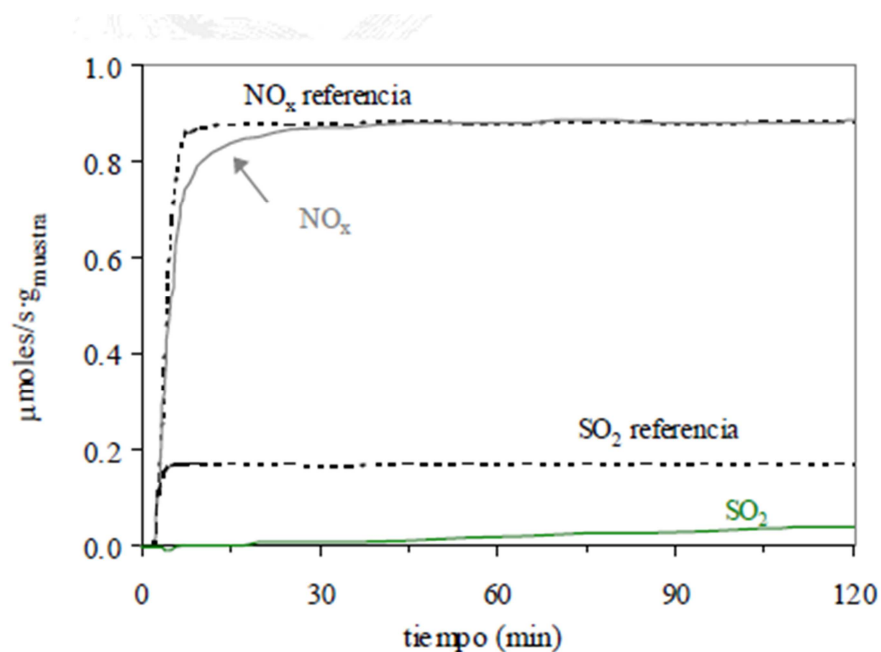


**Figura 3.4.** Variación de la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos con pellets de calcio CA1 (Masa = 19 g), CA2 (Masa = 50 g), CA 3 (Masa = 50 g) a 723 K

- Se puede observar que a una temperatura de 723 K, todos los ensayos que utilizan óxido de calcio presentaron remoción de SO<sub>2</sub> y registraron una concentración de salida del reactor menor que la concentración máxima promedio de SO<sub>2</sub>. Se trabajó en esta temperatura dadas las referencias bibliográficas presentadas por Bueno, 2008 y que muestra buenos resultados, ratificándose que existe remoción (p. 163).
- Se puede observar en la gráfica que el ensayo CA1 presenta una mayor pendiente, es decir una mayor saturación del material y un crecimiento más acelerado de la concentración de SO<sub>2</sub>, acotando que CA1 presentó menor cantidad de óxido de calcio contenido en el reactor (19 g) en comparación a la masa existente en los ensayos CA2 (50 g) y CA3 (50 g),

con lo cual una mayor masa de óxido de calcio implicará una mayor retención de  $\text{SO}_2$ .

- Se puede observar en la gráfica que el ensayo CA3 se tiene una tendencia de crecimiento de la concentración de  $\text{SO}_2$  en el tiempo con una leve pendiente, lo cual implica una no saturación del material a la finalización del tiempo de ensayo.
- Durante los 3 ensayos se puede observar que existe  $\text{SO}_2$  en la salida del reactor, si bien se determinó una remoción que aproximadamente sería de un 50% de la carga máxima de  $\text{SO}_2$  presentada durante el ensayo, aun existe una cantidad considerable de este gas que puede afectar tratamientos posteriores de  $\text{NO}_x$ , dado que existiría envenenamiento de los catalizadores a utilizarse.
- Se tiene como referencia bibliográfica los resultados de la investigación de Bueno (2002), en la cual se presenta un tratamiento previo de una corriente gaseosa que contiene 2000 ppm de  $\text{NO}$ , 400 ppm de  $\text{SO}_2$ , 5% de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  con un flujo de 620 mL/min a 723 K y cuyos resultados se presentan en la figura 3.5 (p. 279).



**Figura 3.5.** Remoción de  $\text{SO}_2$  con pellets de calcio a 723 K (Bueno, 2002, p. 279)

En la figura se puede observar que existe una reducción la cual llegó aproximadamente a un 75%.

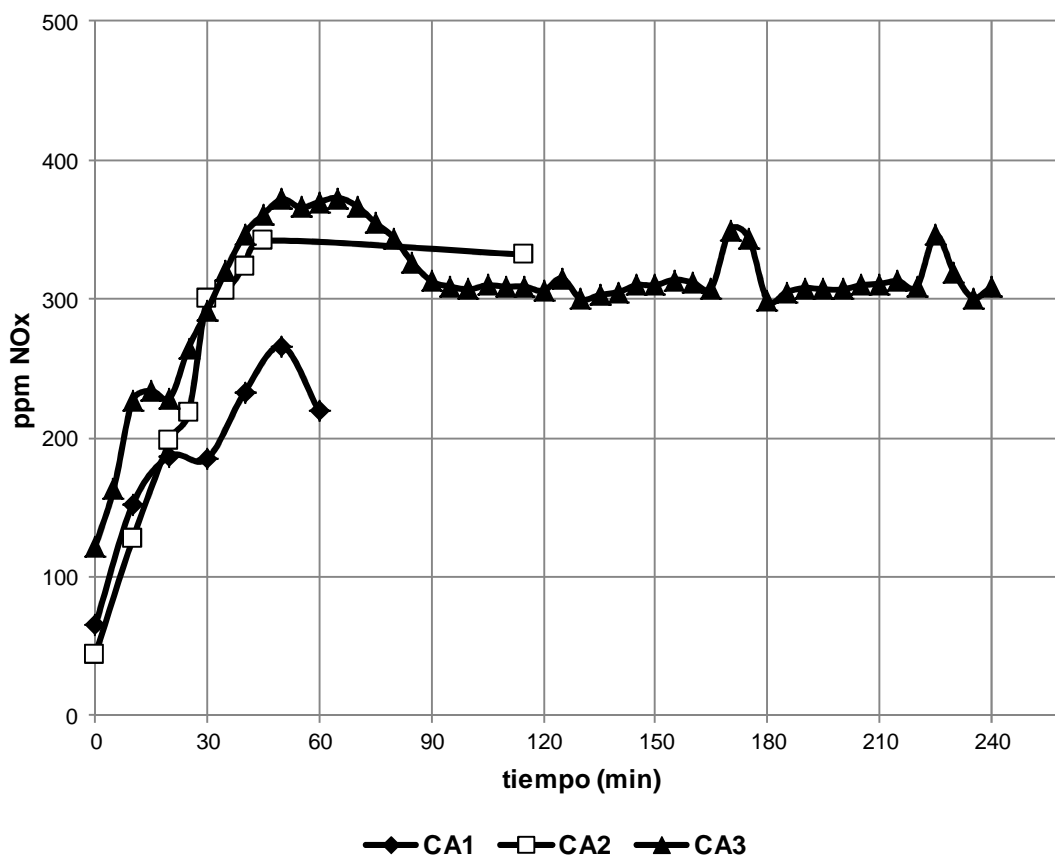
Si bien en la presente investigación se presenta una tendencia muy parecida, la remoción es menor lo cual puede deberse a diferencias en condiciones operativas tales como un mayor flujo inicial (1 000 mL/min) que entró al reactor a una temperatura promedio de 426 K y mayor masa de óxido de calcio.

Es posible que los pellets no hubiesen tenido la misma distribución de temperatura y se presentó un perfil en el lecho catalizador, por lo tanto pudieron existir zonas que presentaron una temperatura inferior a 723 K que ocasionaría menor eficiencia de remoción.

El reactor utilizado en Bueno (2002) mide 2,3 cm de diámetro y la entrada de gases al reactor es del mismo tamaño, mientras que en la presente investigación la línea de los gases presentan un diámetro mucho menor que el diámetro del reactor (p. 278).

El área de contacto entre el gas y el lecho inicialmente fue menor en la presente investigación, por ende debió existir masa de óxido de calcio que no reaccionó con el  $\text{SO}_2$ , lo cual disminuiría la eficiencia de remoción.

### 3.3.2 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE CALCIO EN LA CONCENTRACIÓN DE NO<sub>x</sub>



**Figura 3.6.** Variación de la concentración de NO<sub>x</sub> durante los ensayos CA1 (Masa= 19 g), CA2 (Masa = 50 g), CA 3 (Masa = 50 g) a 723 K

- Se puede observar que en los 3 ensayos presentados existe una pendiente siempre creciente y acelerada de la presencia de NO<sub>x</sub> y finalmente se estabiliza alrededor de los 40 minutos de ensayo. No existieron señales evidentes que muestren que existe remoción de NO<sub>x</sub>, dado incluso la variación que tiene la concentración de entrada al reactor en el tiempo, no se puede determinar si existió algún tipo de adsorción química y formación de nitratos de calcio, pero si se puede determinar que no existió una buena remoción de NO<sub>x</sub> en ningún de los casos, por lo tanto los pellets de calcio no son un material adecuado para su remoción.



- Se puede observar que los resultados son similares a los de Bueno (2002) en donde de igual manera no se registró remoción de  $\text{NO}_x$  con los pellets de calcio.

### 3.4 ENSAYOS CON CARBÓN NORIT

#### 3.4.1 CARACTERÍSTICAS DEL CARBÓN NORIT HYDRO DARCO 3000 8×30

En la tabla 3.23 se presentan las características del carbón activado Norit utilizado:

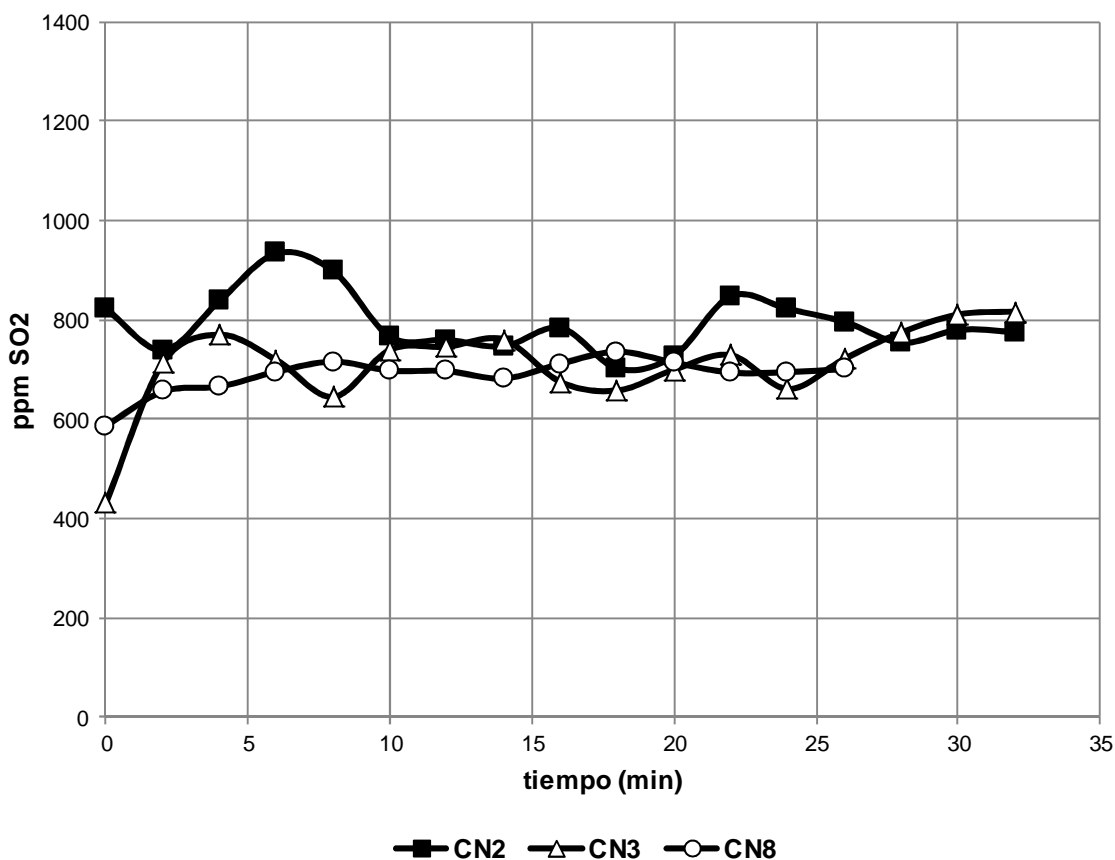
**Tabla 3.23.** Propiedades del carbón activado HYDRO DARCO 3000 8×30 (Norit, 2011)

PROPIEDAD	VALOR
Número Melaza	85 mínimo
Índice de yodo ( $\text{mg I}_2/\text{g}$ )	500 mínimo
pH	4,5

Este tipo de carbón activado está hecho en base a un carbón mineral lignítico el cual normalmente se utiliza para tratamiento de agua debido a que presenta alta mesoporosidad y macroporosidad. La fracción de microporos no es muy alta alcanzando una superficie específica de alrededor de  $650 \text{ m}^2/\text{g}$  (U.S. Department of The Army, 2001).

A continuación se registran los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología explicada en la sección 2.4.3.1, presentándose en la figura 3.7 la influencia del flujo en la concentración de  $\text{SO}_2$ , en la figura 3.8 la influencia del flujo en la concentración de  $\text{NO}_x$ , en la figura 3.9 la influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{SO}_2$  y en la figura 3.10 la influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{NO}_x$ , haciéndose un análisis posterior de cada figura en cada caso.

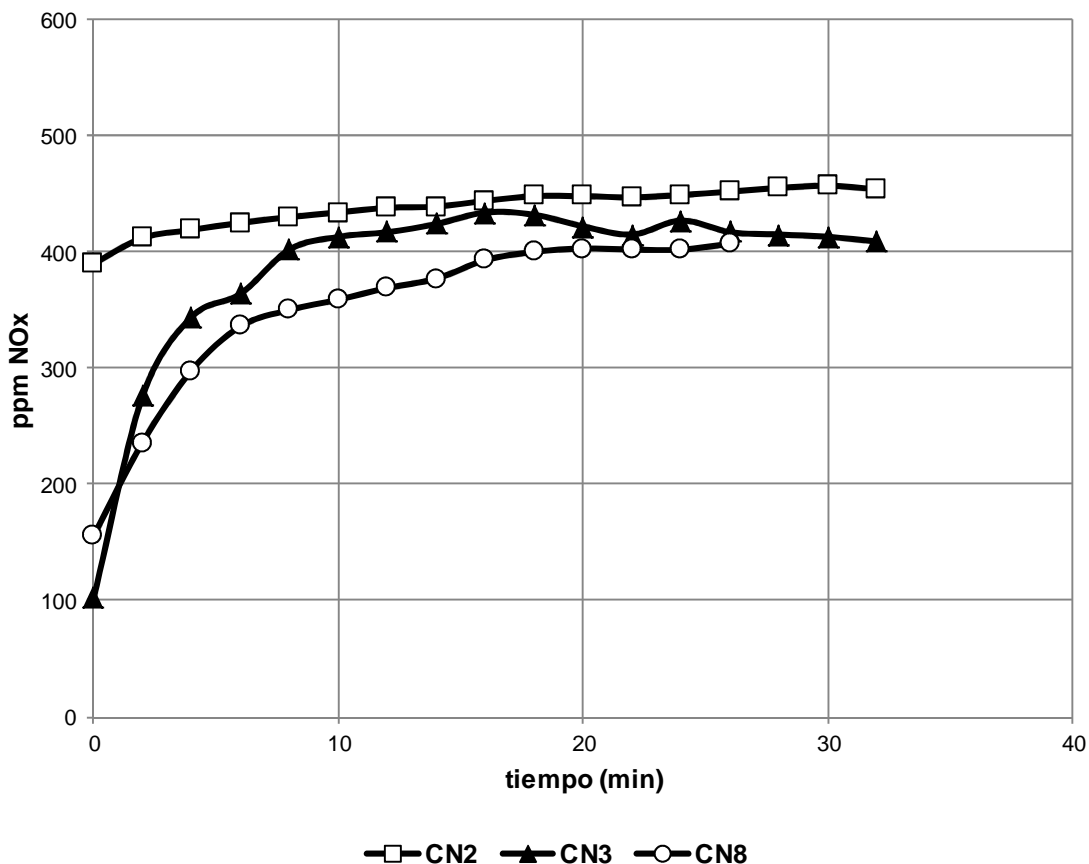
### 3.4.2 INFLUENCIA DEL FLUJO EN LA CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub>



**Figura 3.7.** Influencia del flujo de entrada en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos CN2 (Flujo= 1500 mL/min), CN3 (Flujo= 1100 mL/min), CN8 3 (Flujo= 1000 mL/min) a 473 K y 19 g de masa del soporte

- Se observa que los ensayos CN2, CN3 y CN8 llevados a cabo con distintos flujos presentan un comportamiento similar, las concentraciones de SO<sub>2</sub> rápidamente alcanzaron las concentraciones máximas de SO<sub>2</sub> a la entrada del reactor sin registrarse remoción.

