

Proy. T-13/131

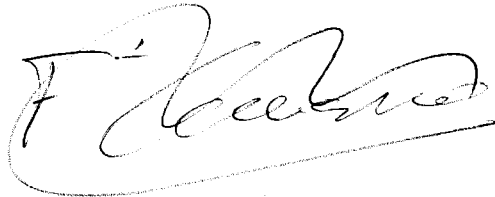
UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 26 OCT 1988
ENTRADA NUM. 2563

**GASIFICACION DE CARBONES ACTIVOS Y MINERALES EN AIRE SECO
Y DIOXIDO DE CARBONO CATALIZADA POR Cr_2O_3 Y MoO_2**

por

FRANCISCO CARRASCO MARIN

Memoria presentada para aspirar al Grado de
Doctor en Ciencias, Sección de Químicas

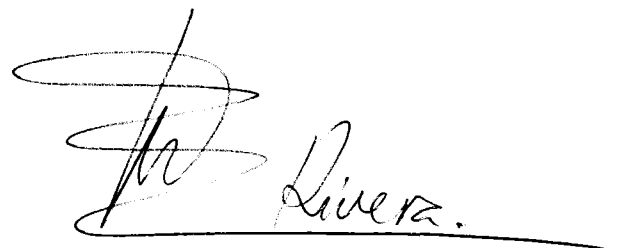


Fdo.: Francisco Carrasco Marín
Ldo. en Ciencias, Sección de Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS



Fdo.: Prof. Dr. D. Carlos
Moreno Castilla. Profesor
Titular del Departamento
de Química Inorgánica de
la Universidad de Granada.



Fdo.: Prof. Dr. D. José
Rivera Utrilla. Profesor
Titular del Departamento
de Química Inorgánica de
la Universidad de Granada.

A mis padres

A Araceli

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla y al Prof. Dr. D. José Rivera Utrilla por su acertada dirección y continuos consejos durante la realización de este trabajo.

Al Prof. Dr. D. Francisco Javier López Garzón y a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Al Prof. Dr. D. José Daniel Martín Ramos, de la Universidad de la Granada, por su desinteresada colaboración en la realización de los diagramas de difracción de rayos-X.

A Araceli Pedrero por su apoyo y su colaboración en los trabajos mecanográficos relativos a este trabajo.

A la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía por la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

INDICE

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCION	3
3.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	20
4.- RESULTADOS Y DISCUSION	38
5.- CONCLUSIONES	147
6.- BIBLIOGRAFIA	151
7.- APENDICES	160

1.- RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la gasificación de carbones en aire y CO_2 catalizada por Cr_2O_3 y MoO_2 . Se han empleado carbones activos procedentes de huesos de aceituna con distinto grado de activación, así como, diferentes carbones minerales españoles que fueron desmineralizados y pirolizados, variando su rango desde antracitas a lignitos.

Estos carbones se caracterizaron mediante adsorción física de gases, porosimetría de mercurio, densidades con mercurio, helio, agua y etanol, y análisis elemental e inmediato.

Sobre estos carbones se depositó cromo a partir de nitrato de cromo disuelto en agua o etanol y cromato amónico disuelto en agua; el molibdeno se depositó a partir de heptamolibdato amónico disuelto en agua.

Los catalizadores se caracterizaron, en las condiciones iniciales de reacción, mediante adsorción física de CO_2 , difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión, así como, por quimisorción de oxígeno y dióxido de carbono. La reactividad de estas muestras se ha estudiado en aire en el rango de temperaturas comprendido entre 733 y 773K y en CO_2 en el rango de 773 a 873K usando para ello un método termogravimétrico. Los valores de reactividad encontrados para las reacciones catalizadas con Cr_2O_3 o MoO_2 se han relacionado con el número de sitios activos superficiales desarrollados en estos óxidos, habiéndose calculado la actividad específica de los mismos. También, se estudia la influencia en la reactividad del porcentaje de estos óxidos presente, así como la presencia de complejos superficiales de oxígeno y azufre en el soporte.

2.-INTRODUCCION

2.1.- REACCIONES DE GASIFICACION C-O ₂ Y C-CO ₂ CATALI- ZADAS POR METALES DE TRANSICION Y SUS OXIDOS	5
2.1.1.- Mecanismos	6
2.1.2.- Interfase carbón-catalizador-gas	10
2.2.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	16

El carbón mineral deberá jugar un papel importante en el panorama energético futuro de los países industrializados, ya que contribuyendo sólo al 34% del consumo energético mundial, sus reservas son aproximadamente del 83% de todas las fuentes primarias de energía (1). Sin embargo, aún deben hacerse considerables esfuerzos para utilizar el carbón mineral como sustituto del petróleo y del gas natural. Además, en los procesos de conversión del carbón se debe tener en cuenta la no contaminación del medio ambiente. Entre los procesos de conversión del carbón mineral, la producción de productos gaseosos ofrece ventajas especiales debido a la alta eficiencia del proceso, facilidad de manejo de los productos gaseosos y distribución fácil y relativamente barata, ya que se puede usar la infraestructura actual para la distribución del gas natural.

Entre los procesos de conversión de los carbones minerales en productos gaseosos, se encuentran la gasificación con aire y con dióxido de carbono. La importancia de estos procesos estriba, tanto en el interés de los productos obtenidos, como en que también participan directamente en el proceso global de gasificación del carbón con vapor de agua para la producción del gas de síntesis (2-6). Como en cualquier reacción heterogénea entre un gas y un sólido, la gasificación de los carbones minerales y sus correspondientes pirolizados va a depender de una serie de

características intrínsecas del sólido, las cuales, fundamentalmente son: la concentración de sitios activos superficiales, su accesibilidad por el gas reactante y el contenido en impurezas inorgánicas y su dispersión en la matriz carbonosa, las cuales pueden actuar como catalizadores o inhibidores de las reacciones de gasificación (7-9). Estos factores están íntimamente relacionados con el rango del carbón original, su procedencia, así como, con su textura porosa.

La influencia en las reacciones de gasificación de ciertos compuestos inorgánicos constituyentes de la materia mineral presente en los carbones minerales, es tal, que a veces se añade a ellos directamente con objeto de aumentar la velocidad de reacción, o bien, disminuir la temperatura del proceso. Por tanto, y desde este punto de vista, la gasificación de un determinado carbón se puede considerar como la reacción entre un gas y un catalizador soportado, carbón+constituyente inorgánico (10-16).

2.1.- REACCIONES DE GASIFICACION C-O₂ Y C-CO₂ CATALIZADAS POR METALES DE TRANSICION Y SUS OXIDOS.

Actualmente, uno de los temas más importantes e intrigantes en el campo de la catálisis heterogénea, es el mecanismo a través del cual las partículas metálicas afectan a la gasificación del carbón. Prueba de ello, es el gran esfuerzo que se está realizando por distintos grupos de investigadores en esta área, lo que ha dado lugar en los últimos años, a un gran número de publicaciones científicas y a varias revisiones bibliográficas, como las llevadas a cabo por McKee (17), Wood y Sancier (4) y Baker (18).

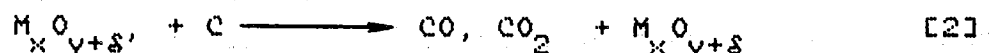
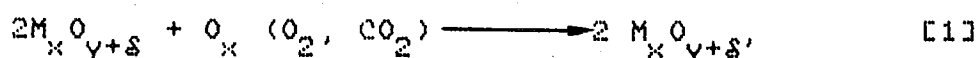
Las reacciones del carbono con oxígeno molecular para producir CO_2 y CO son exotérmicas, y están favorecidas a todas las temperaturas hasta 4000K (19); incrementando la relación CO/CO_2 al incrementar la temperatura de reacción. Por el contrario, la reacción del carbono con CO_2 (reacción de Boudouard) es endotérmica (19), y para un determinado carbón en ausencia de catalizador, ocurre varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción $\text{C}-\text{O}_2$ a la misma temperatura (2). En general, para que la reacción $\text{C}-\text{CO}_2$ se dé con velocidades adecuadas por debajo de 1073K es necesaria la presencia de catalizadores.

2.1.1.- Mecanismos

Es conocido, que muchos de los metales de transición y sus óxidos actúan como catalizadores en las reacciones del carbón en atmósferas oxidantes (4,17,18). Desde hace tiempo, se vienen considerando dos mecanismos generales para explicar las reacciones de gasificación $\text{C}-\text{O}_2$ y $\text{C}-\text{CO}_2$ catalizadas por metales de transición y sus óxidos. Estos mecanismos se denominan de "transferencia electrónica" y de "transferencia de oxígeno". El mecanismo de "transferencia electrónica" fue propuesto por Long y Sykes en el año 1950 (20), y se basa en la observación de que muchos materiales que actúan como catalizadores en las anteriores reacciones, poseen bandas de energía incompletas que son capaces de aceptar electrones de la matriz carbonosa o, alternativamente, poseer electrones lábiles que pueden ser donados al carbón. Esta transferencia electrónica daría lugar a una redistribución de los electrones π , un debilitamiento de los enlaces $\text{C}-\text{C}$ en los bordes de los cristales grafiticos y a un incremento en la fortaleza del enlace $\text{C}-\text{O}$ durante la reacción de oxidación catalizada.

El mecanismo de "transferencia de oxígeno" fue propuesto en 1931 por Neumann, Kröger y Fingas (21); es por tanto el mecanismo más antiguo propuesto, aunque fue olvidado durante algún tiempo, cuando en catálisis heterogénea las reacciones eran explicadas mediante mecanismos de transferencia electrónica. Sin embargo, hoy día existe una gran evidencia experimental en favor de este mecanismo (4,17,18, 22-25). Según este mecanismo de transferencia de oxígeno, el catalizador acelera la velocidad de adsorción de oxígeno sobre los sitios activos de la superficie del carbón, debido a que puede estar presente en dos estados diferentes de oxidación, los cuales son termodinámicamente estables en las condiciones de reacción. La reacción de gasificación ocurrirá pues en dos pasos, en primer lugar la oxidación del catalizador desde el estado de oxidación más bajo al más alto, debido a la atmósfera oxidante y en segundo lugar, la reducción del catalizador al estado más bajo de oxidación, mediante el carbón en la interfase catalizador-carbón. De esta forma el catalizador actuaría como un transportador de oxígeno que sufriría ciclos de oxidación-reducción sobre la superficie del carbón durante el transcurso de la reacción.

En otros casos, el mecanismo de transferencia de oxígeno puede actuar con el catalizador en un único estado de oxidación, a través de oxígeno débilmente enlazado sobre la superficie del óxido (26-28); estando el proceso representado mediante las Ecuaciones [1] y [2]



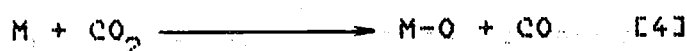
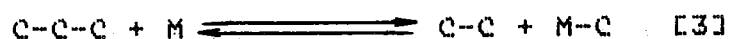
Como ejemplos típicos de metales que dan ciclos redox en la interfase carbón-catalizador en atmósferas oxidantes, bajo las condiciones de reacción, tenemos el cobre, entre CuO y Cu (13,23), vanadio, entre V_2O_5 y V_6O_{13} (24, 27,29-31) y molibdeno, entre Mo , MoO_2 y MoO_3 , dependiendo de la temperatura de reacción (27, 32, 33). Por otra parte, el Cr_2O_3 , el cual es un buen catalizador en la reacción C-O_2 , no puede ser reducido por el carbón en las condiciones de reacción, por lo que, parece bastante probable, que el mecanismo de reacción venga dado por las ecuaciones [1] y [2]; lo que implicaría una quimisorción de oxígeno sobre la superficie del óxido metálico y posteriormente, una transferencia de este oxígeno a la superficie del carbón (27,34). De hecho, se ha demostrado recientemente (13) que el Cr_2O_3 quimisorbe una gran cantidad de oxígeno a las temperaturas de gasificación.

El proceso de oxidación catalizada del carbón es esencialmente químico en naturaleza, ya que, la actividad del catalizador metálico, depende bastante de la naturaleza del gas oxidante. Así, el efecto de metales de transición, como el Fe , es generalmente menos marcado en aire u O_2 que cuando la oxidación se lleva a cabo en CO_2 (35). Otros metales, como la Ag y el Cu , que son muy activos en O_2 , prácticamente no afectan a la gasificación en CO_2 (35), posiblemente; debido a que estos metales tienen más dificultad para disociar el enlace C=O que el más débil O=O . Bastantes metales de transición en forma de óxidos, son excelentes catalizadores para la reacción C-O_2 (23,36-38). Sin embargo, en la reacción C-CO_2 los metales de transición del grupo VIII, son activos en estado elemental. Así, se ha observado (39) que el Fe y el Ni pierden su actividad después de un período inicial de rápida gasificación como consecuencia de su conversión en Fe_2O_3 y NiO . Un calentamiento posterior de estos catalizadores

desactivados, a 1073K durante 3 horas en H₂, redujo los óxidos al estado metálico y la actividad se restauró.

Tashiro (40) ha encontrado, también, que los metales del grupo del Pt son catalizadores activos para la reacción C-CO₂, siendo el Rh el de más alta actividad.

Todos estos resultados han llevado a la conclusión de que, el mecanismo operante en la reacción C-O₂ catalizada por metales de transición y sus óxidos, es el mecanismo de "transferencia de oxígeno". Además, un tercer mecanismo se ha propuesto recientemente (27, 42, 43), para explicar la reacción C-CO₂ catalizada por metales de transición en su estado elemental. Este mecanismo se ha denominado de "ruptura catalizada de enlaces C-C", y enfatiza la habilidad del catalizador para romper directamente enlaces C-C, sin la participación del gas adsorbido sobre la superficie del catalizador. Este, debe también ser capaz de adsorber disociativamente moléculas gaseosas que reaccionen con el carbono adsorbido sobre la superficie del catalizador, por lo que, el catalizador interacciona tanto con el carbón como con el gas reactivo. De acuerdo con este mecanismo, el esquema para la reacción C-CO₂ catalizada por metales de transición sería el siguiente:



El primer paso [3], consiste en la formación de un enlace M-C, que depende de la ruptura de un enlace C-C en el soporte, seguido por la difusión de especies carbonosas a través de, o sobre la superficie del metal. El segundo paso [4], lleva consigo la adsorción disociativa del CO₂, y por último [5], la formación de CO por reacción del car-

bono enlazado al metal con el oxígeno adsorbido sobre otro sitio activo del mismo.

2.1.2.- Interfase carbón-catalizador-gas

El modo mediante el cual actúa un catalizador soportado, está en una gran extensión determinado por la fortaleza de la interacción entre el metal y el soporte. Desde hace bastante tiempo es conocido el importante papel jugado por esta interacción, así como, por el gas reactivo, en la determinación del comportamiento y enlace de los cristallitos metálicos al soporte (43-45).

En las reacciones de gasificación catalizadas existe una serie de factores que influyen en la actividad de la fase catalítica, como son: su fusión, mojado y movilidad sobre la superficie del carbón (15,46,47). La fusión y mojado incrementará la dispersión del catalizador, así como, el acceso a zonas internas del carbón a través del retículo de meso y macroporos, incrementándose de esta forma el número de sitios activos alcanzados por el catalizador. Por otra parte, la movilidad de las partículas del catalizador sobre la superficie del carbón a la temperatura de gasificación, producirá un incremento del número de sitios activos superficiales alcanzados por unidad de tiempo, produciendo un aumento de la actividad del catalizador, llevando consigo la formación de canales y cavidades sobre la superficie del carbón (4,17,18).

Los factores que controlan el grado de interacción de las partículas metálicas con un soporte carbonoso, se pueden comprender fácilmente al considerar las distintas situaciones relativas a la morfología de las partículas metálicas, representadas en la Figura 2.1 y que son matemáticamente descritas por la ecuación de Young. Para el sis-

tema carbón-catalizador-gas en el equilibrio, tenemos:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ms} + \gamma_{mg} \cos\theta \quad [6]$$

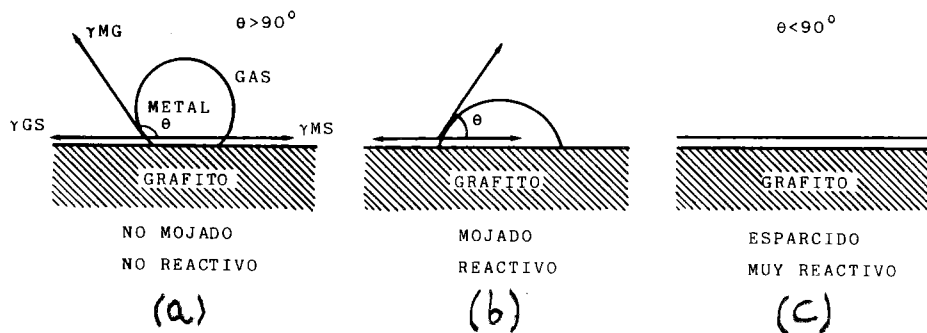


Figura 2.1.- Cambios en la forma de la partícula metálica en función de su grado de mojado sobre una superficie de grafito.

en la que θ es el ángulo de contacto entre la partícula metálica y el soporte; γ es la energía superficial, y los subíndices s, m y g se refieren al soporte, metal y gas respectivamente.

La ecuación [6] puede ser escrita en la forma

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{ms}}{\gamma_{mg}} \quad [7]$$

Si $\gamma_{mg} > \gamma_{gs}$, el ángulo de contacto será mayor de 90° y la partícula estará en una configuración de no mojado del soporte; si la relación anterior es al contrario, entonces θ será menor de 90° y por tanto, la partícula mojará la superficie del soporte. Por último, si $\gamma_{gs} = \gamma_{ms} + \gamma_{mg}$, entonces la partícula mojará completamente al soporte y se esparcirá sobre él. Esto es una simple aproximación termodi-

námica al comportamiento morfológico de las partículas sobre un soporte cualquiera; existiendo factores químicos que pueden, en último extremo, gobernar la geometría que adoptarán las partículas bajo las condiciones concretas de reacción. La habilidad de las partículas para sufrir transformaciones de sus condiciones de no mojado a mojado y, en ciertos casos, a esparcirse sobre el soporte, sugiere que existe un cierto grado de movilidad atómica dentro de las partículas a temperaturas por debajo de los puntos de fusión de los metales y sus óxidos.

Desde hace tiempo, es conocido que cuando se calientan pequeños cristales metálicos soportados sobre grafito, exhiben, a veces, cierta movilidad a una temperatura determinada (48). En general, la movilidad se da a temperaturas próximas a la temperatura Tammann del metal u óxido metálico, la cual se obtiene al multiplicar la temperatura de fusión en grados Kelvin por 0,52. Esta es una relación puramente empírica, basada en el descubrimiento de Tammann (49) de que había una temperatura mínima a la cual un sólido sufriría interacciones sólido-sólido. Bajo estas circunstancias, los defectos en la superficie de un sólido llegan a ser lo suficientemente móviles para que se de una migración iónica superficial. La temperatura Tammann no representa una discontinuidad de comportamiento, sino más bien, una temperatura en cuya proximidad ocurre un cambio rápido en la velocidad de movimiento de los átomos e iones. Por lo que, no es sorprendente que en un sistema donde se dan interacciones débiles metal-soporte, como es el sistema catalizador-carbón, se observe movimiento de partículas metálicas a temperaturas próximas a su temperatura Tammann.

Estudios de microscopía electrónica en atmósfera controlada (18), han mostrado que antes de que se produzca un

ataque catalítico, las partículas localizadas sobre los bordes de los cristales de grafito sufren una transformación desde el estado de no mojado a mojado. Para la reacción grafito-oxígeno, este cambio en morfología de las partículas puede ocurrir a temperaturas por debajo de la temperatura Tammann de la fase catalítica; lo que sugiere que tales partículas están más calientes que la superficie del grafito que las rodea. Esto sería posible, debido al calor extra que las partículas metálicas pueden recibir de la reacción $C-O_2$, la cual es altamente exotérmica. De acuerdo con este razonamiento, en el caso de una reacción endotérmica como la $C-CO_2$, las partículas activas del catalizador estarían más frías que la superficie de grafito que las rodea (18), por lo que, cabe esperar que el cambio en morfología de las partículas del catalizador y su movilidad se den a temperaturas de reacción más altas que en el caso anterior.

Debido a la movilidad del catalizador sobre la superficie carbonosa, la cual es a menudo compleja y variable de un catalizador a otro, la reacción de oxidación del grafito catalizada por metales y óxidos de transición va acompañada, generalmente, por la formación de cavidades localizadas y de canales sobre la superficie del plano basal, así como, por la recesión de bordes de los cristales grafiticos (17,18). Esta movilidad va a depender del tamaño de partícula del catalizador, encontrándose que las más pequeñas presentan una movilidad más vigorosa, y las que poseen un tamaño superior a 1000 nm son inmóviles y catalíticamente inactivas (23). En algunos casos, las partículas pueden colisionar y aumentar de tamaño, por coalescencia, perdiendo su actividad y movilidad (50). La rapidez de movimiento muestra una fuerte dependencia con la temperatura, siendo, generalmente reversible al aumentar o disminuir la misma (27). También, en algunos casos,

la movilidad de las partículas, y por tanto su actividad catalítica, disminuye lentamente con el tiempo al pasar la partícula a un estado químico inactivo (51). Esta pérdida en actividad es más común en el caso de las reacciones catalizadas C-CO₂ y C-H₂O (17). Ocasionalmente puede ocurrir exfoliación de los cristales grafiticos (32), efecto que puede ser debido a la intercalación de las especies catalíticas entre las capas planas de los cristales grafiticos, dando lugar a un considerable hinchamiento a lo largo del eje c.

En la actualidad, no existen explicaciones completamente satisfactorias para la movilidad de las partículas de ciertos catalizadores metálicos sobre superficies carbonosas, además, esta movilidad va a estar fuertemente influenciada por la naturaleza de la atmósfera gaseosa (48). De una forma general, es probable, que la evolución de óxidos de carbono gaseosos en la interfase catalizador-carbón durante las reacciones de oxidación, pueden ayudar a explicar el movimiento vigoroso, y a menudo irregular, de las partículas metálicas; sin embargo, la formación de canales en direcciones cristalográficas preferenciales, es difícil de explicar con este razonamiento.

En las reacciones de gasificación catalizadas en atmósferas oxidantes, la formación de cavidades localizadas sobre los planos basales del grafito comienza cuando el catalizador se pone en contacto con defectos superficiales, como lugares vacantes, produciéndose cavidades en dirección perpendicular al plano basal. A continuación, las cavidades se expanden por recesión de sus bordes, debido a un ataque no catalizado, tomando forma hexagonal. Al continuar la oxidación, las cavidades incrementan su profundidad y su parte superior se hace cada vez más circular. Un ejemplo de este tipo de ataque se da en la ox-

dación de grafito a 773K catalizada por Pt.