### 3.4.3 INFLUENCIA DEL FLUJO EN LA CONCENTRACIÓN DE NO<sub>x</sub>

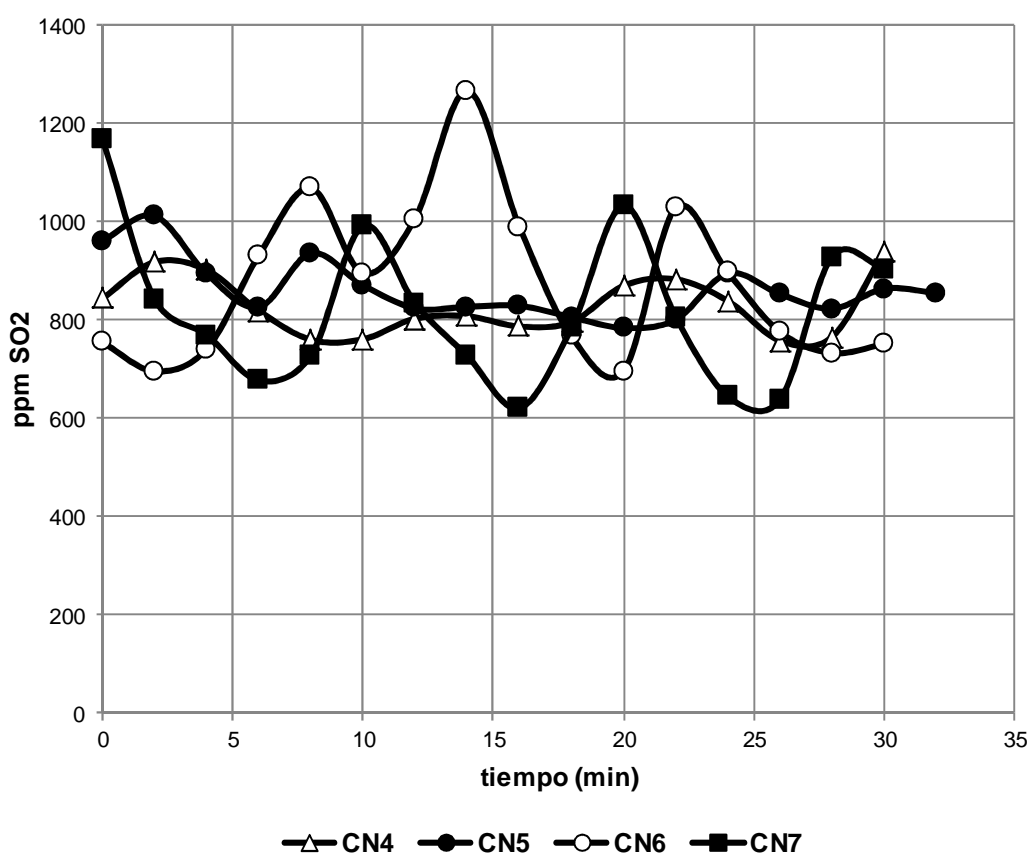


**Figura 3.8.** Influencia del flujo de entrada en la concentración de NO<sub>x</sub> durante los ensayos CN2 (Flujo= 1 500 mL/min), CN3 (Flujo= 1 100 mL/min), CN8 (Flujo= 1000 mL/min) a 473 K y 19 g de masa del soporte

- Se puede observar el comportamiento del NO<sub>x</sub> en los ensayos CN2, CN3 y CN8 llevados a cabo con distintos flujos, presentan un comportamiento bastante similar en cuanto a este gas. La curva tiene en los primeros minutos una pendiente acelerada que muestra que no existe una remoción de NO<sub>x</sub> que perdure en el tiempo. El crecimiento de la pendiente puede darse también debido al crecimiento en la concentración de NO<sub>x</sub> de entrada, la cual no fue estable, lo cual no implica que se de una pequeña adsorción en el material sino puede obedecer a la variabilidad de su concentración a la salida de la bombona.
- El carbón Norit no presentó remoción de NO<sub>x</sub>, no se determinó una influencia por el flujo y no se presentó una adsorción a la temperatura de

trabajo. De acuerdo con (Bueno, 2008, p. 27) existiría quimisorción a temperaturas inferiores a 473 K en carbones no catalizados e incluso a esta temperatura se empezaría una evolución de  $\text{CO}_2$  que también es favorable para la remoción, sin embargo en los ensayos llevados a cabo no se evidenció una reducción de la concentración de  $\text{NO}_x$ .

### 3.4.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{SO}_2$

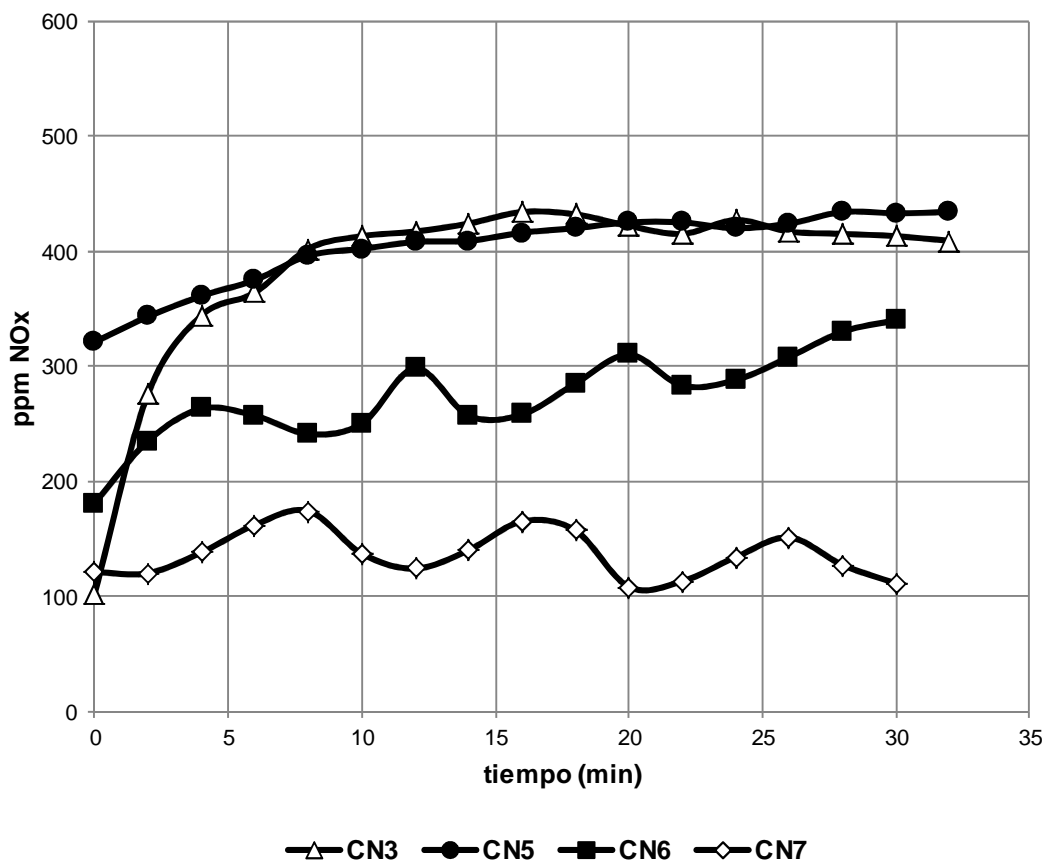


**Figura 3.9.** Influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{SO}_2$  durante los ensayos CN4 ( $T = 573 \text{ K}$ ), CN5 ( $T = 573 \text{ K}$ ), CN6 ( $T = 673 \text{ K}$ ), CN7 ( $T = 773 \text{ K}$ )

- Se observa que los ensayos CN4, CN5, CN6 y CN7 llevados a cabo en el rango de temperaturas estudiado (menor a 773 K), presentan un comportamiento similar bajo el cual la concentración de  $\text{SO}_2$  crece rápidamente y alcanza en pocos minutos las concentraciones máximas de  $\text{SO}_2$  a la entrada del reactor sin remoción, por lo tanto se evidencia que no

existió remoción de  $\text{SO}_2$  a través del carbón Norit y que la variación de entrada de flujo de gases en los ensayos no influyó tampoco.

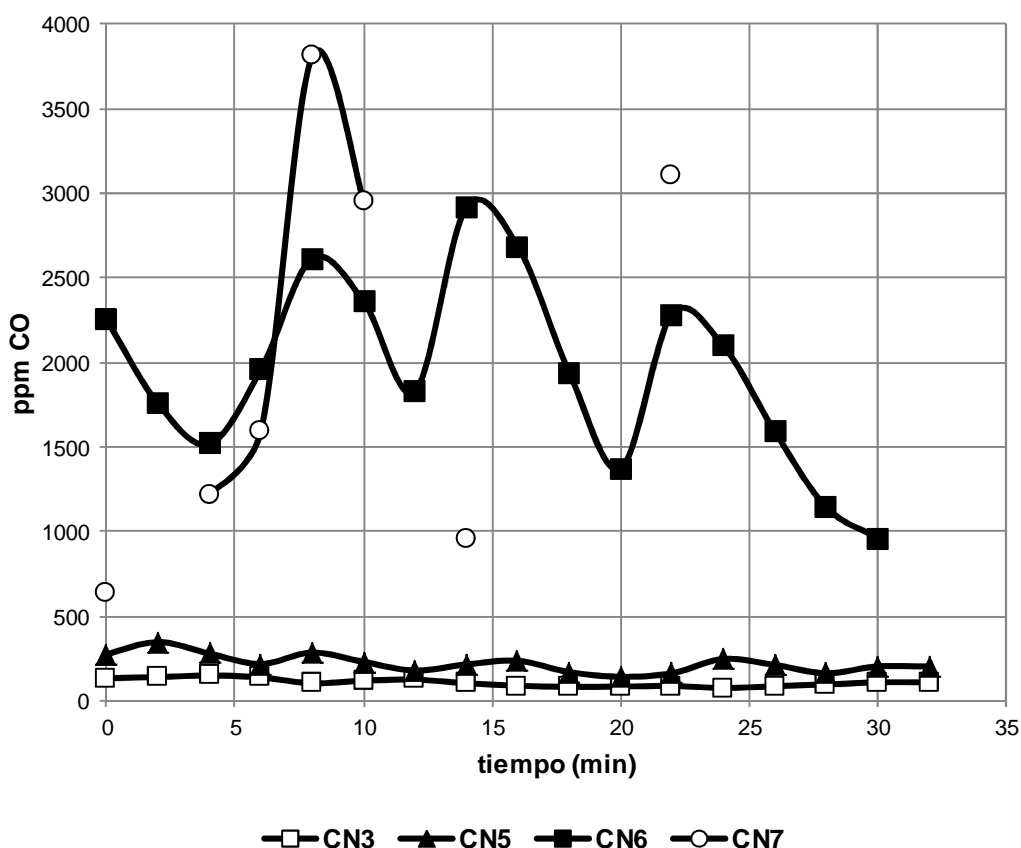
### 3.4.5 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NO}_x$



**Figura 3.10.** Influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{NO}_x$  durante los ensayos CN3 (T = 473 K), CN5 (T = 573 K), CN6 (T = 673 K), CN7 (T = 773 K)

- Se observa que los ensayos CN3 (473 K) y CN5 (573 K) presentan un comportamiento similar en el cual no se nota remoción de  $\text{NO}_x$ , mientras que los ensayos CN6 (673 K) y CN7 (773 K) presentan una disminución muy considerable en la concentración de  $\text{NO}_x$ , siendo mayor la registrada en CN7 que tiene la más alta temperatura de trabajo. De acuerdo con (Bueno, 2002, p. 27) se observa que la reacción de  $\text{NO}_x$  con carbón no catalizada se ve favorecida con la evolución de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , situación que

sucede en los ensayos que trabajan con 673 y 773 K. Para comprobar esta situación debe analizarse la evolución de los gases. A continuación se presenta la figura 3.11 en la cual se puede observar como varía la concentración de CO en el tiempo en los mismos ensayos:



**Figura 3.11.** Influencia de la temperatura en la concentración de CO durante los ensayos CN3 ( $T = 473$  K), CN5 ( $T = 573$  K), CN6 ( $T = 673$  K), CN7 ( $T = 773$  K)

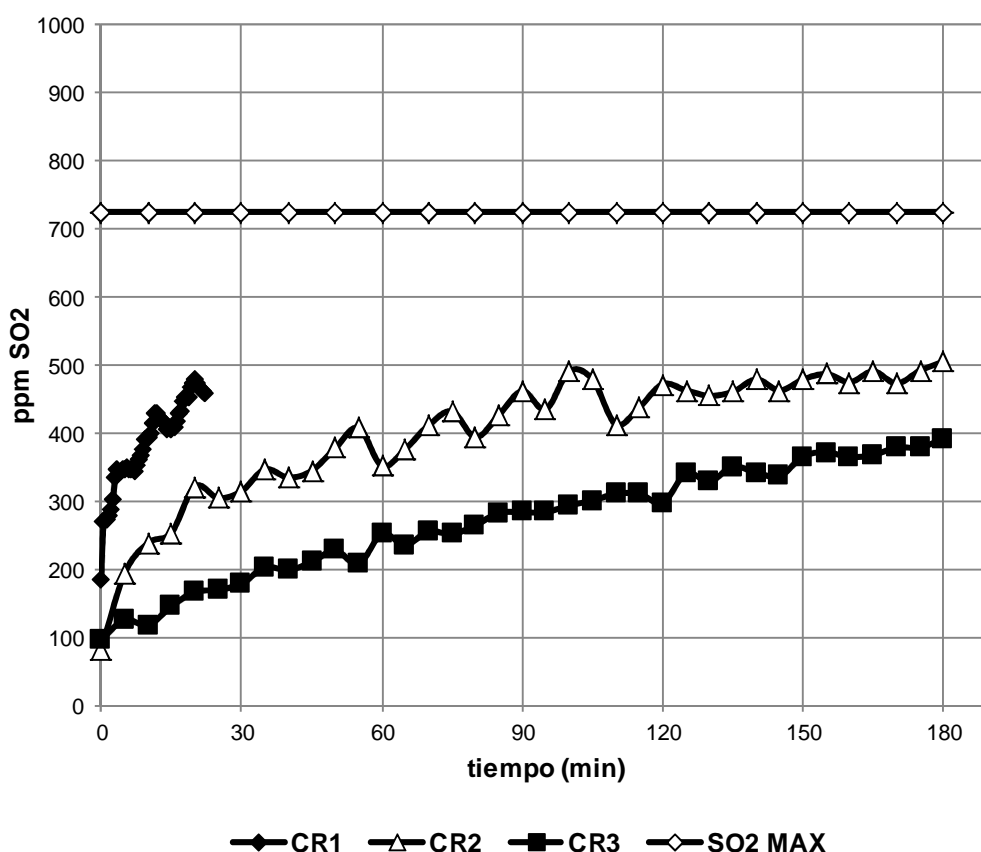
Se observa que los ensayos CN3 (473 K) y CN5 (573 K) presentan un comportamiento similar, con evoluciones de CO, las cuales se encuentran entre 100 y 300 ppm y los ensayos CN6 (673 K) y CN7 (773 K) presentan una evolución bastante alta de CO, registrándose picos de miles de ppm(s) y mayores en el ensayo CN7 de mayor temperatura. Se registró un comportamiento totalmente inverso referente a la concentración de CO con respecto a la concentración de  $\text{NO}_x$  conforme varía la temperatura. La

alta presencia de CO es negativa por la toxicidad y la pérdida excesiva de masa de carbón.