Cuando las partículas de catalizador sobre la superficie de grafito están en formas discretas, como se representa en la Figura 2.1.b, mojando la superficie del mismo, el ataque se producirá, fundamentalmente, dando lugar a la formación de canales. Estos canales, pueden estar dirigidos al azar, como en el caso del Cu, o bien, pueden desarrollarse siguiendo direcciones cristalográficas preferenciales, como en el caso del V. Finalmente, cuando las partículas de catalizador exhiben una fuerte interacción con los átomos de carbono situados en los bordes de los cristales grafiticos, y como resultado se esparcen formando una película, la forma de ataque es por recesión de bordes de los cristales grafiticos. La velocidad de ataque por recesión de bordes de los cristales grafiticos es varios ordenes de magnitud mayor, que la producida por formación de cavidades, ya que, implica un mayor contacto entre el catalizador metálico y la superficie del grafito.

Existen bastantes estudios acerca de los cambios topográficos inducidos en la superficie del grafito, por ataque catalítico de los metales y óxidos de transición en la reacción C-O₂ (17,18), sin embargo, es bastante menor el número de trabajos dedicados a este aspecto en el caso de la reacción grafito CO₂, aunque se ha observado que la forma de ataque es similar a la que se produce en la reacción anterior (39,52,53).

Por otra parte, hay que añadir que, los estudios acerca de la movilidad de las partículas catalíticas, así como los cambios topográficos que ésta lleva consigo en las superficies carbonosas durante las reacciones de gasificación, se refieren fundamentalmente a grafitos. En el caso de las mismas reacciones catalizadas usando como so-

portes carbones activos, carbones minerales y sus pirolizados, en los que los cristales grafiticos existentes son bastante más pequeños, y además, poseen una porosidad, en general, mucho mayor, lo que lleva consigo una mayor heterogeneidad superficial, se ha observado también movilidad de las partículas del catalizador durante las reacciones de gasificación (17) aunque, como cabe esperar, los cambios topográficos que esta movilidad produce en la superficie carbonosa son bastante diferentes a los indicados anteriormente. Así, el ataque catalítico de las partículas metálicas al carbón produce un incremento de las cavidades y canales, lo que contribuye a un incremento de la porosidad del sustrato carbonoso hasta un determinado porcentaje de quemado, a partir del cual, la porosidad decrece a medida que se aproxima al 100% de quemado.

2.2.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

El trabajo de esta Memoria, está incluido dentro de una línea de investigación de este Departamento, tendente a conocer el efecto catalítico de los metales y sus compuestos en la gasificación de los carbones minerales españoles y sus pirolizados. En anteriores trabajos llevados a cabo por este grupo (9; 13-16), se ha puesto de manifiesto que el Cu es el metal que presenta la mayor actividad catalítica para la reacción $C-O_2$, de entre los metales comprendidos desde el Cr al Zn. Este hecho, se explicó en base a la mayor movilidad del CuO , a la facilidad de éste para mojar la superficie carbonosa y a su capacidad para dar ciclos redox en las condiciones de reacción. Así, en el caso de ciertos lignitos pirolizados que contenían cobre se observó una reactividad muy alta a una temperatura 190K por debajo de la temperatura Tammann del CuO (831K). Cuando uno de estos lignitos contenía Cr, en el mismo por-

centaje que Cu (alrededor del 3%), también se producía un incremento de reactividad para la reacción C-O₂, pero este era bastante inferior al observado para el Cu. Lo que se explicó en base a que la especie activa, Cr₂O₃, no puede sufrir ciclos redox en las condiciones de reacción, sino más bien, quimisorber oxígeno, lo cual se puso de manifiesto experimentalmente (13). Este oxígeno quimisorbido disociativamente (54), sería el que posteriormente gasificaría al soporte en las zonas próximas a las partículas de óxido metálico. Además, la temperatura Tammann del Cr₂O₃, 1320K, es bastante superior a la del óxido de cobre, por lo que a las temperaturas de reacción estudiadas (733-773K), no mojaría la superficie carbonosa, y no tendría movilidad sobre la misma; estos hechos también explicarían la menor actividad catalítica del cromo frente al cobre.

Por otra parte, es conocido que grafitos que contienen molibdeno (27) presentan una alta reactividad en la reacción C-O₂, debido a la facilidad de este elemento para dar ciclos redox entre MoO₂ y MoO₃ en las condiciones de reacción; además, el MoO₃ presenta una temperatura Tammann (555K), inferior incluso a la del CuO. Estas características hacen pensar que el molibdeno cuando está presente en los carbones, como catalizador de la reacción C-O₂, tenga un comportamiento similar al del cobre.

Como ha sido comentado anteriormente, las reacciones de gasificación catalizadas pueden ser consideradas como la reacción entre un gas reactivo y un catalizador soportado, carbón+constituyente inorgánico. Por tanto, y desde este punto de vista, para una misma fase activa catalíticamente, su actividad va a estar condicionada por la dispersión de esta fase o su concentración de sitios activos superficiales. Esta dispersión, como es conocido (55), va a estar influenciada por el método de preparación del car.

talizador soportado, disolvente y sal precursora usada, contenido en fase activa, pretratamiento del catalizador soportado, estructura porosa del soporte y su naturaleza química superficial. Una vez conocida la dispersión y naturaleza química del catalizador, sería posible conocer su actividad específica, o "frecuencia turnover" (TOF), la cual, es el mejor parámetro para comparar el comportamiento de diferentes catalizadores en una reacción particular (56).

De acuerdo con lo expuesto, en el presente trabajo se estudian las reacciones de gasificación de carbones activos y carbones minerales pirolizados con aire y dióxido de carbono, catalizadas por cromo y molibdeno. Estas dos reacciones, $C-O_2$ y $C-CO_2$, se han escogido en base a su importancia tecnológica, así como, a que una es exotérmica y otra endotérmica y además, las reacciones catalizadas presentan, posiblemente, mecanismos de reacción diferentes. Como objetivos de este trabajo se pretende conocer:

- a) Influencia del método de preparación de los catalizadores soportados en la reactividad de los carbones.
- b) Influencia de las características superficiales y texturales de los carbones (soportes) en la dispersión de la fase activa catalíticamente, y su relación con la reactividad de los carbones. En este sentido, se han incluido en este estudio carbones activos de muy bajo contenido en cenizas y de diferente porosidad; comparando los resultados con aquellos obtenidos en carbones minerales pirolizados de diferente rango.
- c) Efectos que producen la presencia de complejos superficiales de oxígeno y azufre en la actividad de los catalizadores metálicos soportados.

d) Actividades específicas de estos metales y su comparación con las correspondientes a otros metales de transición, previamente obtenidas por nosotros.

EXPERIMENTAL

3.1.- CARBONES MINERALES	21
3.1.1.- Análisis elemental	22
3.1.2.- Análisis inmediato	23
3.1.3.- Proceso de desmineralización	24
3.1.4.- Proceso de pirólisis	25
3.2.- CARBONES ACTIVOS	26
3.3.- FIJACION DE COMPLEJOS SUPERFICIALES DE OXIGENO Y AZUFRE EN LOS CARBONES	28
3.4.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	30
3.5.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE CARBON	31
3.5.1.- Adsorción física de gases	31
3.5.2.- Densidades de las muestras de carbón	31
3.5.3.- Porosimetría de mercurio	32
3.6.- MEDIDAS DE LA REACTIVIDAD DE LOS CARBONES EN AIRE SECO Y DIOXIDO DE CARBONO	33
3.7.- DIFRACCION DE RAYOS X	35
3.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	36
3.9.- QUIMISORCION DE OXIGENO Y DIOXIDO DE CARBONO SOBRE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS	37

Para la realización del trabajo experimental contenido en esta Memoria, se han empleado los materiales y métodos experimentales que a continuación se describen.

3.1.- CARBONES MINERALES

Para el presente trabajo se han seleccionado ocho carbones minerales, cuyo rango varía de antracitas a lignitos, siendo muestras representativas de distinta procedencia. Esta información se recoge en la Tabla 3.1, y en ella también se indica la nomenclatura de los mismos.

TABLA 3.1

**Nomenclatura, rango y procedencia de los
carbones minerales**

Carbón	Rango	Procedencia
D5	Antracita	Bembibre, Capa γ -Marcelina.
A1	Antracita	Bembibre, Capa α 1-Marcelina.
C16	Bituminoso	Hullera del Aller, Pozo Santiago.
B2	Bituminoso	La Robla, León.
C12	Bituminoso	Pozo Santa Bárbara, Hullera del Turón Asturias.
A	Lignito	Mina Corta Alloza, Tenuel.
K	Lignito	As Pontes de García Rodríguez,
H	Lignito	As Pontes de García Rodríguez,

Continúa en los apéndices correspondientes.

Estos carbones fueron molturados y tamizados a un tamaño comprendido entre 0,15 y 0,25 mm.

Con objeto de conocer la composición química y el contenido en cenizas, volátiles y humedad, se han llevado a cabo los análisis elemental e inmediato de estos carbones.

3.1.1.- Análisis elemental

El contenido en C,H,N se ha determinado en un analizador elemental Leco 600 y el contenido en azufre en un analizador Leco SC-32, pertenecientes al Instituto de Carboquímica (Zaragoza). El porcentaje en oxígeno se determinó por diferencia. Los resultados obtenidos en los carbones minerales originales se recogen en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2
Análisis elemental de los carbones minerales
originales referidos a muestra seca (%)

Carbón	C	H	N	S	O
D5	86,99	1,28	0,60	0,85	-----
A1	82,37	3,64	1,85	1,05	2,09
C16	74,83	3,32	1,25	2,02	1,71
B2	78,68	3,28	1,79	1,91	5,29*
C12	84,72	5,37	2,04	1,22	3,85
A	56,14	4,62	0,66	4,43	26,02
K	45,79	4,55	0,60	2,26	36,53
H	38,42	4,98	0,67	2,95	34,58

* Calculado a partir del % Cfijo.

3.1.2.- Análisis inmediato

Mediante este análisis se determinan los porcentajes de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.

Para la determinación de humedad se ha seguido la norma D3173-73 de la ASTM (57). El método consiste en secar la muestra al aire a una temperatura comprendida entre 378 y 383K. La humedad se calcula por diferencia de pesada.

El contenido en materia volátil se determinó de acuerdo con la norma D3175-73 de la ASTM (57). Para ello, se pesa aproximadamente un gramo de muestra en un crisol previamente calcinado y tarado. El crisol tapado se introduce en un horno a una temperatura de 1173K durante 7 minutos. Transcurrido este tiempo, se saca del horno y se deja enfriar en un desecador. Cuando el crisol se encuentra a temperatura ambiente se vuelve a pesar y por diferencia se determina el porcentaje de materia volátil.

La determinación del contenido en cenizas se ha llevado a cabo mediante el método ASTM norma D3174-73 (57). Para lo cual, cantidades comprendidas entre 1 y 2 gramos, tamizadas entre 0,15 y 0,25 mm, se quemaron en un horno a 1083K durante un período de cuatro horas, enfriándose el crisol hasta temperatura ambiente en el mismo horno. Una vez conocido el peso del residuo, por diferencia se conoció el contenido en cenizas de los carbones originales.

El contenido en carbono fijo de los carbones se calculó restando de 100 la suma de los contenidos en materia volátil y cenizas, ambos libres de humedad. Los resultados de estos análisis se recogen en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3
Análisis inmediato de los carbones minerales
originales (%)

Carbón	Humedad	Mat. Volátil ^a	Cenizas ^a	Cfijo ^a
D5	8,2	1,7	16,1	82,2
A1	1,4	12,2	9,0	78,8
C16	0,9	12,4	16,9	70,7
B2	3,6	12,2	22,7	65,1
C12	0,2	33,7	2,8	63,5
A	15,9	36,3	8,1	55,6
K	19,6	46,2	10,3	43,5
H	13,9	49,3	18,4	32,3

a) Referido a muestra seca.

3.1.3.- Proceso de desmineralización

Con objeto de reducir el contenido en materia inorgánica de los carbones minerales, se ha seguido el método descrito por Bishop y Ward (58), el cual consta de las siguientes etapas:

I.- Se tratan 50 gramos de carbón con 333 cm³ de HCl 5 N. La mezcla se agita durante una hora a una temperatura comprendida entre 328-333K.

II.- Transcurrido este tiempo se filtra el carbón y se le adicionan 300 cm³ de HF concentrado, manteniéndose la agitación durante una hora, siendo la temperatura la misma que anteriormente.

III.- Se vuelve a filtrar el carbón y se trata con 200 cm³ de HCl concentrado durante 20 minutos y a la misma temperatura.

IV.- Se procede a lavar el carbón con agua destilada hasta ausencia de cloruros, y se seca en estufa a 383K hasta pesada constante.

Las muestras desmineralizadas se denominarán de ahora en adelante añadiendo la letra D al nombre del carbón original. El análisis inmediato de los carbones desmineralizados se recoge en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4

Análisis inmediato de los carbones minerales desmineralizados referidos a muestra seca (%).

Carbón	Materia Volátil	Cenizas	Cfijo
D5D	3,3	2,9	93,8
A1D	9,5	1,4	89,1
C16D	10,2	2,7	87,1
B2D	11,4	1,5	87,1
C12D	25,4	0,4	75,2
AD	38,5	0,8	60,7
KD	46,6	1,4	52,0
HD	50,7	1,1	48,8

3.1.4.- Proceso de pirólisis

Los carbones originales desmineralizados se pirolizaron en corriente de N_2 (99,998%) con un flujo de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, a una temperatura de 1133K durante 30 minutos. La velocidad de calentamiento hasta la temperatura de pirólisis fue de $5^\circ\text{K}/\text{min}$. Para la pirólisis se utilizó un horno Heraeus, modelo R0 10/100, provisto de programador de tem-

peratura Jumo-Digimat. La nomenclatura de estas muestras se hará añadiendo la letra P al nombre de los carbones desmineralizados.

Los carbones desmineralizados-pirolizados, fueron de nuevo tamizados entre 0,15 y 0,25 mm, siendo este tamaño de partícula el usado en todas las experiencias.

El análisis elemental de las muestras desmineralizadas y pirolizadas, realizado según se indica en el Apartado 3.1.1, se recoge en la Tabla 3.5.

TABLA 3.5

Análisis elemental de los carbones minerales desmineralizados-pirolizados (%)

Carbón	C	H	N	S	O
D5DP	88,58	1,16	0,66	0,25	6,35
A1DP	82,94	1,35	1,08	1,18	11,95
C16DP	82,16	1,27	1,16	1,14	11,27
B2DP	87,28	1,03	1,47	1,28	7,24
C12DP	87,16	1,07	1,67	0,89	8,71
ADP	84,66	1,35	0,82	2,73	9,14
KDP	80,32	1,45	1,00	1,88	12,75
HDP	80,09	1,51	1,04	2,58	12,58

3.2.- CARBONES ACTIVOS

Los carbones activos se han preparado a partir de huesos de aceituna. También se ha utilizado un carbón activo comercial Norit-RX Extra.

La preparación de los carbones activos a partir de huesos de aceitunas, ya ha sido ampliamente descrita en Tesis Doctorales realizadas en este Departamento (59,60). De forma resumida, este proceso se realizó de la siguiente manera: el material se molturó y tamizó entre 1,4 y 2 mm; se lavó con H_2SO_4 al 10% durante 6 horas y posteriormente con agua destilada, secándose a continuación a temperatura ambiente. Posteriormente, se carbonizó en corriente de N_2 (99,998%) a $300\text{ cm}^3/\text{min}$ y a la temperatura de 1273K durante 30 minutos. La velocidad de calentamiento fue de 5 K/min. Para ello, se utilizó el mismo horno mencionado anteriormente. El material carbonizado se activó en corriente de CO_2 (99,998%), flujo de $300\text{ cm}^3/\text{min}$, a una temperatura de 1263K durante diferentes períodos de tiempo. La denominación de las muestras, así como, tiempos de activación, porcentajes de quemado y de cenizas se recogen en la Tabla 3.6.

TABLA 3.6

Tiempos de activación, porcentajes de quemado y de cenizas de los carbones activos

Carbón	t (h)	% Q	% Cenizas
HA1	0	0	0,06
HA2	0,5	5,30	0,07
HA3	1	8,34	0,08
HA4	2,5	16,91	0,09
HA5	5	27,25	0,10
HA6	10	44,15	0,10
HA7	20	83,83	0,12

3.3.- FIJACION DE COMPLEJOS SUPERFICIALES DE OXIGENO Y AZUFRE EN LOS CARBONES

La fijación de complejos superficiales de oxígeno se ha llevado a cabo siguiendo los métodos que a continuación se explican (61, 62). Uno de ellos, consistió en pasar una corriente de aire saturada con vapor de agua a 298K (presión de vapor = 12,8 Torr), sobre una muestra de carbón a la temperatura de 573K y durante 16 horas. El otro método, consistió en tratar el carbón con agua oxigenada al 30% (1 gramo de carbón / 50 cm³ de disolución) durante 48 horas a 298K, manteniendo una agitación periódica. El agua oxigenada utilizada fue Merck, reactivo para síntesis. Después de este tratamiento las muestras se lavaron con agua destilada.

La introducción de complejos superficiales de azufre se ha llevado a cabo siguiendo el método descrito en (63). Así, se mezcló homogéneamente carbón con azufre en proporción 1:5, y se calentó esta mezcla a 20K/min hasta 873K en flujo de N₂ (99,998%) con una velocidad de 100 cm³/min. Se prepararon dos porciones diferentes, las cuales difieren en el tiempo de tratamiento a la máxima temperatura; en un caso el tiempo fue nulo y en el otro de 30 minutos. Después de este tratamiento, las muestras se lavaron con CS₂ para eliminar el azufre físicamente depositado, secándose posteriormente en una estufa de vacío a 383K.

La denominación de todas estas muestras, junto con su tratamiento se recoge en la Tabla 3.7.

El análisis elemental de las muestras recogidas en la Tabla 3.7 y realizado según se indica en el apartado 3.1.1, se muestra en la Tabla 3.8.

TABLA 3.7

Denominación de las muestras y tratamientos para fijar complejos superficiales de oxígeno y de azufre

Carbón	Tratamiento	Temperatura (K)	Tiempo (h)
D5DP-A	aire húmedo	573	16
B2DP-A	aire húmedo	573	16
ADP-A	aire húmedo	573	16
D5DP-O	agua oxigenada	298	48
B2DP-O	agua oxigenada	298	48
HDP-O	agua oxigenada	298	48
HA2-O	agua oxigenada	298	48
HA6-S1	S	873	0
HA6-S2	S	873	0,50

TABLA 3.8

Análisis elemental de los carbones recogidos en la Tabla 3.7

Carbón	C	H	N	S	O
D5DP-A	86,85	1,34	0,36	0,20	8,15
B2DP-A	84,21	1,71	1,42	1,16	9,80
ADP-A	71,16	2,21	0,51	2,01	22,61
D5DP-O	87,87	1,21	0,58	0,20	7,94
B2DP-O	84,97	1,14	1,40	1,45	9,54
HDP-O	75,72	2,01	1,07	1,73	18,07
HA2-O	88,73	0,94	0,56	0,00	9,67
HA6-S1	85,96	1,20	0,24	7,52	5,08
HA6-S2	87,37	0,38	0,36	6,45	5,44

3.4.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

La deposición de cromo y molibdeno sobre las diferentes muestras de carbón (desmineralizados-pirolizados y activos) se ha llevado a cabo de acuerdo con la siguiente metodología, la cual ha sido descrita anteriormente (16, 31). La sal precursora se disolvió en agua destilada o etanol absoluto (Panreac, reactivo análisis), mezclándose cantidades apropiadas de estas disoluciones con muestras de carbón, al objeto de depositar alrededor de un 2-3% de metal sobre el sólido. Después, se evaporó el disolvente en una lámpara de infrarrojos a una temperatura de 333K, secándose posteriormente las muestras en una estufa a 383K durante 15 horas.

En el caso del cromo, se emplearon como sales precursoras $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua o etanol, y $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ disuelto en agua; utilizándose 20 cm^3 de disolvente/gramo de carbón. Para el molibdeno se utilizó $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua, empleándose también 20 cm^3 de $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ carbón. Todos estos productos fueron Merck, reactivos para análisis.

El contenido exacto en metal de estas muestras se determinó por pesada del residuo resultante de la combustión completa del carbón a 923K, teniendo en cuenta el contenido en cenizas del mismo. En el caso del cromo el residuo era Cr_2O_3 y en el del molibdeno MoO_3 ; lo cual se comprobó mediante difracción de rayos-X de dichos residuos.

Todas las muestras descritas, tanto en este apartado como en los anteriores, se conservaron en desecador con P_2O_5 hasta su utilización.

3.5.- CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE CARBÓN

La caracterización de las muestras de carbón, para conocer la superficie específica y textura porosa de las mismas, se ha realizado mediante adsorción física de gases, estudio de densidades y porosimetría de mercurio. A continuación se describirán brevemente estas técnicas.

3.5.1.- Adsorción física de gases

La adsorción física de gases se ha llevado a cabo en un aparato volumétrico, el cual ha sido ampliamente descrito anteriormente (64-66). Como adsorbatos se han utilizado N_2 (99,998%) a 77K y CO_2 (99,998%) a 298K. Aplicando, para el cálculo de la superficie específica aparente, la ecuación BET a los datos de adsorción de N_2 a 77K y la de DR a los de adsorción de CO_2 a 298K. Las áreas moleculares de los adsorbatos a las temperaturas consideradas, fueron de $0,162 \text{ nm}^2$ y de $0,253 \text{ nm}^2$ para N_2 a 77K y CO_2 a 298K respectivamente (67-69). El tiempo de equilibrio considerado entre dos puntos experimentales de las medidas de adsorción fue de una hora. Los adsorbentes se desgasificaron a 383K durante 12 horas y con un vacío del orden de 10^{-6} Torr ($1,333 \cdot 10^{-4}$ Pa).

3.5.2.- Densidades de las muestras de carbón

Se determinaron las densidades verdadera y de partícula de las diferentes muestras de carbón. La densidad verdadera de un sólido poroso, es el peso de una unidad de volumen del sólido libre de poros; en este trabajo se determinaron con He, agua y etanol. Para la determinación de la densidad con He a 307K se ha usado un aparato volumétrico descrito con anterioridad (70). Las densidades con agua y etanol se determinaron picnométricamente a 298K

(71), después de siete días de contacto para conseguir el equilibrio. Antes de añadir el líquido picnométrico las muestras se desgasificaron a vacío (10^{-3} Torr) durante una hora, añadiéndose después el líquido sin que la muestra se pusiera en contacto con la atmósfera.