### 3.5 ENSAYOS CON CARBON CON SODIO

A continuación se registran los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología explicada en la sección 2.4.3.2, presentándose en la figura 3.12 la influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{SO}_2$ , en la figura 3.13 la influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{NO}_x$  y en la figura 3.14 la influencia de la temperatura en la generación de CO, haciéndose un análisis posterior de cada figura en cada caso.

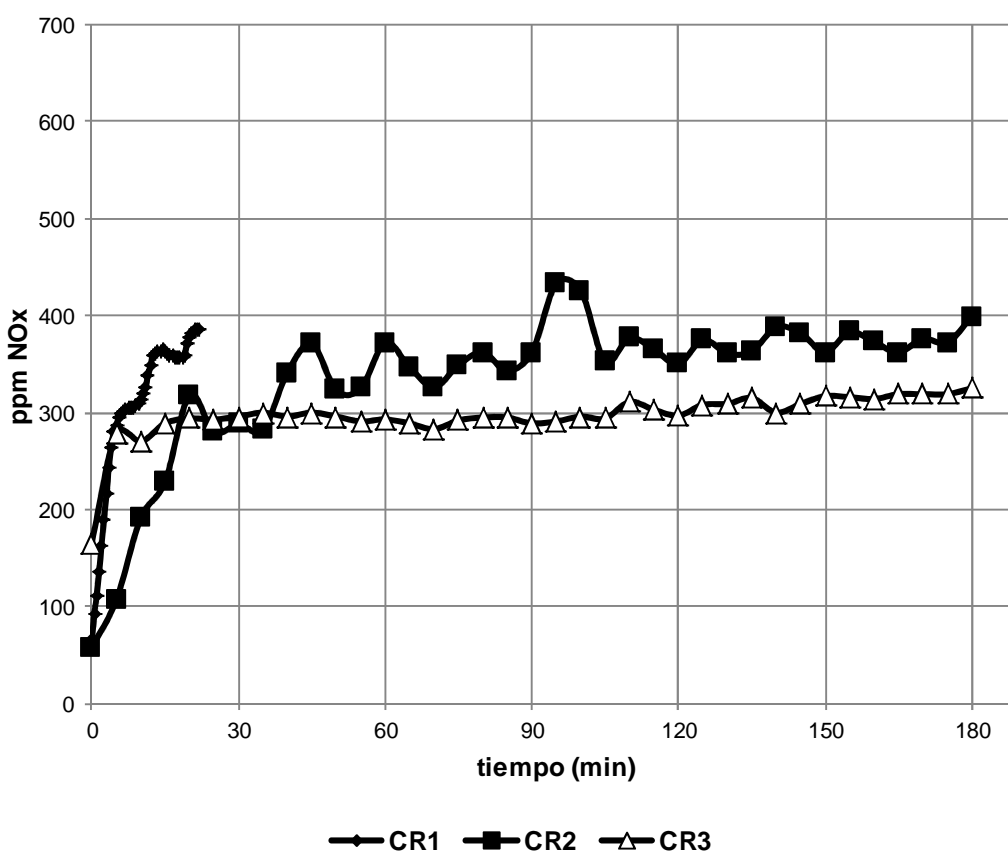
#### 3.5.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{SO}_2$



**Figura 3.12.** Influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{SO}_2$  durante los ensayos CR1 ( $T = 473 \text{ K}$ ), CR2 ( $T = 473 \text{ K}$ ), CR3 ( $T = 573 \text{ K}$ ), masa en ensayos 19 g

- Se observa que conforme se incrementa la temperatura en los ensayos CR1 (473 K), CR2 (473 K), CR3 (623 K) se presenta una menor pendiente en la concentración de  $\text{SO}_2$ , es decir se registra una concentración menor de  $\text{SO}_2$  en un mismo tiempo para una mayor temperatura. Efectivamente existió remoción de  $\text{SO}_2$  en todo el rango de temperaturas trabajados y no se llega a la concentración máxima de  $\text{SO}_2$  promedio. Se evidencia claramente la reacción del  $\text{SO}_2$  con el soporte.

### 3.5.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NO}_x$



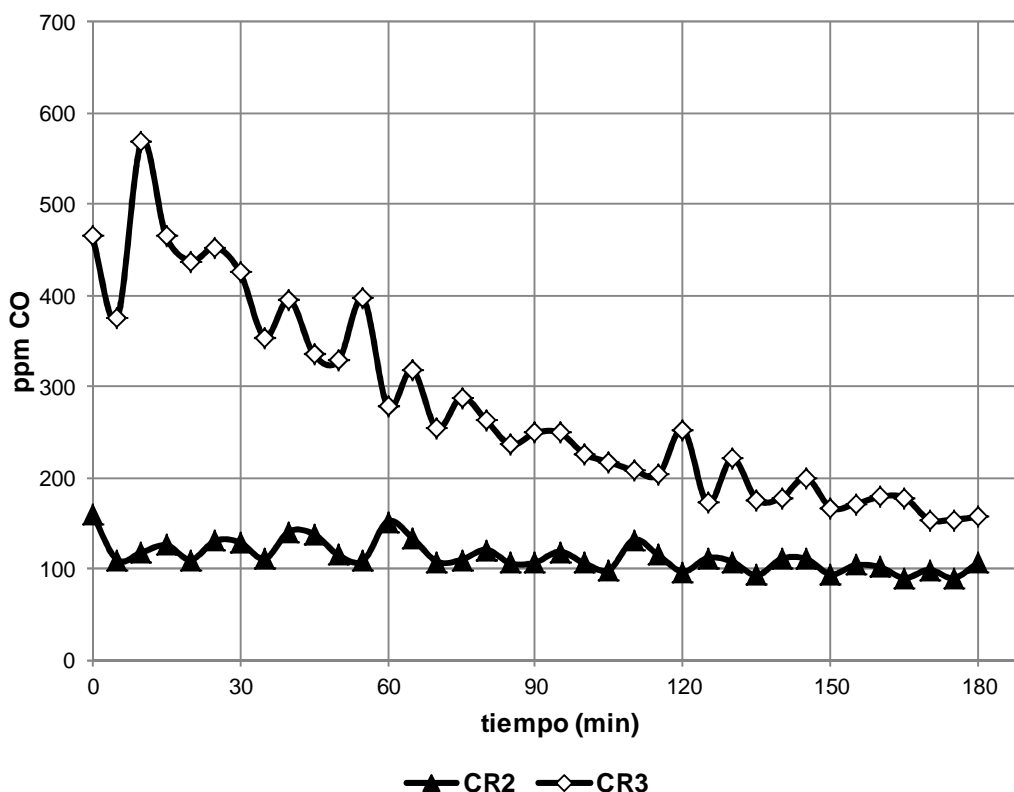
**Figura 3.13.** Influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{NO}_x$  durante los ensayos CR1 ( $T = 473 \text{ K}$ ), CR2 ( $T = 473 \text{ K}$ ), CR3 ( $T = 573 \text{ K}$ ), masa en ensayos 19 g

- Se observa que las curvas de los 3 ensayos siguen una pendiente acelerada y luego dicha pendiente se estabiliza en una tendencia de crecimiento y en unos 40 minutos se estabiliza la concentración de  $\text{NO}_x$ .



Se observa que existe una concentración menor de  $\text{NO}_x$  cuando se eleva la temperatura a 623 K.

### 3.5.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA GENERACIÓN DE CO



**Figura 3.14.** Influencia de la temperatura en la concentración de CO durante los ensayos CR2 ( $T = 473 \text{ K}$ ), CR3 ( $T = 573 \text{ K}$ ), masa en ensayos 19 g

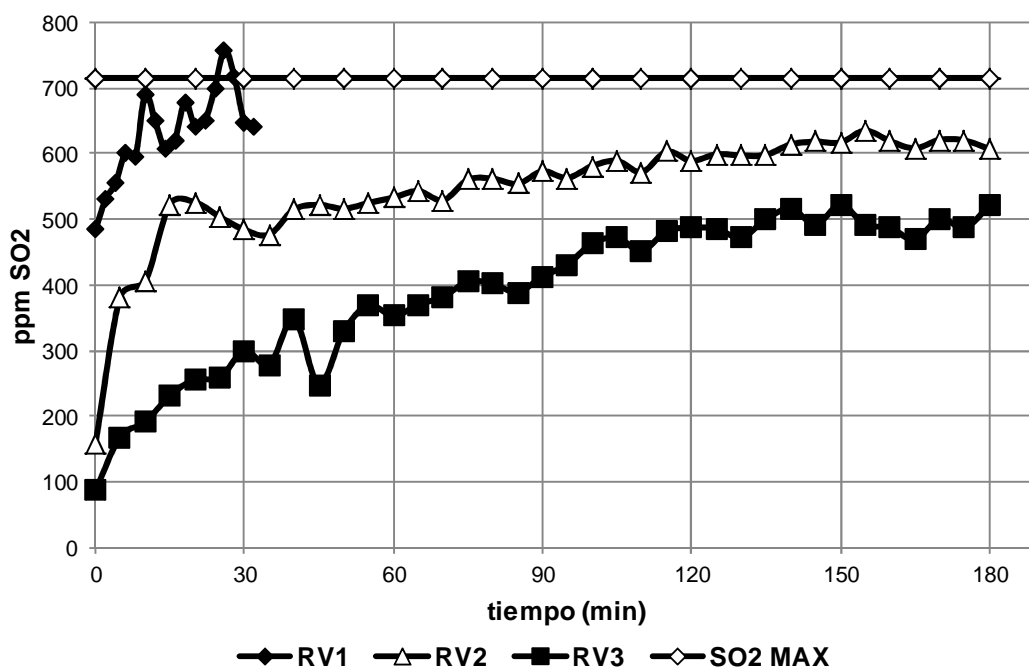
- Se observa que existe una generación de CO en ambos ensayos, lo cual justifica la reducción de  $\text{NO}_x$  pues se está dando una reacción debido a la gasificación del carbón.
- Se observa que en los ensayos se generó mayor cantidad de CO conforme se incrementó la temperatura.
- Se registra una estabilidad en la generación de CO en el ensayo CR2 llevado a cabo a 473 K, mientras en el ensayo CR3, se observa un comportamiento no estable y una evolución inicial mayor.

- Se registra un comportamiento totalmente inverso referente a la concentración de CO con respecto a la concentración de NO<sub>x</sub> conforme varía temperatura.
- Si bien se registra una disminución de NO<sub>x</sub>, la misma es baja en relación a la concentración máxima, sin embargo no se puede determinar en cuanto disminuye la eficiencia por la acción del SO<sub>2</sub> que se encuentra presente en la corriente y de hecho está reaccionando con el soporte.

### 3.6 ENSAYOS CON CARBÓN ACTIVADO CON SODIO Y VANADIO

A continuación se registran los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología explicada en la sección 2.4.3.3, presentándose en la figura 3.15 la influencia de la temperatura en la concentración de SO<sub>2</sub>, en la figura 3.16 la influencia de la temperatura en la concentración de NO<sub>x</sub> y en la figura 3.17 la influencia de la temperatura en la generación de CO, haciéndose un análisis posterior de cada figura en cada caso.

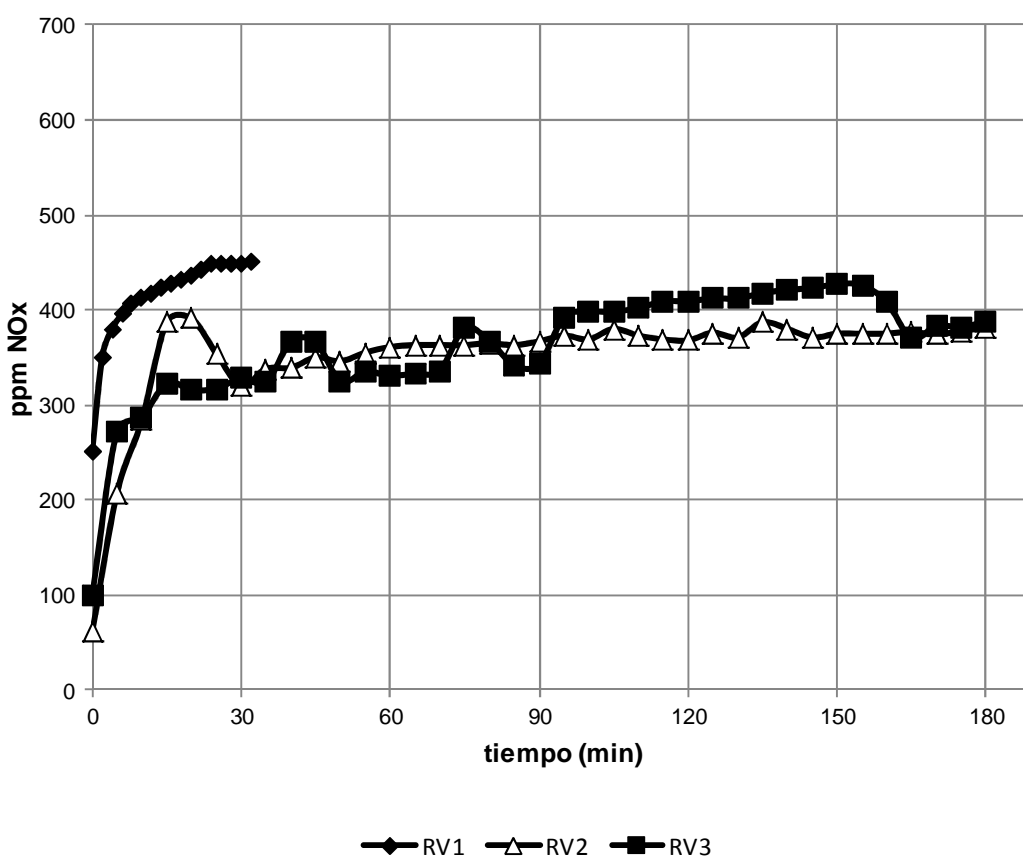
#### 3.6.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub>



**Figura 3.15.** Influencia de la temperatura en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos RV1 (T = 423 K), RV2 (T = 473 K), RV3 (T = 623 K), masa en ensayos 19 g

- Se observa que conforme se incrementa la temperatura en los ensayos RV1 (423 K), RV2 (473 K), RV3 (623 K) se presenta una menor pendiente en la curva, registrándose una concentración menor de  $\text{SO}_2$  en un mismo tiempo para una mayor temperatura.
- Se observa que durante el tiempo de los ensayos, la concentración de  $\text{SO}_2$  se mantiene con una tendencia de crecimiento, sin embargo durante el tiempo de prueba las concentraciones son menores a la concentración máxima de  $\text{SO}_2$  promedio.