La densidad de partícula es el peso de una unidad de volumen del sólido incluyendo poros y grietas. Esta densidad se ha determinado mediante desplazamiento con mercurio a 298K y a una presión de 4 Kg/cm^2 (392,2 KPa) para evitar los espacios interparticulares.

A partir de los datos de densidad, se determinaron los volúmenes de poros accesibles al He, V_T , (volumen total de poros) y los accesibles al agua y etanol mediante la ecuación [1]

$$V_x = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_x} \quad [1]$$

Siendo ρ_{Hg} = densidad con mercurio; ρ_x = densidad con He, H_2O o etanol; V_x = volumen de poros accesible a He, H_2O o etanol.

3.5.3.- Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio permite determinar el volumen de mercurio penetrado en los poros y espacios entre partículas de un sólido poroso, mediante aplicación de una determinada presión. Como es conocido (72), el radio de los poros llenados con mercurio a una determinada presión (suponiendo los poros cilíndricos), es inversamente proporcional a la misma.

Las porosimetrías de mercurio se realizaron en un porosímetro Carlo Erba, modelo 200, capaz de alcanzar una

presión de 2000 Kg/cm^2 (196,1 MPa), lo que permite conocer el volumen de poros con un diámetro superior a 7,5 nm.

3.6.- MEDIDAS DE LA REACTIVIDAD DE LOS CARBONES EN AIRE SECO Y DIOXIDO DE CARBONO

Para la determinación de la reactividad de las muestras de carbón en las reacciones de gasificación con aire seco y CO_2 , se ha usado una termobalanza Mettler, modelo TA3000; este sistema experimental ha sido ampliamente descrito anteriormente (70).

La cantidad de muestra utilizada en todos los casos fue de aproximadamente 10 mg; la cual se colocó en un platillo de cuarzo poroso, para disminuir los fenómenos de difusión, situándose éste en el brazo de la microbalanza mediante un hilo de platino.

La gasificación de los carbones en aire seco se llevó a cabo en el rango de temperaturas comprendido entre 733-773K, mientras que en el caso del CO_2 el rango estudiado fue de 773-873K. Previamente a las medidas de reactividad las muestras eran calentadas, en la misma termobalanza, con una velocidad de calentamiento de 20K/min en corriente de N_2 (99,998%) hasta una temperatura de 873K, esta temperatura se mantenía durante 5 minutos y posteriormente se descendía a la temperatura de reacción, cambiando automáticamente, una vez alcanzada ésta, la corriente de N_2 por la del gas reactivo. En todos los casos el flujo de gas utilizado fue de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$. De estas experiencias, se obtuvieron las curvas de quemado en función del tiempo, así como, las correspondientes curvas diferenciales TGD de pérdida de peso por unidad de tiempo en función del tiempo.

La reactividad máxima, R_T , de las muestras se ha calculado a partir de la Ecuación [2]

$$R_T = \frac{1}{W_0(\text{slc})} \left(\frac{dW}{dt} \right)_{\text{max}} \quad [2]$$

donde:

$W_0(\text{slc})$ = peso inicial de muestra de carbón seco y libre de cenizas

$\left(\frac{dW}{dt} \right)_{\text{max}}$ = máxima pérdida de peso por unidad de tiempo, la cual se dedujo de la curva TGD.

Una vez conocido el valor de R_T a diferentes temperaturas, para una misma muestra y gas reactivo, se calculó la energía aparente de activación, E_a , mediante la ecuación de Arrhenius, [3]

$$\ln R_T = \ln R_0 - \frac{E_a}{RT} \quad [3]$$

donde R_0 es el factor preexponencial, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Con objeto de conocer la reproducibilidad de los valores de R_T , en algunos casos, las medidas se repitieron, a diferentes temperaturas, hasta un máximo de cinco veces, obteniéndose una reproducibilidad con un error menor del 3%. Los errores en los cálculos de R_0 y E_a se han determinado siguiendo un método de regresión lineal, que asigna a cada valor de la variable dependiente, un peso estadístico igual a la inversa de éste al cuadrado.

3.7.- DIFRACCION DE RAYOS X

Con objeto de conocer la naturaleza química del metal depositado sobre el carbón, en las condiciones iniciales de reacción, es decir, una vez que fueron calentadas en N_2 a 873K durante 5 minutos, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X (DRX). Este mismo estudio también se realizó con muestras parcialmente gasificadas como se verá en el siguiente capítulo. Para ello, se empleó un equipo Philips PW1710 usando la radiación $Cu K_{\alpha}$, eliminándose la radiación K_{β} mediante un filtro de Ni. Por otra parte, también mediante DRX se ha determinado el tamaño medio, \bar{d} , de las partículas de catalizador metálico, mediante la expresión de Sherrer (73), Ecuación [4].

$$\bar{d} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [4]$$

donde K es una constante igual a 0,95 relacionada con la forma del cristal y la forma de definir β y \bar{d} ; $\lambda = 0,15405$ nm; θ = ángulo de Bragg y β viene dado por la expresión [5]

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad [5]$$

siendo B = anchura del pico de difracción a estudiar, en su altura media y b = anchura del pico de difracción, en su altura media, de un material policristalino con tamaño de cristal mayor de 100 nm; en este caso se ha utilizado el pico de difracción (041), (130) para la corrección de los picos del Cr_2O_3 y el (021) para el MoO_3 de la $\alpha-Al_2O_3$. Las medidas tanto de B como de b vienen expresadas en radianes.

3.8.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) se ha utilizado en este trabajo, con algunas muestras seleccionadas, al objeto de determinar la distribución del tamaño de partícula del catalizador metálico soportado sobre el carbón y su tamaño medio \bar{d} , así como, la forma de estas partículas. Para ello se utilizó un microscopio electrónico Zeiss, modelo EM10C, perteneciente a los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, y trabajando con aumentos comprendidos entre 50.000 y 100.000.

Las muestras estudiadas habían sido previamente tratadas en N_2 a 873K durante 5 minutos (condiciones iniciales de reacción). Estas fueron molturadas y dispersadas en tolueno durante 30 minutos mediante un aparato de ultrasonidos. Posteriormente, un par de gotas de estas suspensiones se depositaron sobre rejillas de cobre de 300 mallas, con película de carbón perforada, suministradas por Emscope.

El estudio de las fotografías obtenidas en el microscopio electrónico se ha realizado mediante un procesador de imágenes IBAS 2000 Kontron, perteneciente a los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. El número de partículas analizadas para cada muestra, estuvo comprendido entre 1500 y 2000. El ordenador del procesador de imágenes nos permite obtener: el área de las partículas proyectada en un plano, diámetros máximos y mínimos, diámetro del círculo de igual área que la proyección en un plano de las partículas, así como, el factor de forma (circularidad) de las partículas, el cual varía entre 0 y 1 (círculo).

3.9.- QUIMISORCIÓN DE OXÍGENO Y DIOXÍDO DE CARBONO SOBRE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

La cantidad de sitios activos superficiales en el óxido metálico, al inicio de la reacción, capaces de quimisorber oxígeno o dióxido de carbono se determinó de la siguiente forma. Una porción de muestra de alrededor de 10 mg. en peso, se calentó en la termobalanza hasta una temperatura de 873K en flujo de N_2 , la temperatura se mantuvo durante 5 min. A continuación, se descendió la temperatura hasta 553K cambiándose en ese momento el flujo de N_2 por aire, registrándose el incremento de peso durante 10 min. Para cada carbón, la experiencia se realizó con y sin el óxido metálico soportado, siendo la diferencia en el aumento de peso entre las dos experiencias, la cantidad de oxígeno quimisorbido por el óxido metálico, la cual puede considerarse como una medida del número de sitios activos superficiales. La elección de 553K como la temperatura de quimisorción de oxígeno, se hizo en base a los resultados obtenidos al hacer diferentes barridos de temperaturas con muestras seleccionadas, comprobándose que a esa temperatura se producía el máximo incremento de peso.

La quimisorción de CO_2 se ha llevado a cabo siguiendo la misma metodología que en el caso del oxígeno, sólo que la temperatura a la cual se realizaron las experiencias fue de 673K, ya que se comprobó que a esa temperatura se producía un máximo en el aumento de peso. Después de la quimisorción de CO_2 , se comprobó por DRX que no había cambio en la composición ni en el valor de \bar{d} , tanto en el caso del Cr_2O_3 como en el del MoO_2 .

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.- CARACTERIZACION DE LOS CARBONES	40
4.1.1.- Carbones minerales desmineralizados y pirolizados	40
4.1.2.- Carbones activos	46
4.2.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES	54
4.2.1.- Superficies específicas	55
4.2.2.- Tamaño de partícula de los óxidos metá- licos soportados	57
4.2.3.- Quimisorción de oxígeno y dióxido de carbono por los óxidos metálicos sopor- tados	75
4.3.- REACTIVIDAD DE LOS CARBONES EN SUS REACCIONES DE GASIFICACION CON AIRE SECO Y DIOXIDO DE CARBONO CATALIZADAS POR Cr_2O_3 Y MoO_2	81
4.3.1.- Reactividad en aire seco	81
4.3.1.1.- Gasificación catalizada por el Cr_2O_3 ..	95
4.3.1.2.- Gasificación catalizada por el MoO_2 ...	104

4.3.1.3.- Actividad específica del Cr_2O_3 y MoO_2 en la gasificación de carbones catali- zada en aire	109
4.3.1.4.- Reactividad de los carbones con comple- jos superficiales de oxígeno y azufre, conteniendo Cr y Mo	115
4.3.2.- Reactividad en dióxido de carbono	116
4.3.2.1.- Gasificación catalizada por el Cr_2O_3 ..	128
4.3.2.2.- Gasificación catalizada por el MoO_2 ...	136
4.3.2.3.- Actividad específica del Cr_2O_3 y MoO_2 en la gasificación de carbones catali- zada en dióxido de carbono	141
4.3.2.4.- Reactividad de los carbones con comple- jos superficiales de oxígeno y azufre, conteniendo Cr y Mo	145

En el presente Capítulo se procederá a la presentación y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, tal aplicar las técnicas descritas en el Capítulo anterior. Para ello, se seguirá el siguiente esquema: en primer lugar se discutirán las características superficiales y texturales de los carbones usados, ya que, éstas propiedades del sólido son muy importantes a la hora de abordar su comportamiento en las reacciones de gasificación. En segundo lugar, se procederá a la discusión de los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores que contienen Cr y Mo, tanto en lo que se refiere a las variaciones en superficie específica de los soportes, así como, al tamaño de partícula de los cristalitas metálicos soportados y su capacidad para quimisorber oxígeno y dióxido de carbono. Por último, se abordará la discusión de los resultados obtenidos en las reacciones de gasificación C-aire, y C-CO₂, tanto catalizadas como no catalizadas y la posible relación que presenten con el tamaño de partícula del catalizador metálico, así como, con las características de los carbones; por último, se tratará la influencia de los complejos superficiales de los carbones en las anteriores reacciones.

4.1.- CARACTERIZACION DE LOS CARBONES

Debido a que se han usado dos tipos de carbones, minerales y activos, su estudio se hará por separado.