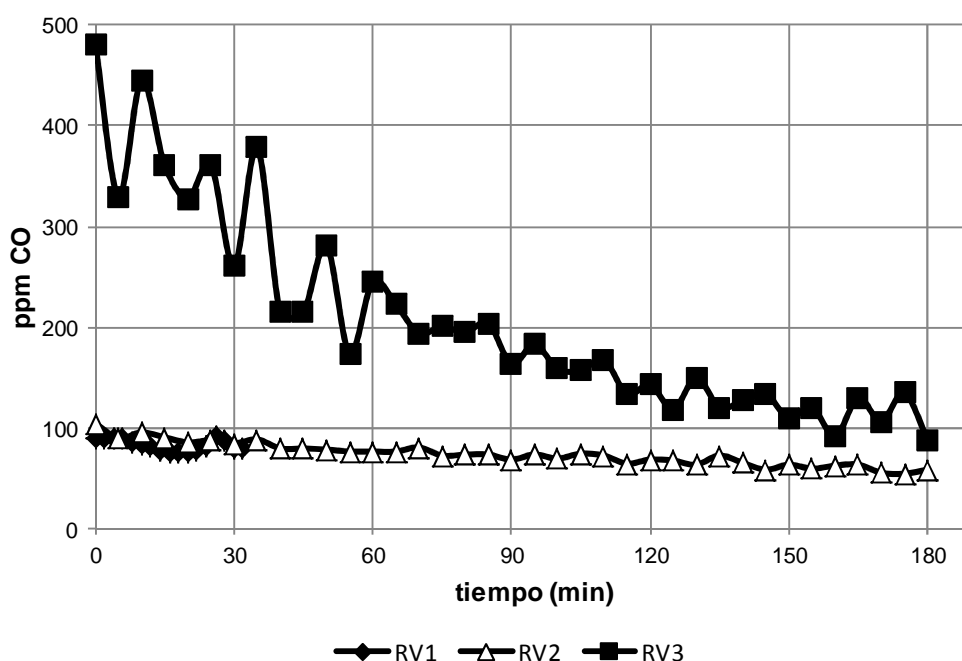
### 3.6.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA REMOCIÓN DE $\text{NO}_x$



**Figura 3.16.** Influencia de la temperatura en la concentración de  $\text{NO}_x$  durante ensayos RV1 ( $T = 423 \text{ K}$ ), RV2 ( $T = 473 \text{ K}$ ), RV3 ( $T = 623 \text{ K}$ ), masa en ensayos 19 g

- Se observa que las curvas de los 3 ensayos siguen una pendiente acelerada y luego dicha pendiente se estabiliza en la concentración de  $\text{NO}_x$  máxima, en especial cuando se trabajó con la menor temperatura (423 K). La concentración de  $\text{NO}_x$  mantiene un comportamiento bastante similar en los ensayos RV2 (473 K) y RV3 (623 K) conforme transcurre el tiempo, no es evidente una remoción debido a un incremento en la temperatura y su correspondiente generación de gasificación.

### 3.6.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA GENERACIÓN DE CO



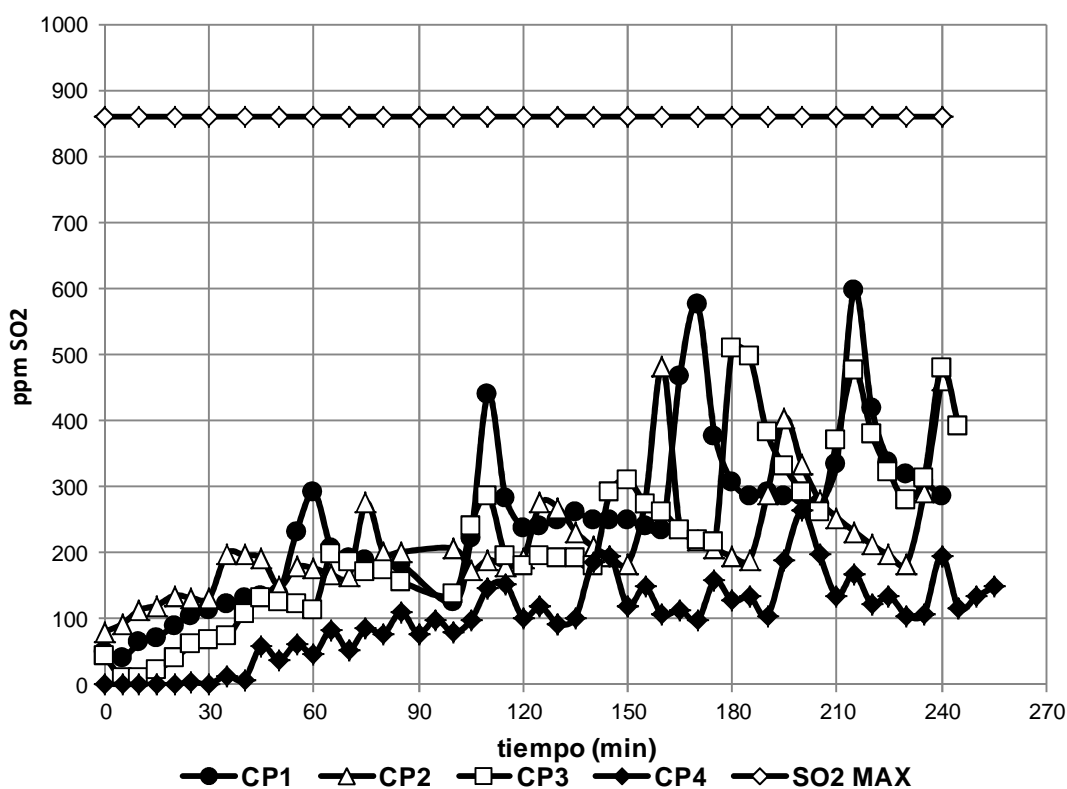
**Figura 3.17.** Influencia de la temperatura en la concentración de CO durante los ensayos RV1 (T = 423 K), RV2 (T = 473 K), RV3 (T = 623 K), masa en ensayos 19 g

- Se observa que en los ensayos RV1 (423 K) y RV2 (473 K) se presentó una generación de CO similar y estable entre 50 y 100 ppm.
- Se observa en el ensayo RV3 (623 K) una alta generación de CO especialmente al inicio de la experimentación, siendo la concentración de CO en este ensayo superior a las registradas en los otros. Este comportamiento es muy parecido al registrado en los ensayos que utilizaron solamente sodio.

### 3.7 ENSAYOS CON CARBÓN DE CUESCO DE PALMISTE

A continuación se registran los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología explicada en la sección 2.4.3.4, presentándose en la figura 3.18 la influencia del índice de yodo en la concentración de  $\text{SO}_2$ , en la figura 3.19 la variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  en el tiempo, en la figura 3.20 la influencia del índice de yodo en la concentración de  $\text{NO}_x$  y en la tabla 3.24 la influencia del índice de yodo en la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  haciéndose un análisis posterior en cada caso.

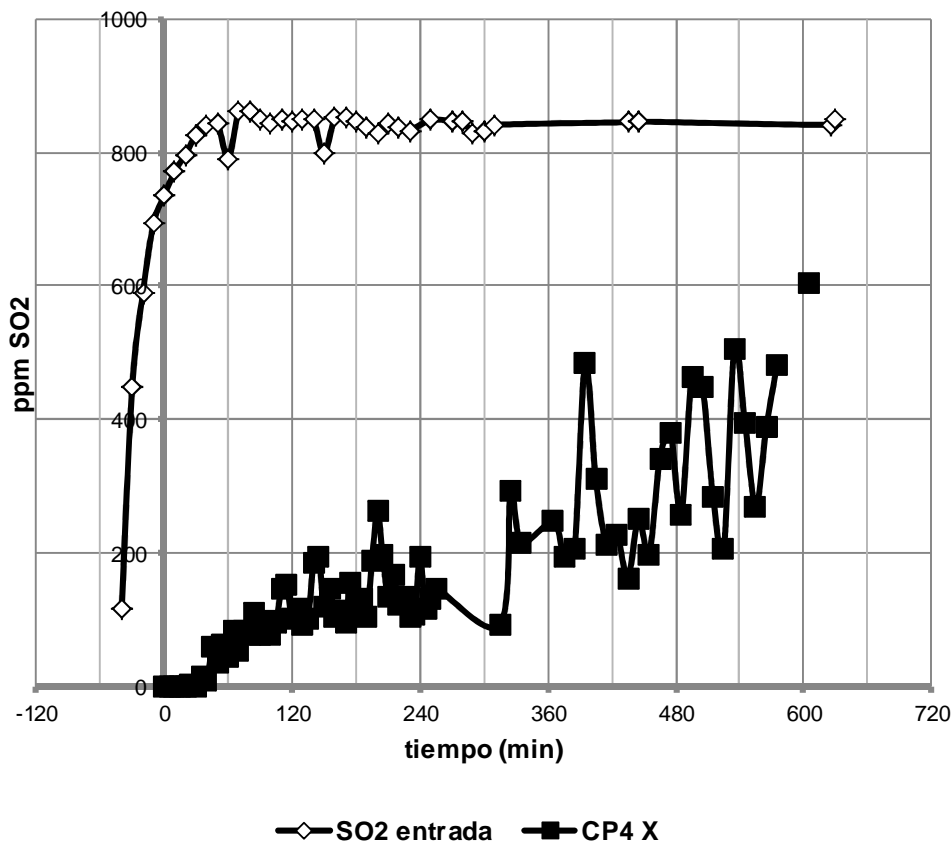
#### 3.7.1 INFLUENCIA DEL ÍNDICE DE YODO EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{SO}_2$ A BAJAS TEMPERATURAS



**Figura 3.18.** Influencia del índice de yodo en la concentración de  $\text{SO}_2$  durante los ensayos CP1 (484 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 90,00 g), CP2 (683 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 90,04), CP3 (780 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 78,3 g), CP4 (1155 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 71 g)

- Se observa que en todos los ensayos realizados, la concentración de  $\text{SO}_2$  presenta una pendiente de crecimiento leve y estable y registra valores muy por debajo de la concentración máxima de  $\text{SO}_2$  durante todo el tiempo de duración de los ensayos.
- Se observa que en el ensayo CP4 (índice de yodo 1 155) se presenta la menor concentración de  $\text{SO}_2$  en el tiempo, muy debajo de la concentración máxima de  $\text{SO}_2$  durante el ensayo.
- Se presenta definitivamente una remoción de  $\text{SO}_2$  de la corriente gaseosa conforme se incrementa el área superficial. Los ensayos fueron llevados a cabo a una temperatura de 373 K pudiendo compararse con los obtenidos en Sumathi (2009), en donde se trabajó con en la remoción de  $\text{SO}_2$  con carbones activados de cáscara de palma y se registraron altas remociones, con la diferencia de que en ese ensayo se trabajo con agua, lo cual determinaría que exista una menor eficiencia en el grado de remoción en comparación a la presente (1615). El vapor de agua hace que se forme ácido sulfúrico y quede retenido dentro del carbón. En la presente investigación solo se estaría oxidando al  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , lo cual hace ver que en condiciones reales se potenciaría la remoción de  $\text{SO}_2$ . La mayor activación del carbón y la mayor superficie de acuerdo con Sumathi (2009) está haciendo que se tenga acceso a mayor cantidad de microporos y se presente mayor remoción de  $\text{SO}_2$  (p. 1620).

### 3.7.2 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub> EN EL TIEMPO (ENSAYO CP4X)

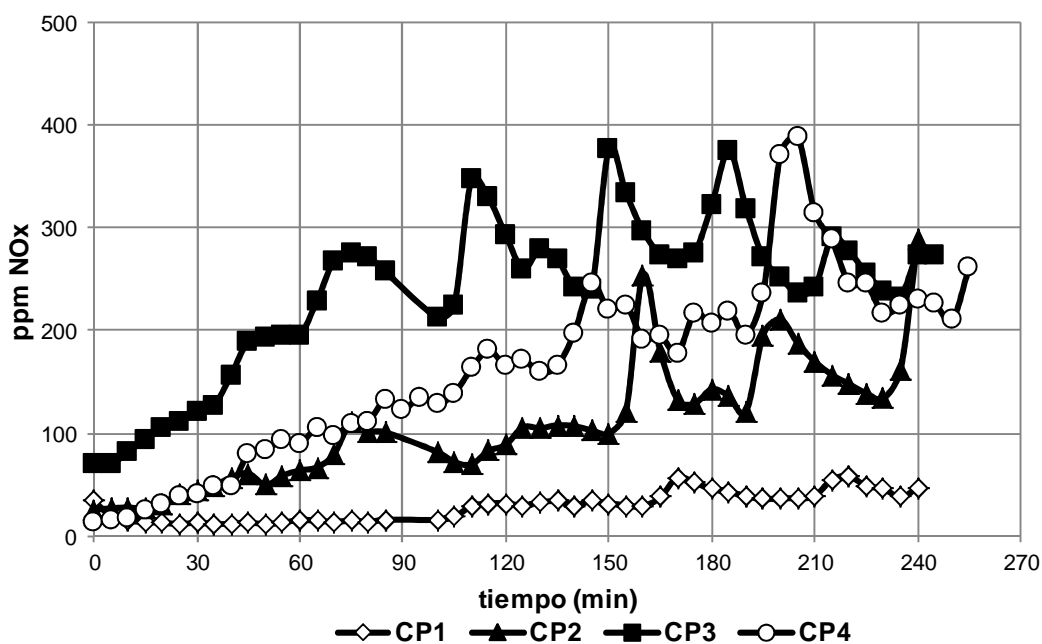


**Figura 3.19.** Influencia del índice de yodo en la concentración de SO<sub>2</sub> durante los ensayos CP4 X (1 155 mg I<sub>2</sub>/g C.A, 71 g, tiempo = 630 min)

- Se observa que la concentración de SO<sub>2</sub> en el tiempo durante el ensayo CP4 X (índice de yodo 1 155) presenta una pendiente con tendencia al crecimiento, pero cuyos valores están muy por debajo de la concentración máxima de SO<sub>2</sub> durante todo el tiempo del ensayo (630 min).
- Se observa que la concentración de SO<sub>2</sub> de entrada se estabiliza en el tiempo y permanece más o menos constante luego de un tiempo de estabilización, alcanzando concentraciones de alrededor de 830 ppm como concentración de SO<sub>2</sub> máxima.
- Se trabajó con una temperatura en los ensayos de remoción de acuerdo con los resultados presentados por Sumathi (2009) cercanos a los 373 K (p. 1615), sin embargo los ensayos llevados a cabo por Guo (2002) se

realizaron a temperatura ambiente (298 K) por lo cual podría variarse la temperatura de remoción de  $\text{SO}_2$  con carbones activados en base a cuesco de palma y trabajar a menores temperaturas.

### 3.7.3 INFLUENCIA DEL ÍNDICE DE YODO EN LA CONCENTRACIÓN DE $\text{NO}_x$

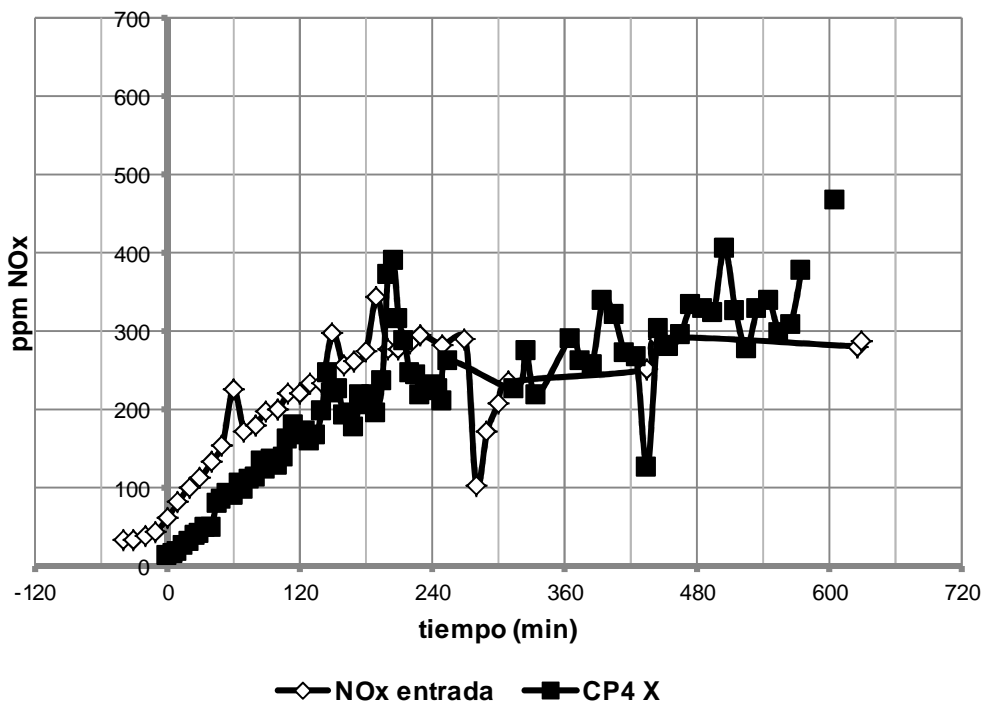


**Figura 3.20.** Influencia del índice de yodo en la concentración de  $\text{NO}_x$  durante los ensayos CP1 (484 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 90,00 g), CP2 (683 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 90,04), CP3 (780 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 78,3 g), CP4 (1 155 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 71 g)

- Se observa que existe una tendencia muy parecida de crecimiento de la concentración de  $\text{NO}_x$  en todos los ensayos, sin embargo hay que tomar en cuenta que la concentración de este gas fue variable a la entrada del reactor antes de entrar en contacto con el carbón activado para cada uno de los ensayos. Se observa que la variación en la concentración de  $\text{NO}_x$  no es influenciada por el índice de yodo, las concentraciones de entrada son prácticamente las de salida del reactor. Para poder observar de mejor manera este hecho a continuación se presenta la figura 3.21 en la cual se realiza una comparación entre la evolución con el tiempo de la



concentración de  $\text{NO}_x$  a la entrada del reactor y a la salida, situación que pudo ser monitoreada en el ensayo CP4 X.



**Figura 3.21.** Concentración de  $\text{NO}_x$  a la entrada y a la salida del reactor durante el ensayo CP4 X (1155 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, 71 g)

Se observa que la concentración de  $\text{NO}_x$  a la entrada del reactor presenta un comportamiento muy similar a la salida del reactor durante todo el tiempo del ensayo el cual dura 630 min. Los valores a la entrada del reactor y a la salida registrados son prácticamente los mismos, es decir no se registra remoción de  $\text{NO}_x$ .

### 3.7.4 ENSAYOS DE REMOCIÓN DE $\text{H}_2\text{S}$ E INFLUENCIA DEL ÍNDICE DE YODO

A continuación se presenta la tabla 3.24 en la cual se presenta la remoción de  $\text{H}_2\text{S}$  en carbón activado de cuesco de palma en función del índice de yodo de carbón en base a cuesco de palmiste:

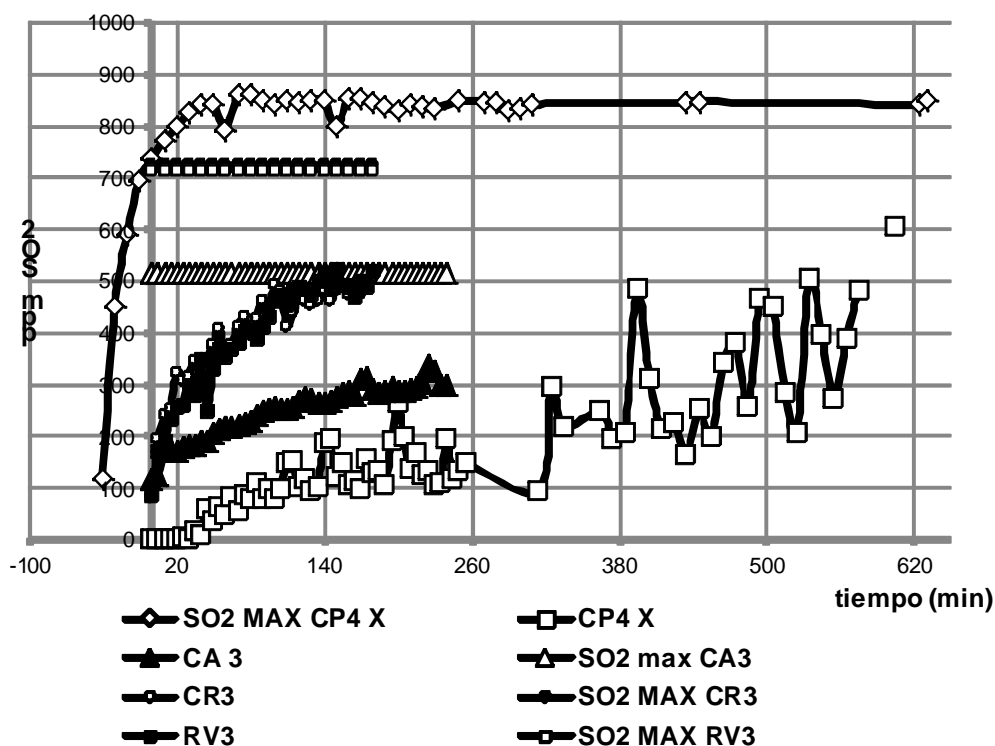
**Tabla 3.24.** Influencia del índice de yodo en los ensayos de remoción de H<sub>2</sub>S en carbón activado en base de cuesco de palmiste

MUESTRA	mg I <sub>2</sub> /g C.A	g SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /m <sup>3</sup> CA.
C1	683	42,47
C2	780	70,58
C3	1 155	74,60

- Se puede observar en la tabla que existe un mayor grado de remoción conforme se incrementa el índice, esto comprueba lo mencionado por Bandosz (2006) en donde a mayor microporosidad y mayor superficie se presenta mayor cantidad de microporos y por lo tanto mayor posibilidad de que se tengan centros activos de oxidación del H<sub>2</sub>S (p.252).

### 3.8 INFLUENCIA DE DISTINTOS MATERIALES EN LA REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub>

Los ensayos de remoción estuvieron encaminados en primera instancia a determinar el material que cause mayor remoción de SO<sub>2</sub> para proseguir con la eliminación de NO<sub>x</sub>. En la figura 3.22 se presentan las remociones alcanzadas con los diferentes materiales, posteriormente se hace un análisis para establecer las causas de remoción o no de cada uno y se identifica el material con mejores resultados:



**Figura 3.22.** Influencia del material en los ensayos de remoción de  $\text{SO}_2$ , CA 3 (pellets de calcio, 50 g, 723 K), CP4 X (Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K), CR3 (carbón con sodio, 623 K), RV3 (carbón con sodio y vanadio, 623 K)

- Se observan 4 grupos de ensayos, en los cuales se presentan las concentraciones máximas de entrada y las concentraciones de salida de  $\text{SO}_2$  del reactor para cada uno de los materiales, debido a que existió variación de la concentración de  $\text{SO}_2$  en el tiempo. Los materiales evaluados y comparados en los gráficos incluyen la remoción con óxido de calcio, carbón activado de resina, carbón activado de resina y vanadio y carbón activado de cuesco de palmiste. No se presenta el ensayo con carbón Norit porque este material no presenta remoción, acotando que es un material con alta mesoporidad.
- Se observa en todos los ensayos presentados en la figura que la concentración de salida del reactor en el tiempo, registra una curva con una pendiente con tendencia de crecimiento, sin embargo presentan en todos los gráficos valores inferiores a la concentración máxima de  $\text{SO}_2$  en cada ensayo.

- Se observa que el ensayo con material de carbón activado de cuesco de palmiste (índice de yodo 1 155) presenta la mayor concentración de  $\text{SO}_2$  máxima y además la concentración de  $\text{SO}_2$  menor en el tiempo que todos los materiales estudiados y presenta la más alta remoción de  $\text{SO}_2$ . De igual manera la pendiente de crecimiento de la concentración de  $\text{SO}_2$  es menor a la de los otros ensayos lo cual implica una menor saturación a los otros materiales.
- Se observa que ordenando de menor a mayor las concentraciones de salida de  $\text{SO}_2$  se obtiene la siguiente lista de materiales enumerándose en orden de efectividad de remoción de mayor a menor: carbón activado de cuesco de palmiste, pellets de óxido de calcio, carbón activado de resina, carbón activado de resina y vanadio. Los ensayos con óxido de calcio y carbones procedentes de resinas fenólicas requirieron de mayor temperatura de calentamiento para los grados de remoción obtenidos en comparación a los ensayos con carbón de cuesco de palmiste, lo cual sería muy importante en ensayos industriales y el costo de construir sistemas de calentamiento.
- Los carbones procedentes de las resinas fenólicas de acuerdo con Nakagawa (2007), generalmente producen carbones microporosos, incrementándose los microporos por activación por vapor en forma proporcional y al mismo tiempo en forma exponencial aumentan la cantidad de mesoporos, haciendo referencia que mientras la relación formol/fenol sea más baja se facilitará su formación (p. 1334). La carbonización de una resina fenólica de acuerdo con Muylaert (2012), empieza a 673 K y entre 873 y 1073 K se produce la formación de microporos (p. 28). Sin embargo existe la activación catalítica cuyo objeto es utilizar compuestos organometálicos de acuerdo con Yang (2002) para formar mesoporos (p. 913). De acuerdo con Hong (2002) utilizando varios metales incluidos vanadio, níquel y hierro, el incremento de mesoporosidad no tuvo influencia en la remoción de  $\text{SO}_2$  y se registró que mientras se tuvo mayor presencia de níquel desde 0,02% a 1,00% la mesoporosidad de incrementó de 31% a 93%, disminuyendo la microporosidad.

Los carbones procedentes de las resinas fénólicas tuvieron una alta cantidad de metal presente, en primera instancia sodio con un porcentaje promedio superior al 20% y en menores porcentajes sodio y vanadio, que pudieron catalizar la activación y formar alta mesoporosidad a las condiciones de temperatura y tiempo trabajados, los metales presentes pudieron catalizar la reacción entre el carbono y el vapor, por arrastre en la matriz producir mesoporos a tal punto que se perdió demasiada microporosidad requerida para la remoción de  $\text{SO}_2$ .

- Se observa que los ensayos en los cuales se utilizó carbón activado con sodio y carbón activado con sodio y vanadio presentan un comportamiento similar en la concentración de  $\text{SO}_2$ , ensayos que fueron realizados a la misma temperatura (623 K) y con la misma cantidad de material (19 g), es decir no se registra una influencia del vanadio en las concentraciones en las que está presente bajo las condiciones de operación trabajadas.
- Se observa que la curva registrada en el ensayo de pellets de calcio, presenta una pendiente menor que las registradas en las curvas de los ensayos que utilizan carbón activado con sodio y carbón activado con sodio y vanadio, presentando mayor remoción. La concentración de sodio es de alrededor del 20% mucho menor al 100% de calcio, lo cual puede inducir a pensar que se tiene mayor cantidad de material básico que reacciona con el  $\text{SO}_2$ . El trabajar con temperaturas mayores en los carbones con sodio implicaría la gasificación agresiva del mismo lo cual lo limita y más bien orienta a que el tratamiento con los pellets de calcio sea más eficiente y práctico.
- La microporosidad del carbón activado en base a cuesco de palmiste de acuerdo con la información brindada por el Departamento de Metalurgia extractiva presenta un volumen de microporo entre 0,27 y 0,38 mL/g para los índices de yodo de 689 y 893 mg  $\text{I}_2$ /g, se esperaría que el volumen de microporo del carbón utilizado en la presente investigación se encontrara en ese rango o un poco mayor ya que se trabajó con carbones

con un índice de yodo de 1 155 mg I<sub>2</sub>/g. Los resultados de remoción en la presente investigación son coincidentes con los resultados presentados por Sumathi (2009) en donde con carbones activados en base a cáscara de palma activados con CO<sub>2</sub>, se registró la máxima la adsorción cuando se tuvo al menos un 50% de fracción de microporo, el volumen total de poro fue de 0,50 mL/g y una superficie de 973 m<sup>2</sup>/g; además cuando se superó los 1 273 K en la activación se empezó a perder microporosidad, es decir los carbones activados obtenidos en la presente investigación tendrían la microporosidad correspondiente a la zona de mayor adsorción de SO<sub>2</sub>.