4.1.1.- Carbones minerales desmineralizados y pirolizados

Ya que el objetivo central de este trabajo es el estudio del efecto catalítico del cromo y molibdeno en las reacciones de gasificación C-aire y C-CO₂, los carbones

minerales originales se desmineralizaron para reducir al máximo el alto contenido de materia inorgánica que poseen (Tabla 3.3), ya que ésta puede influir en el comportamiento de los catalizadores que se añaden. En la Tabla 3.4., aparecen los porcentajes de cenizas de los carbones una vez desmineralizados. Si se comparan los % de cenizas expuestos en ambas Tablas, se puede comprobar que el proceso de desmineralización ha sido bastante efectivo al reducir el contenido en materia inorgánica, ya que se ha conseguido eliminarla entre un 85 y un 95% con respecto a las muestras originales. Por otra parte, y con objeto de que en los datos de reactividad no influya el contenido en materia volátil de los carbones originales desmineralizados, éstos se pirolizaron como ya se comentó en el Apartado 3.1.4. Por estas razones es por lo que se aborda directamente el estudio de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados.

Es interesante destacar, de los porcentaje de S recogidos en las Tablas 3.2. y 3.5., que el proceso de desmineralización y pirólisis no elimina completamente el S presente, e incluso en las muestras A1 y H prácticamente el porcentaje permanece invariable, lo que fundamentalmente indica que el S de estos carbones es de naturaleza orgánica, encontrándose unido a la estructura del carbón.

Las características superficiales y texturales de estos carbones se recogen en las Tablas 4.1 y 4.2. En primer lugar, los valores de $S(\text{CO}_2)$ son siempre mayores que los de $S(\text{N}_2)$, siendo las diferencias menores en el caso de las muestras que provienen de lignitos. Esta tendencia es ampliamente conocida y ha sido discutida en numerosos trabajos en el sentido de que la molécula de CO_2 a 298 K, en carbones, es más accesible que el N_2 a 77 K a la mayor parte de la microporosidad, como consecuencia de su peque-

ño tamaño crítico y de que la alta temperatura de adsorción minimiza los problemas de difusión del adsorbato (9, 70, 71, 74, 75). Esto también explica, que en los carbones pirolizados que provienen de carbones de alto rango las diferencias entre $S(\text{CO}_2)$ y $S(\text{N}_2)$ sean mayores. De acuerdo con esto, los valores de $S(\text{CO}_2)$ parecen ser más representativos de la superficie de un carbón que los valores de $S(\text{N}_2)$.

TABLA 4.1
Valores de las superficies equivalentes, porcentaje de cenizas y de las densidades con mercurio, helio, agua y etanol de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados

Carbón	Cenizas (%)	$S(\text{N}_2)$ (m^2/g)	$S(\text{CO}_2)$ (m^2/g)	ρ_{Hg}	ρ_{He}	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	ρ_{EtOH}
					(g/cm^3)		
D5DP	3,0	8,0	424	1,554	1,953	1,874	1,687
A1DP	1,5	20,9	695	1,559	1,967	1,758	1,674
C16DP	3,0	8,2	581	1,473	1,924	1,758	1,658
B2DP	1,7	3,2	540	1,485	1,841	1,755	1,633
C12DP	0,5	< 0,4	509	1,385	1,845	1,860	1,519
ADP	1,3	72	669	1,285	1,896	1,724	1,721
KDP	2,6	326	832	1,096	2,032	1,607	1,739
HDP	2,2	117	670	1,105	2,035	1,724	1,753

A partir de los datos de densidades que aparecen en la Tabla 4.1 y de las porosimetrías de mercurio (las cuales se recogen en las Figuras A.1 a A.8 del Apéndice), se han calculado los distintos valores de volúmenes de poros que se recogen en la Tabla 4.2. Como puede comprobarse en

ésta, el valor de V_T (volumen total de poros abiertos al He) incrementa al disminuir el rango del carbón de procedencia; este incremento se debe fundamentalmente a un aumento en el volumen de macroporos, V_3 , y a un ligero incremento en el valor de V_2 . Es por ello que, al disminuir el rango del carbón original, la accesibilidad a los poros incluidos en el volumen V_1 se hará mayor. Por otra parte, y como es lógico, el incremento en V_T hace aumentar el porcentaje de porosidad, P.

TABLA 4.2
Textura porosa de los carbones minerales
desmineralizados y pirolizados

Carbón	V_T	V_1	V_2 (cm^3/g)	V_3	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	V_{EtOH}	P (%)
D5DF	0,131	0,110	0,007	0,014	0,110	0,051	20,4
A1DP	0,133	0,116	0,004	0,013	0,073	0,044	20,7
C16DP	0,159	0,122	0,007	0,030	0,110	0,076	23,4
B2DP	0,130	0,084	0,020	0,026	0,104	0,061	19,3
C12DP	0,180	0,145	0,014	0,021	0,184	0,064	24,9
ADP	0,251	0,147	0,021	0,083	0,198	0,197	32,3
KDP	0,420	0,245	0,025	0,150	0,290	0,337	46,0
HDP	0,414	0,183	0,025	0,206	0,325	0,335	45,7

V_1 = Volumen de poros con $\emptyset < 7,5$ nm.

V_2 = Volumen de poros con $7,5$ nm $< \emptyset < 50$ nm.

V_3 = Volumen de poros con $\emptyset > 50$ nm.

Como puede verse en la Tabla 4.2, el volumen de poros accesibles al H_2O es siempre menor que V_T , excepto en el caso de la muestra C12DF en la cual $V(H_2O)$ es similar a V_T .

El volumen de poros accesibles al etanol es, también, en todos los casos menor que V_T . Estos hechos son indicativos de que no hay, o se da en muy poca extensión, interacciones de las moléculas de H_2O o EtOH con los complejos superficiales de oxígeno que pudieran estar presentes en los carbones, ya que éstos fueron pirolizados a alta temperatura (1133K). Además, como se esperaba, el proceso de hinchamiento de los pirolizados en H_2O o EtOH, el cual es normal en los carbones originales parece no tener lugar (71), excepto, en el caso de la muestra C12DF, en que la similitud entre $V(H_2O)$ y V_T pueda ser debida a que se produzca, en alguna extensión, este fenómeno de hinchamiento.

Es de destacar, también, que en los pirolizados que provienen de carbones de alto rango, $V(H_2O)$ es mayor que $V(EtOH)$, haciéndose estos valores similares o ligeramente superior $V(EtOH)$ a $V(H_2O)$ para aquellos que provienen de lignitos. Lo que pone de manifiesto que en estas últimas muestras los mayores valores de V_2 y V_3 que presentan restringen menos la accesibilidad de ambas moléculas (H_2O o EtOH) al interior del carbón. Aunque, este aspecto se volverá a tratar en mayor extensión al discutir, en el Apartado 4.1.2, los resultados obtenidos con los carbones activos utilizados. Debido a que en el presente trabajo se han estudiado las características de los carbones que fueron tratados con aire húmedo y agua oxigenada, según se indicó en el Apartado 3.3., para introducir complejos superficiales de oxígeno, se recogen en la Tabla 4.3 los datos correspondientes a las medicaciones efectuadas con H_2O y EtOH en serie y al grupo C12DF de manera de compararlos con los datos de

TABLA 4.3

Características superficiales y texturales de los carbones tratados con agua oxigenada y aire

Carbón	O (%)	S(CO ₂) (m ² /g)	ρ _{He} (g/cm ³)	ρ _{Hg} (g/cm ³)	V _T	V ₁ (cm ³ /g)	V ₂	V ₃
D5DP-A	8,2 (6,4)*	431 (424)*	1,581	1,940	0,117	0,068	0,027	0,022
B2DP-A	9,8 (7,1)	521 (540)	1,438	1,920	0,175	0,120	0,017	0,038
ADP-A	22,6 (9,1)	816 (669)	1,183	1,991	0,343	0,231	0,030	0,082
D5DP-0	7,9 (6,4)	425 (424)	1,626	1,864	0,079	0,053	0,007	0,019
B2DP-0	9,5 (7,1)	538 (530)	1,496	1,826	0,133	0,061	0,029	0,043
HDP-0	18,1 (12,6)	632 (670)	1,213	1,938	0,309	0,079	0,050	0,180

* Los valores entre paréntesis se refieren a las muestras sin tratar.

En primer lugar, cabe destacar que las muestras que fueron tratadas con aire húmedo fijaron una cantidad algo mayor de oxígeno que aquellas que se trataron con agua oxigenada, siendo este incremento más elevado en las muestras ADP-A y HDP-0 las cuales provienen de lignitos, lo cual es lógico debido a la mayor porosidad de las muestras ADP y HDP en relación con las demás, así como, a la mayor concentración de sitios activos superficiales que éstas deben presentar para la fijación de oxígeno, teniendo en cuenta su procedencia. En segundo lugar, hay que decir que en la preparación de las muestras D5DP-A y B2DP-A hubo una pérdida de peso de aproximadamente un 2%, mientras que, en la preparación de la ADP-A la pérdida de peso encontrada fue de aproximadamente un 11%, lo que indica que en esta última muestra hubo una gasificación apreciable durante su preparación, lo cual queda de manifiesto si comparamos los valores de S(CO₂) de estas muestras recogidos en la Tabla 4.3; dándose únicamente un incremento en S(CO₂) para la

muestra ADF-A en relación a la ADF. Por otra parte, el tratamiento con agua oxigenada no afectó a los valores de $S(\text{CO}_2)$ (Tabla 4.3).

Por último, los valores de volúmenes de poros de las muestras tratadas, en relación con las no tratadas, indican que ha habido una cierta redistribución de los mismos, que excepto en el caso de la muestra ADF-A, no da lugar a una variación de los valores de $S(\text{CO}_2)$. Una información más detallada de la distribución de los tamaños de poros en V_2 y V_3 se recoge en las Figuras A.9 a A.14 del Apéndice.

4.1.2.- Carbones activos

Como puede observarse en la Tabla 3.6, el porcentaje de cenizas de los carbones activos, preparados a partir de hueso de aceituna, es bastante bajo, incrementando, como cabe esperar, al aumentar el porcentaje de quemado. El contenido en cenizas del carbón comercial Norit-RX Extra es del 3,5%. Las características superficiales y texturales de estos carbones se recogen en las Tablas 4.4 y 4.5.

En la serie de carbones activos HA1 a HA7 los valores de $S(\text{CO}_2)$ son mayores que los de $S(\text{N}_2)$ para las muestras menos activadas, disminuyendo las diferencias entre estos valores al aumentar el porcentaje de quemado como puede observarse en la Figura 4.1, en la que se ha representado la variación de $S(\text{CO}_2)/S(\text{N}_2)$ en función del porcentaje de quemado, Q . De ella se deduce que cuando éste es superior a un 43% la relación anterior se hace menor que la unidad, pasando $S(\text{N}_2)$ a ser mayor que $S(\text{CO}_2)$. Este hecho, implica que por debajo del 43% de quemado existen constricciones

Como es lógico también, al aumentar el valor de Q, los valores de las densidades verdaderas ρ_{He} , ρ_{H_2O} y ρ_{EtOH} aumentan, disminuyendo por el contrario el valor de la densidad aparente ρ_{Hg} . A partir de estos valores de densidad y de las porosimetrías de mercurio, se ha obtenido la textura porosa de los carbones, como ya se indicó en los Apartados 3.5.2 y 3.5.3, los resultados están recogidos en la Tabla 4.5.