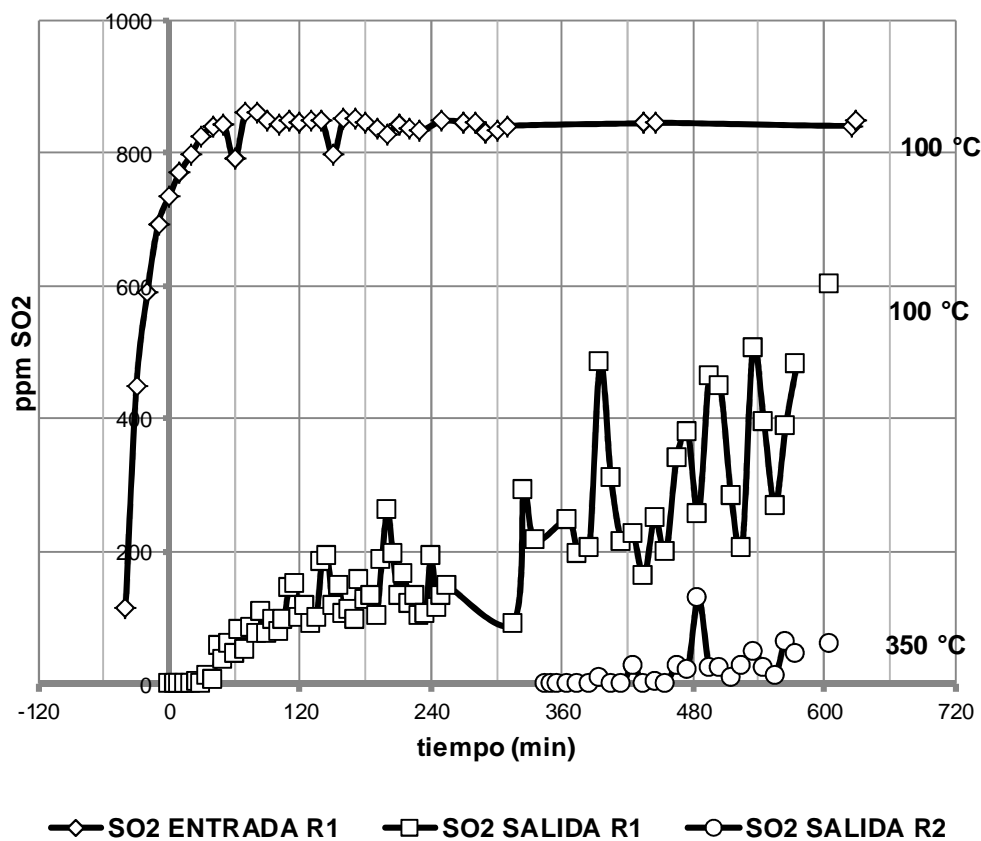
### **3.9 REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE SO<sub>2</sub> Y NO<sub>x</sub>**

Una vez indentificado el carbón de cuesco de palmiste como el material de mejor remoción, se lo colocó como lecho del reactor 1, con el objeto de minimizar la corriente de SO<sub>2</sub> y estudiar la remoción de NO<sub>x</sub> con los carbones activados con presencia de sodio, vanadio y níquel procedentes de la resinas fenólicas, los mismos que fueron colocados en el reactor 2.

A continuación se presentan los resultados obtenidos y su análisis en varias figuras de la siguiente manera:

- Figura 3.23 el comportamiento de SO<sub>2</sub> con carbón con sodio
- Figura 3.24 el comportamiento de NO<sub>x</sub> con carbón con sodio
- Figura 3.25 el comportamiento de SO<sub>2</sub> con carbón con vanadio
- Figura 3.26 el comportamiento de NO<sub>x</sub> con carbón con vanadio
- Figura 3.27 el comportamiento de SO<sub>2</sub> con carbón con níquel
- Figura 3.28 el comportamiento de NO<sub>x</sub> con carbón con níquel
- Figura 3.29 la influencia de diversos materiales y presencia de SO<sub>2</sub> en el comportamiento de NO<sub>x</sub>

### 3.9.1 REMOCIÓN DE SO<sub>2</sub> UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO PALMISTE Y CARBÓN ACTIVADO CON SODIO

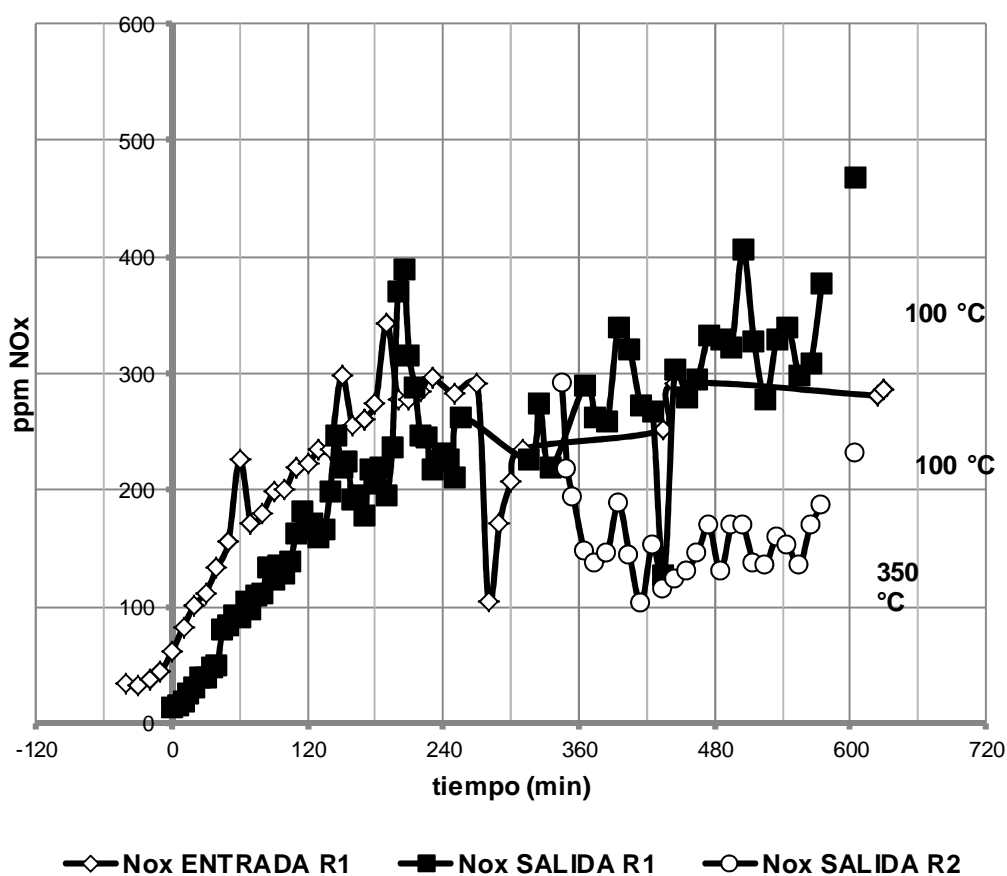


**Figura 3.23.** Remoción de SO<sub>2</sub> al paso de dos lechos, Reactor 1 (Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio, 623 K)

- Se observan en la figura 3 curvas que representan la concentración de SO<sub>2</sub> de entrada en el reactor 1 que contiene carbón activado de cuesco de palmiste, la concentración de SO<sub>2</sub> a la salida del reactor 1 y la concentración de SO<sub>2</sub> a la salida del reactor 2, que tiene carbón con sodio, en las cuales se evidencia que existe una remoción sustancial del SO<sub>2</sub> en cada uno de los reactores durante el tiempo que dura el ensayo (630 min), presentándose un mayor cambio o reducción en el reactor 1.
- Se observa que el SO<sub>2</sub> a la entrada del reactor presentó concentraciones máximas alrededor de 830 ppm mientras que a la salida del segundo

reactor presentó concentraciones inferiores a 100 ppm durante el tiempo de ensayo. Existe una acción tanto del carbón activado del cuesco de palmiste como una acción del carbón con sodio.

### 3.9.2 REMOCIÓN DE $\text{NO}_x$ UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO PALMISTE Y CARBÓN ACTIVADO CON SODIO



**Figura 3.24.** Remoción de  $\text{NO}_x$  al paso de dos lechos, Reactor 1 (Carbón de cuesco, índice 1 155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio, 623 K)

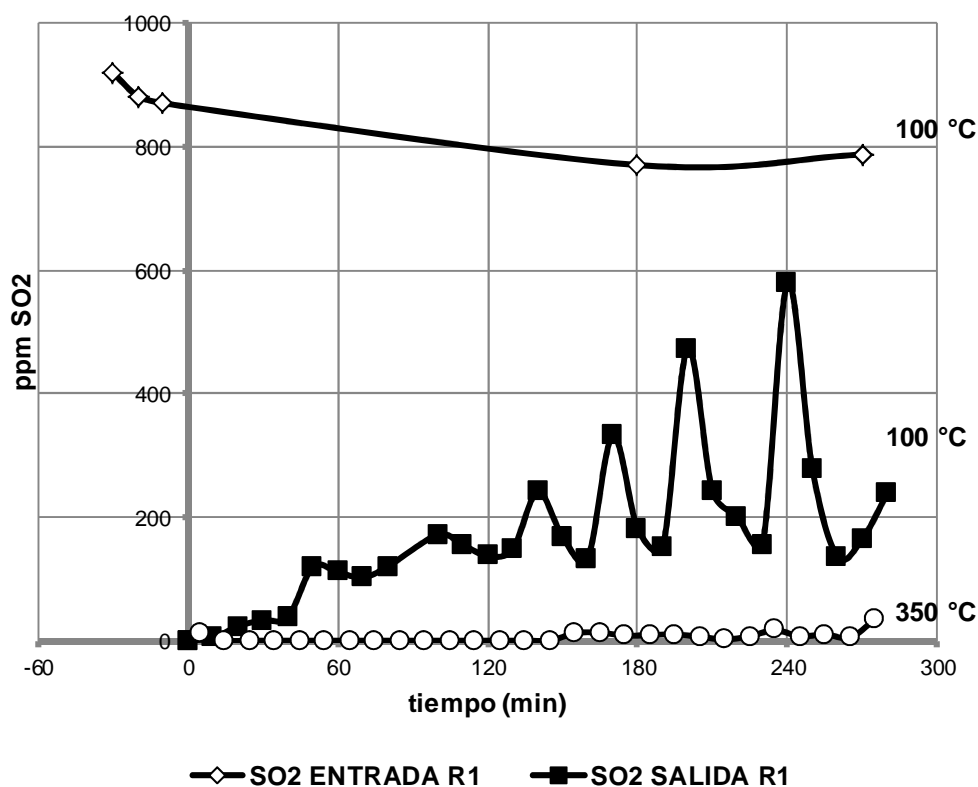
- Se observan en la figura 3 curvas que representan las concentraciones de  $\text{NO}_x$  de entrada en el reactor 1 que contiene carbón activado de cuesco de palmiste, a la salida del reactor 1 y a la salida del reactor 2 que contiene carbón con sodio. Se observa que no existe una remoción de  $\text{NO}_x$  en el reactor 1, pues la concentración de este gas presenta similares tendencias de entrada y salida, pero se registra una reducción en el



reactor 2 que contiene el carbón con sodio de alrededor de un 50% durante el tiempo de ensayo. Los valores de entrada en la concentración de  $\text{NO}_x$  están alrededor de 300 ppm y luego del reactor 2 se tiene una concentración inferior a los 186 ppm que representaría una reducción aproximada del 38% a ese tiempo durante el ensayo.

- Los datos registrados de remoción simultánea presentan una mayor remoción que cuando existía más  $\text{SO}_2$  probablemente porque había una competencia con la remoción de este gas.

### 3.9.3 REMOCIÓN DE $\text{SO}_2$ UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO PALMISTE Y CARBÓN ACTIVADO CON SODIO Y VANADIO

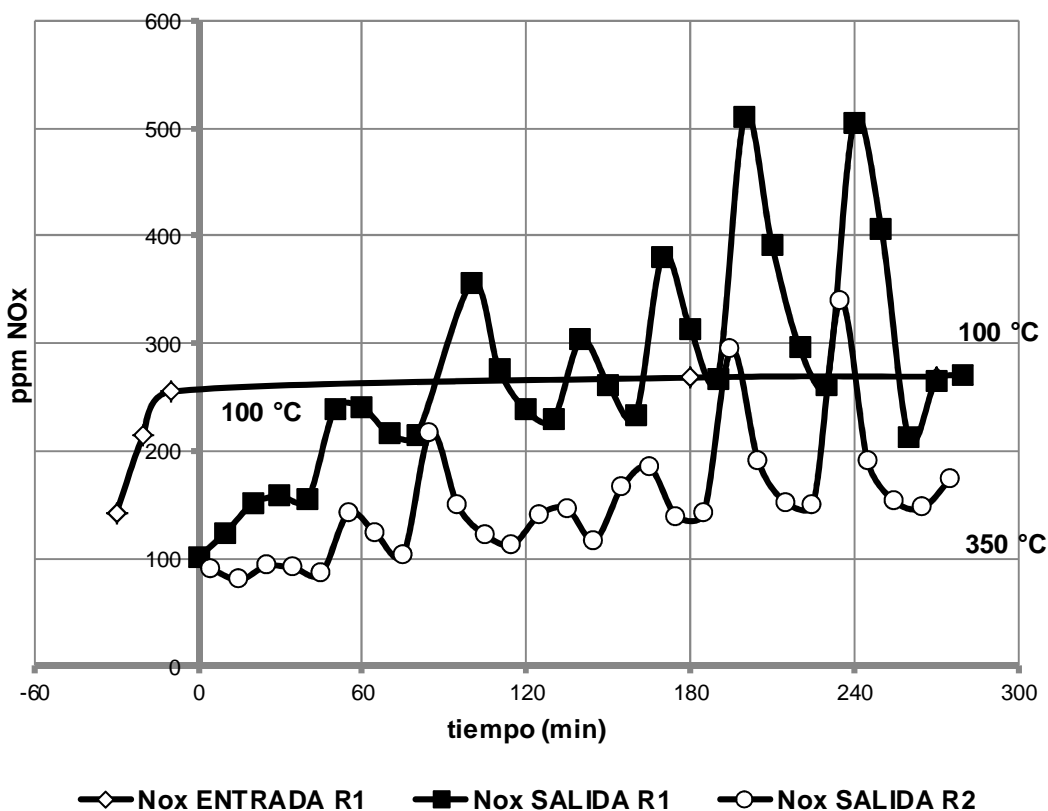


**Figura 3.25.** Remoción de  $\text{SO}_2$  al paso de dos lechos, Reactor 1(Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K) y Reactor 2(carbón con sodio y vanadio, 623 K)

- Se observan en la figura 3 curvas que representan la concentración de  $\text{SO}_2$  de entrada en el reactor 1 que contiene carbón activado de cuesco

de palmiste, la concentración de  $\text{SO}_2$  a la salida del reactor 1 y la concentración de  $\text{SO}_2$  a la salida del reactor 2 que contiene carbón con sodio y vanadio. Existe una remoción sustancial del  $\text{SO}_2$  en cada uno de los reactores durante el tiempo que dura en ensayo (270 min), presentándose un mayor cambio o reducción en el reactor 1. A la entrada del reactor se presentan concentraciones máximas alrededor de 845 ppm mientras que a la salida del reactor 2 se presentan concentraciones inferiores a 100 ppm.