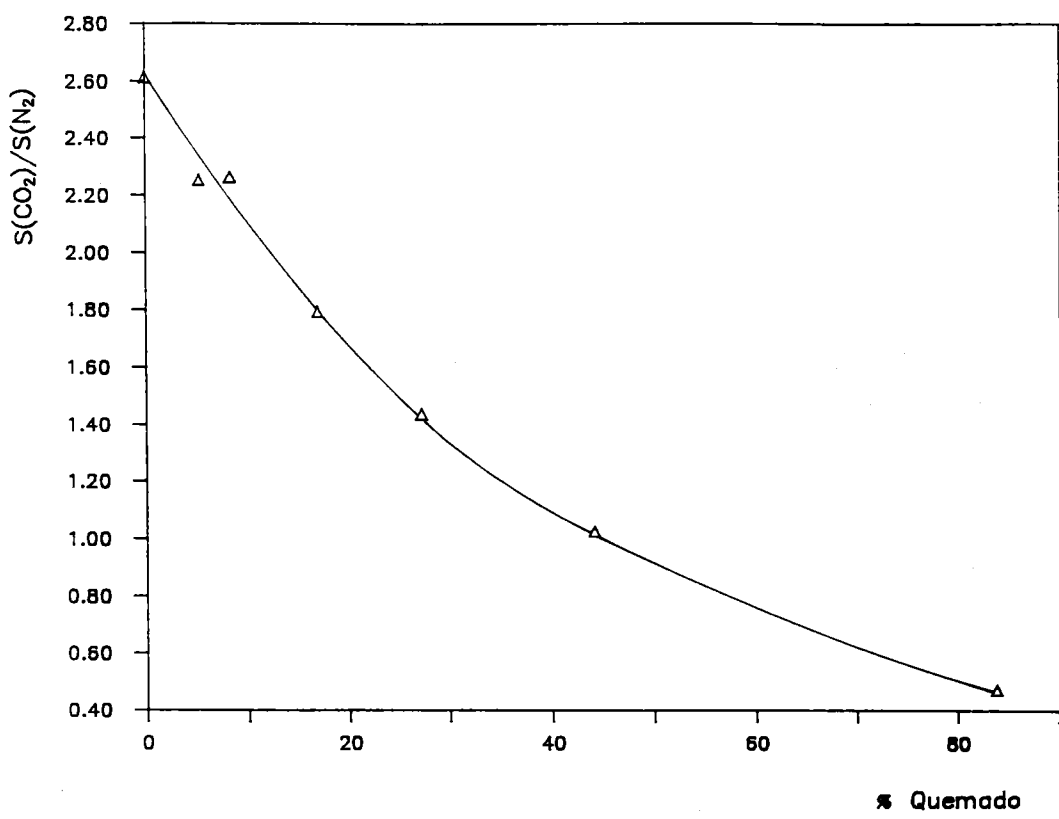


Figura 4.1.- Variación de la relación $S(CO_2)/S(N_2)$ en los carbones activos en función del porcentaje de quemado.

en los microporos que hacen inaccesible parte de la superficie del carbón al N_2 a 77K (71), sin embargo, puede ser alcanzada mejor por las moléculas de CO_2 , ya que, la temperatura de adsorción empleada es mayor.

Conforme aumenta el valor de Q , estas constricciones van desapareciendo, lo que lleva consigo que, la relación $S(CO_2)/S(N_2)$ se aproxime a la unidad. Al aumentar Q por encima del 43% el valor de $S(N_2)$ se hace mayor que $S(CO_2)$ debido al fenómeno de condensación capilar, que como es conocido (76) tiene lugar con el N_2 a 77K. Es por esto, que el valor de $S(CO_2)$ es un valor más real de la superficie equivalente de un sólido carbonoso, como ha sido propuesto por varios autores (71,75,77-80).

TABLA 4.4
Valores de las superficies equivalentes y de las densidades con mercurio, helio, agua y etanol de los carbones activos

Carbón	$S(N_2)$ (m^2/g)	$S(CO_2)$ (m^2/g)	ρ_{Hg}	ρ_{He} (g/cm^3)	$\rho(H_2O)$	$\rho(EtOH)$
HA1	333	871	1,082	2,008	1,766	1,521
HA2	412	929	1,067	2,042	1,718	1,637
HA3	424	960	1,014	2,053	1,715	1,702
HA4	594	1065	0,911	2,100	1,676	1,767
HA5	790	1135	0,864	2,128	1,645	1,857
HA6	1171	1205	0,701	2,215	1,635	1,966
HA7	2772	1320	0,487	2,441	1,575	2,147
Norit	1276	1071	0,670	2,282	1,906	2,171

TABLA 4.5

Textura porosa de los carbones activos

Carbón	V_T	V_1	V_2	V_3	$V(H_2O)$	$V(EtOH)$	P(%)
			(cm ³ /g)				
HA1	0,426	0,292	0,028	0,106	0,358	0,267	46,1
HA2	0,447	0,294	0,041	0,112	0,355	0,326	47,7
HA3	0,499	0,304	0,077	0,118	0,403	0,399	50,6
HA4	0,622	0,389	0,087	0,146	0,501	0,532	56,7
HA5	0,687	0,392	0,134	0,161	0,550	0,619	59,4
HA6	0,976	0,582	0,190	0,204	0,815	0,918	68,4
HA7	1,644	0,298	0,855	0,491	1,418	1,531	80,1
Norit	1,054	0,455	0,108	0,491	0,968	1,032	70,6

V_1 , V_2 y V_3 tienen igual significado que en la Tabla 4.2

De ella pueden deducirse una serie de hechos. En primer lugar al aumentar Q, también lo hace la porosidad general de las muestras como queda reflejado por la variación de P. En segundo lugar, como puede verse en la Figura 4.2, este aumento en porosidad hace que aumente rápidamente V_1 (volumen de microporos y parte de mesoporos hasta un diámetro de 7,5 nm.), lo que lleva consigo que estos se agranden (pérdida de constricciones) y que por tanto, aumenten V_2 y V_3 , siendo el aumento de V_2 más rápido que el de V_3 por ésto llega un momento en que el volumen de parte de los mesoporos, representado por V_2 , se hace mayor que el de macroporos V_3 y al mismo tiempo se produce una disminución en V_1 . Es interesante señalar (Figura 4.2) que por encima de un 43% de quemado los valores de V_1 disminuyen, correspondiendo esta región a una zona en la cual, los valores de la relación $S(CO_2)/S(N_2)$ se hacen menores de la unidad. Una información más detallada de la distri-

bución de tamaños de poros, estudiados por la técnica de porosimetría de mercurio, se tiene en las Figuras A.15 a A.22 del Apéndice. En ellas se aprecia que al aumentar el tiempo de activación aumenta el volumen de poros de todo el rango estudiado, habiendo un incremento mayor de los volúmenes de poros de radios menores (V_2) para la muestra más activada HA7. En el caso del carbón Norit (Figura A.22 del Apéndice) cabe destacar que, prácticamente, todo el volumen de macroporos, V_3 , corresponde a poros de alrededor de 1300 nm de diámetro.

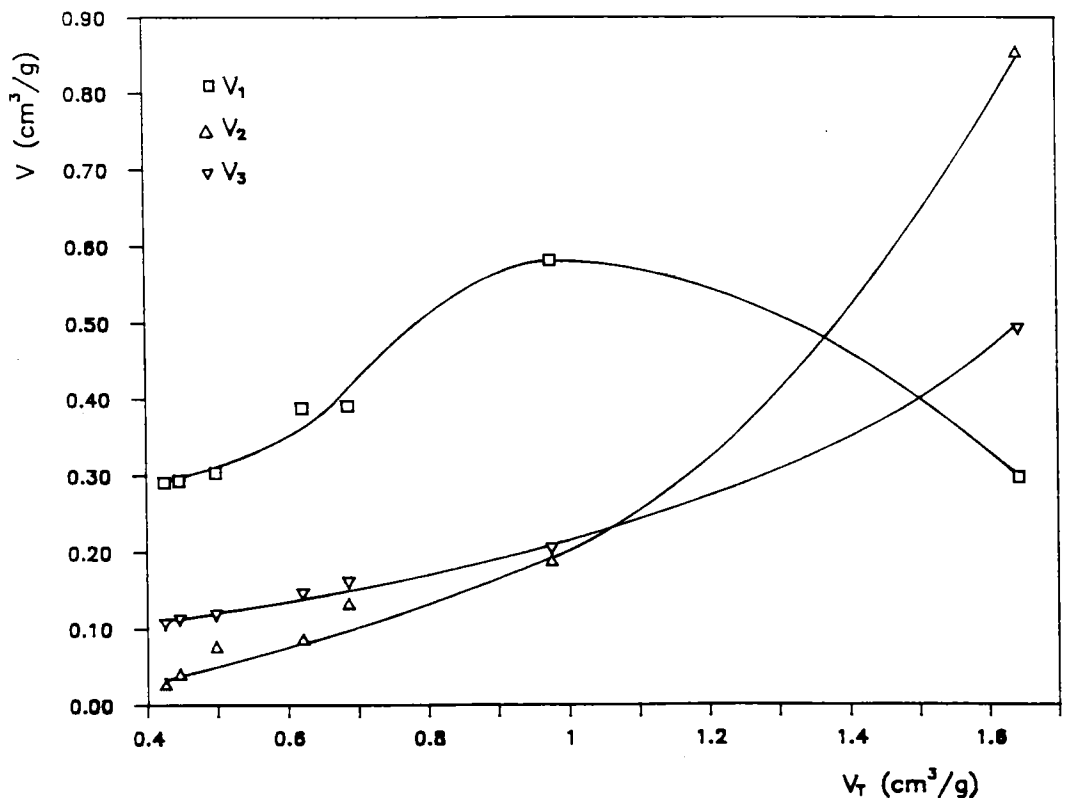


Figura 4.2.- Variación de los diferentes volúmenes de poros en función del volumen total.

Por último, es de destacar la variación con V_T del volumen de poros accesibles al H_2O , $V(H_2O)$, y al etanol, $V(EtOH)$. Esta variación puede verse mejor en la Figura 4.3, en la que se representa la fracción de poros accesibles al H_2O y la que es accesible al etanol en función del volumen total de poros. De ella se deduce que mientras la fracción de poros accesible al agua prácticamente no varía con V_T , permaneciendo su valor entre 0,79 y 0,86, por el contrario, la fracción de poros accesible al etanol presenta un incremento en forma parabólica entre 0,63 y 0,93. Este comportamiento va a estar condicionado por los siguientes factores. En primer lugar, cuando un sólido que presenta una distribución polimodal de poros se sumerge en un líquido (en el cual no se disuelve y es mojado) este líquido va a penetrar en el interior del sólido a través de los poros de mayor diámetro forzado por la presión capilar (81), la cual es directamente proporcional a la tensión superficial del líquido y al ángulo de contacto, e inversamente proporcional a la densidad del mismo y al radio del poro (82,83). De acuerdo con esto, y para un mismo sólido, la presión capilar del H_2O sería unas tres veces mayor que la del etanol, por tanto, el volumen de poros accesible al H_2O sería mayor que el accesible al etanol. En segundo lugar, hay que tener en cuenta que la molécula de agua es de menor tamaño que la del etanol y, que la primera presenta una polaridad mayor que la segunda. De acuerdo con estas consideraciones, la mayor accesibilidad del H_2O al interior de los poros (como consecuencia de su mayor presión capilar y menor tamaño), va a estar restringida por la mayor polaridad de esta molécula, que hace que se dé una mayor interacción específica de la misma con las paredes de los poros de tamaño crítico, lo que puede explicar la mayor accesibilidad del etanol a partir de un cierto porcentaje de quemado (9%) y la constancia en la fracción de poros alcanzada por el agua.