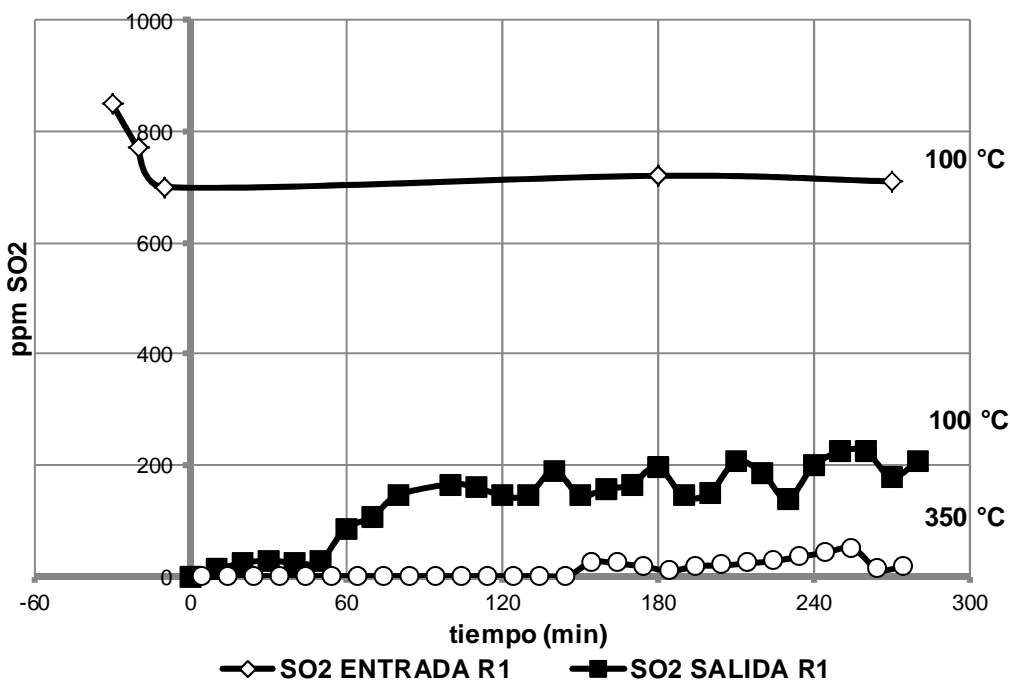
### 3.9.4 REMOCIÓN DE $\text{NO}_x$ UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO PALMISTE Y CARBÓN ACTIVADO CON SODIO Y VANADIO



**Figura 3.26.** Remoción de  $\text{NO}_x$  al paso de dos lechos, Reactor 1 (Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio y vanadio, 623 K)

- Se observan en la figura 3 curvas que representan la concentración de  $\text{NO}_x$  de entrada en el reactor 1, el cual contiene carbón activado de cuesco de palmiste, a la salida del reactor 1 y a la salida del reactor 2, que contiene carbón con sodio y vanadio. La concentración máxima registrada fue monitoreada en 3 puntos durante el ensayo. No existe una remoción de  $\text{NO}_x$  en el reactor 1 pues las concentraciones de entrada y salida tienen valores similares y se registra una reducción en el reactor 2. Existe inestabilidad en la concentración de  $\text{NO}_x$  sin embargo comparando los valores finales, se tiene una concentración de  $\text{NO}_x$  a la entrada del reactor 1 de 264 ppm y a la salida del reactor 2 de 173 ppm, que representa una reducción del 34%, similar al obtenido en el tratamiento simultáneo que utilizó solamente sodio, por lo cual en la concentración de vanadio trabajada no se registra su influencia en la remoción de  $\text{NO}_x$ .

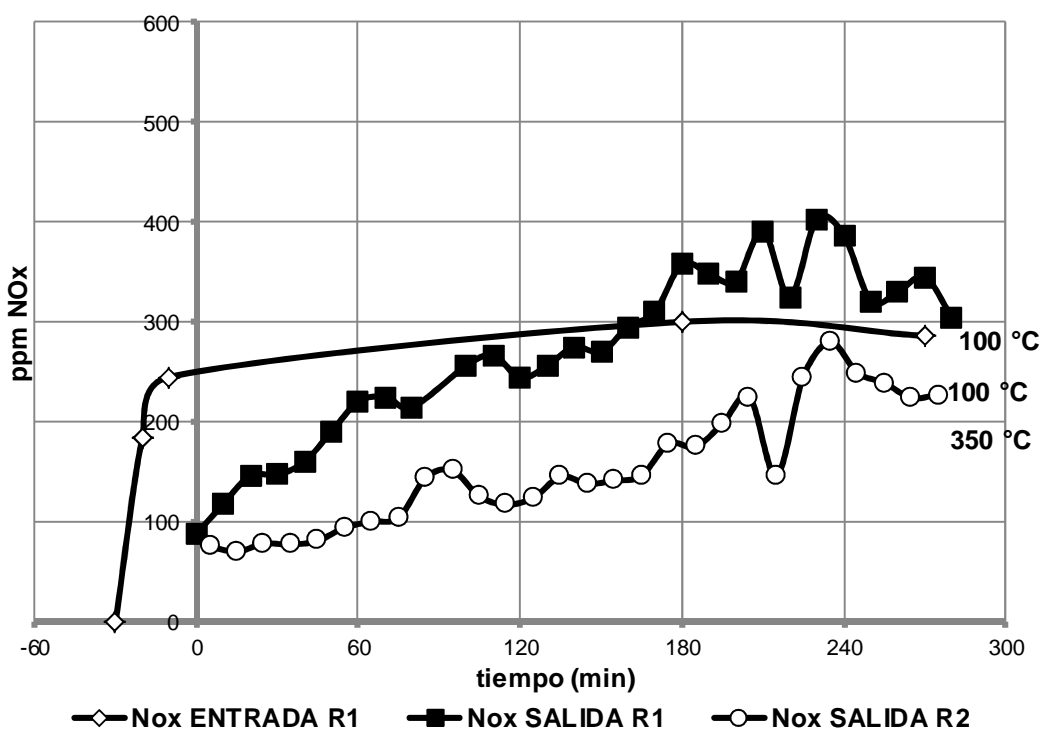
### 3.9.5 REMOCIÓN DE $\text{SO}_2$ UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO PALMISTE Y CARBÓN ACTIVADO CON SODIO Y NIQUEL



**Figura 3.27.** Remoción de  $\text{SO}_2$  al paso de dos lechos, Reactor 1(Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K) y Reactor 2(carbón con sodio y níquel, 623 K)

- Se observa en la figura 3 curvas que representan las concentraciones de  $\text{SO}_2$  a la entrada en el reactor 1 que contiene carbón activado de cuesco de palmiste, la concentración de  $\text{SO}_2$  a la salida del reactor 1 y la concentración de  $\text{SO}_2$  a la salida del reactor 2 que contiene carbón con sodio y níquel. Existe una remoción sustancial del  $\text{SO}_2$  en cada uno de los reactores durante el tiempo que dura en ensayo, presentándose un mayor cambio o reducción en el reactor 1. A la entrada del reactor se presentan concentraciones máximas alrededor de 700 ppm, a la salida del reactor 1 se presentan concentraciones ligeramente superiores a 200 ppm y a la salida del reactor 2 menos de 100 ppm. Se produce el mismo comportamiento que el visto con el carbón con sodio y con el carbón con sodio y vanadio.

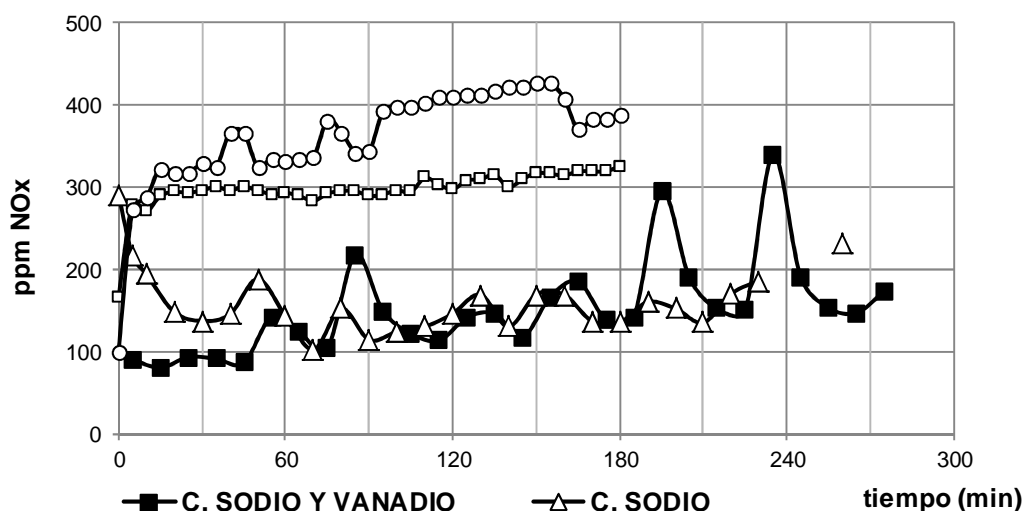
### 3.9.6 REMOCIÓN DE $\text{NO}_x$ UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO DE CUESCO PALMISTE Y CARBÓN ACTIVADO CON SODIO Y NIQUEL



**Figura 3.28.** Remoción de  $\text{NO}_x$  al paso de dos lechos, Reactor 1 (Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K) y Reactor 2 (carbón con sodio y níquel, 623 K)

- Se observan en la figura, 3 curvas que representan la concentración de  $\text{NO}_x$  de entrada en el reactor 1, el cual contiene carbón activado de cuesco de palmiste, la concentración de  $\text{NO}_x$  a la salida del reactor 1 y la concentración de  $\text{NO}_x$  a la salida del reactor 2, que contiene carbón con sodio y níquel. La concentración máxima registrada fue monitoreada en 3 puntos durante el ensayo y los valores son coherentes como máximos a los generados en la salida del primer reactor. Se registró una reducción en la concentración de  $\text{NO}_x$  en el reactor 2, si bien nuevamente se tiene inestabilidad en la concentración de  $\text{NO}_x$  al comparar los valores finales, se tiene una concentración de  $\text{NO}_x$  a la entrada del reactor 1 de 286 ppm y una concentración a la salida del reactor 2 de 227 ppm, lo cual representa una reducción del 21%. Se presenta el mismo comportamiento que el observado con el carbón con sodio y con el carbón con sodio y vanadio, no existe una clara influencia del níquel.

### 3.9.7 INFLUENCIA DEL TIPO DE MATERIAL CARBONOSO Y LA PRESENCIA DE $\text{SO}_2$ EN LA REMOCIÓN DE $\text{NO}_x$



**Figura 3.29.** Influencia de los distintos materiales utilizados como soporte en la eliminación de  $\text{NO}_x$ . CP4X (Carbón de cuesco, índice 1155, 373 K), RV3 (carbón con sodio y vanadio, 623 K, 19 g de soporte) CR3 (carbón con sodio, 350 K, 19 g de soporte), C. Sodio (carbón con sodio, 623 K, 49,9 g de soporte), C. Sodio y Vanadio (carbón con sodio y vanadio, 623 K, 100 g de soporte)

- No se ha tomado en cuenta en este análisis los ensayos que involucraron níquel pues no se realizaron ensayos con presencia de  $\text{SO}_2$  con este metal debido a la falta de mezcla gaseosa, sin embargo se mencionó anteriormente que se tiene el mismo comportamiento que los ensayos de remoción simultánea que involucraron sodio y vanadio.
- En la figura las marcas de datos pequeñas corresponden a los ensayos RV3 y CR3 los cuales tienen alta presencia de  $\text{SO}_2$  y en marcas gruesas se encuentran los ensayos en los cuales se ha minimizado su presencia a través del carbón activado de cuesco. En todos los ensayos las concentraciones máximas de entrada de  $\text{NO}_x$  estuvieron sobre los 300 ppm y en el caso donde los ensayos RV3 y CR3 donde no existe desulfurización los registros corresponden a los máximos de las concentraciones pues no se tuvo remoción. Esto hace posible que pueda realizarse una comparación entre los ensayos aún cuando se trabaje con distintas masas como soporte. Es evidente que la presencia de  $\text{SO}_2$  es negativa por lo que no se presenta remoción de  $\text{NO}_x$ . La desulfurización en cambio hace posible la mejora en la remoción de este gas.
- No existen pruebas que permitan evidenciar una influencia de las cargas metálica de vanadio y níquel, situación que puede darse por la baja cantidad de estos metales que tuvieron llos materiales. Se puede evidenciar que un tratamiento de remoción de  $\text{NO}_x$  es posible llevarlo a cabo previa desulfurización de los gases con carbones activados con sodio dentro de su estructura.
- Se presenta una remoción muy parecida de  $\text{NO}_x$  con los carbones a partir de resina fenólica los cuales tienen índices de yodo que van desde 277 hasta 445 mg  $\text{I}_2/\text{g}$  C.A, los cuales son bajos en relación a los valores encontrados en carbones activados comerciales y aún cuando son diferentes presentan prácticamente la misma remoción lo cual implica que no es tan importante el área superficial a la hora de remover este gas, situación que ha descrita y confirmada en la bibliografía (García, 1997, p. 501), pues ensayos donde se utilizan briquetas de carbón con potasio alcanzan iguales y mejores resultados que los obtenidos en carbones activados con mayor superficie.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

- El carbón activado de cuesco de palmiste presentó la más alta remoción de  $\text{SO}_2$  en comparación a otros carbones activados como el carbón Norit, los carbones activados con sodio, sodio y vanadio, sodio y níquel procedentes de una resina fenólica alcalina. Incrementándose la remoción del carbón activado de cuesco de palmiste conforme se incrementó el índice de yodo, el cual incrementó la microporosidad y por ende la remoción de  $\text{SO}_2$ , presentándose las máximas reducciones a 1 155 mg  $\text{I}_2$ /g C a una temperatura de 373 K. El trabajar a bajas temperaturas como la registrada, con altas remociones es muy conveniente debido a que tratamientos industriales no requerirían de gastos de energía adicionales que presentan otros tratamientos. La remoción con carbón de cuesco de palmiste es incluso más alta que la obtenida con pellets de calcio, la cual opera a 723 K que además requeriría de un gasto adicional de energía, dado que los gases en el caso de fuentes de combustión externa salen a temperaturas menores. No se cuenta con un modelo cinético pero de los datos de remoción correspondientes al ensayo DNOSO 1, se registró una concentración de  $\text{SO}_2$  al tiempo de 300 minutos con un valor inferior al 25% de la concentración máxima de entrada y a los 600 minutos alrededor del 70% de la concentración máxima de entrada.
- Es posible efectuar una remoción continua de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ , realizando una desulfurización previa con carbón activado de cuesco de palma. Una vez minimizada la presencia de  $\text{SO}_2$ , al utilizar carbones activados con sodio en base a resina fenólica con una carga aproximada de 20% del metal se presentó una remoción de  $\text{NO}_x$ . No se cuenta con un modelo cinético pero los últimos datos del ensayo DNOSO 1 registran una concentración de  $\text{NO}_x$  aproximada al 80% de la concentración inicial. Durante el ensayo

la concentración de salida de este gas fue menor a la de entrada y se incrementó progresivamente con el tiempo.

- No se nota una influencia en la remoción de  $\text{NO}_x$  debido a la presencia de los metales de vanadio y níquel en el porcentaje cargado, ni tampoco la influencia de tener alta mesoporosidad dada por la activación catalítica de los metales en la estructura de carbón procedente de la resina fenólica. La remoción de  $\text{NO}_x$  producida por el carbón activado de resina fenólica no depende del índice de yodo y se concluye que la misma es función de la química superficial del carbón.
- En todos los casos donde existió remoción de  $\text{NO}_x$  se presentó un consumo de oxígeno y una evolución de CO. No se pudo determinar la relación de evolución de los gases  $\text{CO}_2/\text{CO}$  que permitiría determinar la mayor o menor presencia de grupos funcionales oxígeno y su rol en la remoción de  $\text{NO}_x$ .
- La remoción de  $\text{SO}_2$  con carbón activado con cuesco de palma fue llevada sin presencia de vapor de agua, lo cual implica que en una situación real su presencia potenciaría la remoción dada la formación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y su retención en los microporos.
- El carbón Norit probado es un carbón ácido, mesoporoso y no presenta remoción de  $\text{SO}_2$  y tampoco de  $\text{NO}_x$  bajo las condiciones experimentales probadas.
- La carga metálica vía adición de pentadionatos de hierro, vanadio y níquel en resina fenólica alcalina no fue efectiva, teniéndose grandes pérdidas del metal en el proceso posterior de carbonización y activación, lo cual se podría atribuir a tiempos y temperatura excesivos de trabajo, que catalizaron la reacción entre el carbón de la resina y el vapor de agua.



- No es práctica la obtención de carbón activado a partir de fuel oil debido a que se presentan pérdidas muy grandes de carga, además de que se produce excesivas emisiones de material particulado bajo la metodología de producción utilizada.
- La impregnación de carbones activados con cargas metálicas dependen de la química superficial del carbón y la afinidad química que presente la solución que tiene la carga del metal, específicamente el carbón Norit utilizado tuvo mayor afinidad por la solución iónico de hierro en comparación a la de pentadionato y presentó mayor carga bajo la metodología de agitación.

## 4.2 RECOMENDACIONES

- Realizar investigaciones posteriores que analicen la adición de compuestos órgano metálicos a una resina fenólica novolaca y que se determine su influencia en el nivel de mesoporosidad a diferentes tiempos de operación, considerando los resultados de la presente investigación.
- Realizar una investigación en la cual se trabaje con una resina fenólica novolaca y se incluya la presencia de metales en soluciones iónicas de tal forma que se produzca intercambio de iones y se estudie su influencia en lamicroporosidad resultante de carbones activados.
- Realizar impregnaciones con otros métodos y determinar el grado de distribución de los metales especialmente con sodio, vanadio y níquel, para remociones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ .
- Incluir la presencia de agua en la corriente de gases en futuras investigaciones, ya que el  $\text{SO}_2$  oxidado a  $\text{SO}_3$  pasaría a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se potenciaría la remoción, situación que debe ser comprobada.
- Realizar futuras investigaciones con carbones activados de otros materiales celulósicos y estudiar las condiciones de operación óptimas entre ellas la temoeratura.
- Realizar futuras investigaciones que permitan utilizar gases puros y mediante equipos y accesorios adecuados realizar las mezclas en línea, para mantener concentraciones de entrada constantes y que se puedan mantener por tiempos más prolongados que puedan paso a un estudio cinético.
- Estudiar la influencia de la manera como ingresa el flujo de gases al reactor y entra en contacto masa del catalizador, pues los ensayos de

remoción concretamente los que utilizaron pellets de calcio fueron menos eficientes que los registrados en la bibliografía con la diferencia que en esos ensayos se utilizaron equipos más pequeños y toda la superficie del catalizador estuvo expuesta a la entrada de gases.

- Medir durante ensayos futuros la evolución de CO y la de CO<sub>2</sub>, dado la importancia de estos gases como indicadores de grupos funcionales en la superficie del carbón y su influencia en la remoción de NO<sub>x</sub>.
- Realizar investigaciones con carbones activados en base a resinas fenólicas con cargas de potasio, las cuales pueden ser fabricadas por el mismo proveedor de la resina fenólica utilizada en la presente investigación y realizar estudios de remoción especialmente de NO<sub>x</sub>.

## REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS

- Alvarez, E. (2001). La Eliminación de SO<sub>2</sub> en gases de combustión. *Monografías CYTED 2001 A3-079.79-84*. Recuperado de:  
<http://www.hicp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A3-079.pdf>  
(Diciembre, 2011)
- Arrebola, J.P., Fernandez A. y Navarro J. (2004). Aspectos sanitarios de los óxidos de azufre como contaminantes atmosféricos. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 4, 106-113. Recuperado de:  
[http://www.ugr.es/~dpto\\_prev/revista/pdf/Hig.Sanid.Ambient.4.106-13%20\(2004\).pdf](http://www.ugr.es/~dpto_prev/revista/pdf/Hig.Sanid.Ambient.4.106-13%20(2004).pdf) (Diciembre, 2010)
- Ahumada, E. (2004). Obtención de un carbón activado impregnado con hierro (II) para ser usado en tratamientos de aguas que contienen compuestos fenólicos. *Revista Semestral Pharos Arte, Ciencia y Tecnología, Universidad de las Américas. Santiago, Chile, volumen (11), 21-36*.
- Babcock & Wilcox (1978). *Steam. Its generation and use*. (39 th edition). New York, United States: The Babcock & Wilcox Company.
- Bahamonde, A. (1998). Eliminación de NO<sub>x</sub> en gases de combustión. Reducción Catalítica Selectiva. *Monografías CYTED, 2001, 1-6*. Recuperado de:  
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A1-001.pdf>  
(Diciembre, 2010)
- Bandosz, T. (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. *Hubbard A. Interface Science and Technology. Vol 7*. (pp. 1-565). New York, Estados Unidos: ELSEVIER
- Bomo, N., Lahaye, J. y Prado, G. (1984). Formation of cenospheres during pyrolysis of residual fuel oil. *Twentieth Symposium (International) on*

*Combustion/The Combustion Institute (1984)* (pp. 903-911). Mulhouse, Francia: ELSEVIER

Bueno, A. (2002). *Reducción de NO<sub>x</sub> en efluentes gaseosos mediante materiales de potasio/carbón conformados. Desarrollo de un modelo cinético*, (Informe de tesis doctoral no publicado). Universidad de Alicante, España.

Castro, J., Rivas, C., Durán A. y Durán, C. (2001). Eliminación de óxido de azufre de corrientes gaseosas: Estado del arte. *Tecnología, Ciencia y Educación, Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Distrito Federal, México Julio-Diciembre, año/vol (16), número 002, 89-100.*

Chang, Q., Lin, W. y Ying, W., (2010). Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal for drinking water. *Journal of Hazardous Materials 184 (2010)* (pp. 515-522). Fargo, USA; Shanghai, China: ELSEVIER

Colannino, J. (2004). *Modeling of Combustion Systems: A Practical Approach*. (1ra. Ed.). Florida, Estados Unidos: Taylor and Francis.

Daud, W. M. A. W. y Ali W. S. W. (2009). Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology 93 (2004)* (pp. 63- 69). Kuala Lumpur, Malaysia: ELSEVIER

De la Torre, E. y González, M., (2007). Estudio del proceso para producción de carbon activado a partir de cuescos de palma africana. *Desarrollo de nuevos procesos de tratamiento de minerals en la pequeña minería aurífera ecuatoriana que han logrado reducir la contaminación ambiental, Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva (2007)* (pp. 27-37). Quito, Ecuador: Departamento de Metalurgia Extractiva Escuela Politécnica Nacional

- EPA, (1999). Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), Why and How They are Controlled. *Clean Air Technology Center (MD-12). Information Transfer and Program Integration Division. Office of Air Quality Planning and Standards U.S: Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, North Carolina 27711*. Recuperado de <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fnoxdoc.pdf> (Marzo, 2013)
- Foster, A., Linney, H., Tennison, S., Cory, R. y Swann D. (1992). The use of carbons produced from phenolic resins for flue gas desulphurization. *FUEL* 72 (1993) (pp. 337-342). Chertsey Road, UK: ELSEVIER
- García, A., Illán, M., Linares, A. y Salinas C. (1997). Potassium-containing briquetted coal for the reduction of NO. *FUEL* 76 (1997) (pp. 499-505). Añicante, España: ELSEVIER
- Gil, F. (1969). *Fuel Oil. Almacenamiento, combustión y contaminación atmosférica*. (1 era. edición). Madrid, España: Blume.
- Guo, J. y Lua. A.C. (2002). Microporous Activated Carbons Prepared from Palm Shell by Thermal Activation and Their application to Sulfur Dioxide Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 251 (2002) (pp. 242-247). Glasgow, Scotland, United Kingdom: ELSEVIER
- Hayes, R. y Kolaczkowski, S.T. (1997). *Introduction to Catalytic Combustion*. (1ra. edición). Amsterdam, Holanda: Gordon and Beach Science Publishers.
- Hong, I. y Ha, B. (2002). Preparation and Application of ACFs Derivated from the Petroleum Pitch and Organometallic Compounds. *Carbon Science Vol 3* (2002) (pp. 146-151). Pohang, Seoul, Korea: Carbon Science

- Izquierdo, T., Rubio, B. y Moliner, R. (2005). Eliminación de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> mediante catalizadores carbonosos procedentes de carbones de bajo rango. *Estrucplan on line* 732. 1-2. Recuperado de:  
<http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/Imprimir.asp?IdEntrega=732>  
(Julio, 2011)
- Izquierdo, T. y Rubio, B. (2008). Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO<sub>2</sub> removal. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) (pp. 199-205). Zaragoza, España: ELSEVIER
- Knop, A. y Pilato, L. (1985). *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance Future Directions*.(1ra. Edición). Berlin, Alemania: Springer Verlag
- Macías, M., Bueno, A., Lillos, M., Salinas C. y Linares A. (2006). SO<sub>2</sub> retention on CaO/activated carbon sorbents. Part 1: Importance of calcium loading and dispersion. *FUEL* 86 (2007) (pp. 677-683). Alicante, España: ELSEVIER
- Macías, M., Bueno, A., Lillos, M., Salinas, C. y Linares, A. (2008). SO<sub>2</sub> retention on CaO/activated carbon sorbents. Part 2: Effect of the activated carbon support. *FUEL* 87 (2008) (pp. 2544-1550). Alicante, España: ELSEVIER
- Macías, M., Bueno, A., Lillos, M., Salinas, C. y Linares A. (2008). SO<sub>2</sub> retention on CaO/activated carbon sorbents. Part III: Study of retention and regeneration conditions. *FUEL* 87 (2008) (pp. 3170-3175). Alicante, España: ELSEVIER
- Marsh, H. y Rodríguez, F. (2006). Activated Carbon, *Applicability of Activated Carbon* (pp. 430-444). North Shields, United Kingdom; Alicante, Spain: Elsevier
- Ministerio del Ambiente (2003). Norma de emisiones al aire desde fuentes fijas de combustión, *TULSMA, Libro VI, Anexo 3* (pp. 379-380), Quito, Ecuador.

- Mondal, P., Mohanty, B. y Majumder, C. (2013). Effect of pH and Treatment Time on the Removal of Arsenic Species from Simulated Groundwater by Using Fe<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> Impregnated Granular Activated Carbon, *Chemical Engineering and Science*, 2013, Vol. 1, No. 2 (pp. 27-31). Roorkees, Indian: Science and Education Publishing
- Montes, M. (2008). La Contaminación atmosférica. Naturaleza y Efecto de los contaminantes. *Jornadas Soluciones catalíticas y de la adsorción para lacontaminación atmosférica*. (pp. 2-10). La Antigua, GUATEMALA: CYTED
- Muylaert, I. (2012). The development of mesoporous phenolic resins as support for heterogeneous catalysis. *Thesis submitted to obtain the title of Doctor of Science: Chemistry, Ghent University Faculty of Sciences, Department of Inorganic and Physical Chemistry*, 2012. Recuperado de <https://biblio.ugent.be/input/download?func=downloadFile&recordId=2964480&fileId=2964482> (Enero, 2012)
- Nakagawa, K., Mukai, S., Tamura, K. y Tamon, H. (2007). Mesoporous activated carbons from phenolic resins. *Chemical Engineering Research and Design. Trans IChemE, Vol 85 (A9), (2007)* (pp. 1331-1337). Shosha, Sapporo, Kyoto, JAPAN: IChemE
- Norit. (2011). Datasheet Products. Recuperado de [http://www.norit.com/files/documents/nai\\_files/HydroDarco%203000.pdf](http://www.norit.com/files/documents/nai_files/HydroDarco%203000.pdf) (Enero, 2012)
- Odriozola, J. (2008). Centrales Térmicas e Incineradoras. *Jornadas Soluciones catalíticas y de la adsorción para lacontaminación atmosférica*. (pp. 1-10). La Antigua, GUATEMALA: CYTED
- Okoroigwe, E. y Saffron, C. (2012). Determination of Bio-Energy potential of Palm Kernel Shell by physicochemical characterization. *Journal of Technology (NIJOTECH) Vol. 31, November 2012, pp. 329-335*. Copyright ©2012



*Faculty of Engineering, University of Nigeria. ISSN 1115-8443. Recuperado de <http://www.google.com.ec/url?sa=t&rct=j&q=cellulose%20content%20kernel%20shell%20palm&source=web&cd=3&cad=rja&ved=0CE8QFjAC&url=http%3A%2F%2Fnijotech.draxarts.com%2Findex.php%2Fnijotech%2Farticle%2Fdownload%2F561%2F513&ei=XiZPUZeaHePk4AOrhoD4Bg&usg=AFQjCNHbp5h7eelwSgqA1hhrTNHOueTlkQ&bvm=bv.44158598,d.dmg> (Marzo, 2012)*

Petunchi, J. (1998). Reducción Catalítica Selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos. Monografías CYTED 1998 A1-007. 7-11. Recuperado de <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-007.pdf> (Diciembre, 2011)

Piñero, E., Cazorla, D., Sainas, C. y Linares, A. (1999). Factors controlling the SO<sub>2</sub> removal by porous carbons: relevance of the SO<sub>2</sub> oxidation step. *Carbon 38 (2000)* (pp. 335-344). Alicante, España: ELSEVIER

Rodas, A., Blass, G. y Panamá, L. (2003). Tecnologías de Desulfurización: Psado, Presente y Futuro. BOLETIN Ile Año 27, VOL. 27, No. 1 Universidad Autónoma de Estado de Morelos. 3-8. Recuperado de <http://www.iie.org.mx/boletin012003/activi.pdf> (Julio, 2011)

Seebold, J. (2013). Plant – Wide NO<sub>x</sub> Reduction projects. *Journal of the International Flame Research Foundation, Article Number 201301, January 2013, ISSN 2075-3071, Atherton, CA, USA.1-26*

Sumathi, S., Bhatia, S. y Lee, K. (2008). Optimization of microporous palm shell activated carbon production for flue gas desulphurization: Experimental and Statical Studies. *Bioresource Technology 100(2009)* (pp. 1614-1621). Pulau Pinang, Malasya: ELSEVIER

United States Department of the Army. (2001). Adsorption and Design Guide. *Engineering and Desing (2001)* (pp.1-100). Recuperado:

de [http://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/COEDG/dg\\_1110\\_1\\_2.pdf](http://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/COEDG/dg_1110_1_2.pdf) (Enero, 2012)

Wark y Warner. (2002). *Contaminación del aire: Origen y Control*. (10ma. Ed.). México, Mexico: Limusa.

Yang, J., Ling, L., Liu, L. y Kang, F. (2002). Preparation and properties of phenolic resin-based activated carbon spheres with controlled pore size distribution. *Carbon 40* (2002) (pp. 911-916). Beijing, Shanxi, China: Pergamon

Yasuda, E., Inagaki, M., Kaneko, K., Endo, M., Oya, A. y Tanabe, Y. (2003). Polymer Blend Technique for Designing Carbon Materials, *Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology* (pp. 129-142). Gunma, Japan: Elsevier

Zhang, Q., Lin, Y., Chen, X. y Gao, N. (2007). A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials 148* (2007) (pp. 671-678). Shanghai, Changsha, Tianjin, China: Elsevier

Zhao, X., Lai, S., Liu H. y Gao L. (2009). Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resin. *Journal of Environmental Sciences Supplement* (pp. S121- S123). Liaoning, China: Science Direct