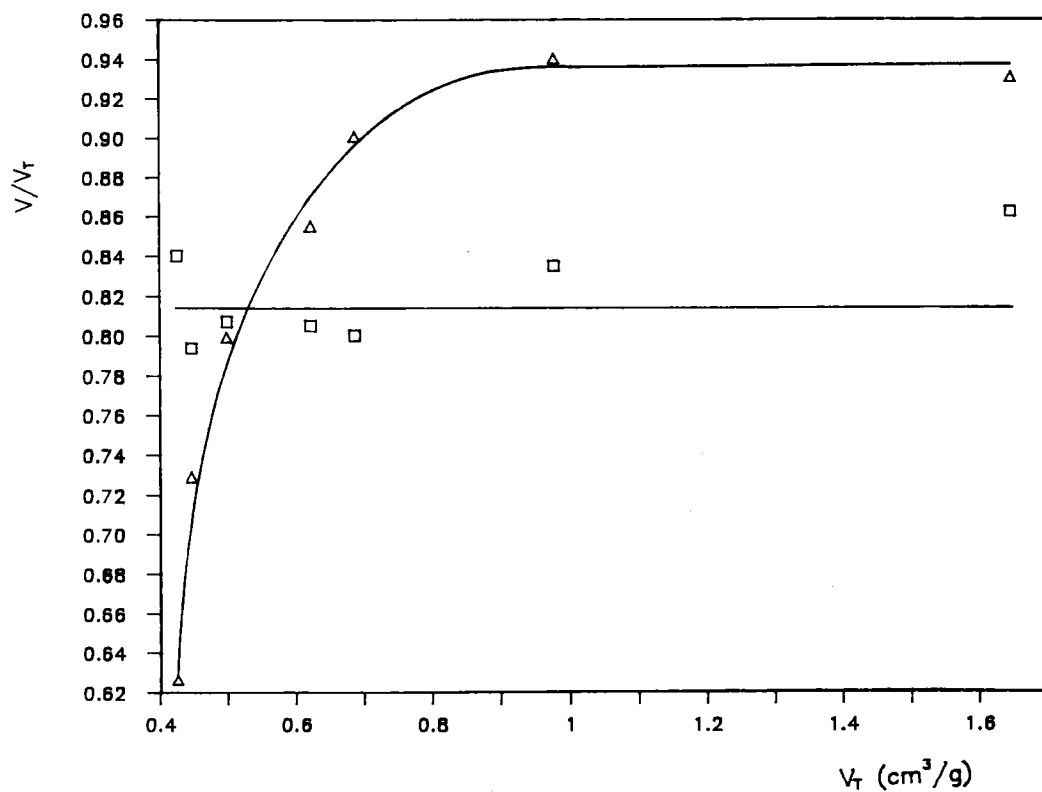


Figura 4.3.- Fracciones de poros accesibles al agua y al etanol en función del volumen total de poros

Las características de los carbones activos que fueron tratados para introducir complejos superficiales de oxígeno y de azufre, están recogidas en la Tabla 4.6.

TABLA 4.6
Características superficiales y texturales de los carbones activos que contienen complejos superficiales de oxígeno y de azufre

Carbón	S (%)	O (%)	S(N ₂) m ² /g	S(CO ₂)	ρ_{Hg} g/cm ³	ρ_{He}	V_T	V_1	V_2 cm ³ /g	V_3
HA2-0	0,0 (0,0)*	9,7 (3,5)*	—	859	1,084	1,974	0,416	0,218	0,078	0,120
HA6-51	7,5 (0,0)	5,1 (3,5)	808	1022	0,798	2,182	0,795	0,589	0,074	0,132
HA6-52	6,5 (0,0)	5,4 (3,5)	960	1147	0,795	2,254	0,812	0,627	0,073	0,112

Los valores entre paréntesis se refieren a las muestras sin tratar.

Si se comparan estos resultados con los de las Tablas 4.4 y 4.5 se observa que, en el caso de la muestra HA2-0, el tratamiento con agua oxigenada, tal como se indicó en el Apartado 3.3, hace descender muy ligeramente la superficie específica y el volumen total de poros, posiblemente debido a la fijación de oxígeno. Con respecto a la muestra HA6-51, se observa una mayor disminución en los valores de superficie específica y en los de V_2 y V_3 , lo que se debe a la fijación de azufre, que al tener mayor tamaño que el oxígeno, y al fijarse en la boca de los poros de mayor diámetro (V_2 y V_3) los bloquea y además, disminuye la accesibilidad a los poros de menor tamaño (84). En el caso de la muestra HA6-52, y tal como se indicó en el Apartado 3.3, la temperatura de tratamiento fue la misma que se usó en la preparación de la muestra HA6-51, variando únicamente el tiempo de tratamiento. Como puede observarse, el

porcentaje de S es ligeramente menor y la disminución en los valores de superficie específica con respecto a la muestra HA6 es también menor que en el caso de la muestra HA6-S1. También el valor de V_T es intermedio entre el que presenta la muestra HA6 y el de la muestra HA6-S1. Estos hechos, se explican en el sentido de que al aumentar el tiempo de tratamiento, al mismo tiempo que se da una fijación de azufre, se produce una ligera gasificación del carbón debido a la formación de CS_2 .

Los datos de porosimetría de mercurio de estas muestras se recogen en las Figuras A.23 a A.25 del Apéndice, en ellas se pueden apreciar mejor las variaciones, anteriormente comentadas, de la distribución de poros incluidos en V_2 y V_3 .

Figura A.23. Muestra HA6-S1. Porosimetría de mercurio.

4.2.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se clasifican en base a su actividad catalítica. Como se comentó en el Apartado 3.6, antes de determinar la reactividad de las muestras en aire o en CO_2 , éstas eran calentadas, en la misma termobalanza en corriente de N_2 a 873 K durante 5 minutos descendiendo después la temperatura a la de reacción y cambiando el flujo de N_2 por el de gas reactivo. Por ello, para conocer las características de las muestras al comienzo de la reacción, se han caracterizado éstas después de someterlas al tratamiento especificado en el párrafo anterior. Esta caracterización se ha llevado a cabo, mediante la determinación de las $S(CO_2)$, DRX y MET de muestras seleccionadas, así como por quimisorción de oxígeno y dióxido de carbono. En primer lugar hay que indicar que del análisis por DRX, el cromo en las muestras se encontraba como Cr_2O_3 y que el molibdeno estaba como MoO_3 , excepto en el caso de

las muestras que provenían de carbones bituminosos en los que además de MoO_2 se detectó la presencia de picos de difracción, muy pequeños en intensidad, correspondientes al MoO_3 .

Hay que destacar, que cuando nitrato de cromo, cromato amónico y heptamolibadato amónico se calentaban en N_2 a 873 K durante 5 minutos, el residuo que quedaba era Cr_2O_3 y MoO_3 respectivamente. Por ésto, la aparición de MoO_2 en las muestras anteriores se debe a que durante el tratamiento dado a los catalizadores, el Mo(VI) es reducido a Mo(IV) por la superficie del carbón, ya que a la temperatura de 873 K este proceso es termodinámicamente posible (19).

4.2.1.- Superficies específicas

Los datos de superficie específica con CO_2 a 298 K, $S(\text{CO}_2)$, de las muestras que contienen Cr y Mo se dan en las Tablas 4.7 y 4.8 para las que provienen de carbones minerales y de carbones activos respectivamente.

Comparando estos datos con los expuestos en las Tablas 4.1 y 4.4, puede deducirse que en general los valores de $S(\text{CO}_2)$ o son similares o ligeramente inferiores a los correspondientes a las muestras de procedencia. Los descensos en los valores de $S(\text{CO}_2)$ se pueden explicar en base a un bloqueo de los poros del carbón por los óxidos metálicos que están soportados sobre él. También se observa que en los carbones minerales de más bajo rango y que contienen molibdeno, Tabla 4.7, los valores de $S(\text{CO}_2)$ son algo mayores a los correspondientes a esos carbones sin Mo, esto puede deberse a que el proceso de reducción del Mo(VI) a Mo(IV) gasifica ligeramente a los mismos, lo que hace incrementar este parámetro.

TABLA 4.7

Superficie específica, $S(\text{CO}_2)$, y porcentaje de metal de los catalizadores procedentes de carbones minerales después de tratarlos a 873 K en N_2 durante 5 min

Carbón	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disuelto EtOH		$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en H_2O	
	% Cr	$S(\text{CO}_2)$ m^2/g	% Mo	$S(\text{CO}_2)$ m^2/g
D5DP	1,85	---	2,10	344
A1DP	2,73	---	2,24	587
C16DP	2,34	570	2,83	550
B2DP	2,73	540	2,35	530
C12DP	2,80	509	1,03	531
ADP	2,83	647	3,16	712
KDP	3,16	747	3,03	817
HDP	2,79	604	3,57	735

TABLA 4.8

Superficie específica, $S(\text{CO}_2)$, y porcentaje de metal de los catalizadores procedentes de carbones activos después de tratarlos 873 K en N_2 durante 5 min

Carbón	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disuelto EtOH		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disuelto H_2O		$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto H_2O	
	% Cr	$S(\text{CO}_2)$ m^2/g	% Cr	$S(\text{CO}_2)$ m^2/g	% Mo	$S(\text{CO}_2)$ m^2/g
HA1	2,74	838	2,59	844	2,20	830
HA2	2,38	850	2,72	915	2,97	850
HA3	3,16	953	2,50	951	2,83	964
HA4	2,00	1071	2,72	954	2,90	1018
HA5	2,64	1160	2,79	1104	2,99	1105
HA6	2,74	1152	2,97	1212	2,77	1200
Norit	2,29	1128	2,31	1062	2,70	1089

4.2.2.- Tamaño de partícula de los óxidos metálicos soportados

A partir de las experiencias de DRX se ha calculado el tamaño medio de partícula \bar{d} de los óxidos metálicos, Cr_2O_3 o MoO_3 , así como, la correspondiente altura del pico de difracción en el cual se midió este tamaño. Para todas las muestras estudiadas en este trabajo, estos datos se recogen en las Tablas 4.9 a 4.11.

En el caso de los carbones activos que contienen Cr_2O_3 (Tabla 4.9), puede apreciarse que tanto \bar{d} como h decrecen con el aumento de la porosidad del soporte, llegando un momento en que no se detecta ningún pico de difracción correspondiente al Cr_2O_3 . Como puede observarse, esta pérdida de los picos de difracción del Cr_2O_3 se produce en los soportes HA6, HA7 y Norit cuando se usó nitrato de cromo disuelto en agua o en etanol, sin embargo cuando se empleó cromato amónico disuelto en agua, los picos de difracción del Cr_2O_3 desaparecen desde la muestra HA4. Cuando se emplearon los carbones minerales desmineralizados pirolizados (Tabla 4.11) como soportes del Cr_2O_3 , ocurre algo similar, dándose una disminución en \bar{d} y h al disminuir el rango del carbón original, perdiéndose totalmente los picos de difracción del Cr_2O_3 para aquellas muestras que provienen de los lignitos.

TABLA 4.9

Resultados de DRX obtenidos en las muestras de carbón activo que contienen cromo después de calentarlas en N_2 a 873K durante 5 min. Los valores de h y \bar{d} se refieren a Cr_2O_3 .

Carbón	Sal y disolvente usado	% Cr	$h(110)$ cm	$\bar{d}(110)$ nm
HA1		2,74	2,7	21,5
HA2		2,38	2,6	17,0
HA3		3,16	2,6	15,4
HA4	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2,00	2,2	15,4
HA5	EtOH	2,64	1,6	15,4
HA6		2,74	N.D.	-----
HA7		2,50	N.D.	-----
Norit		2,29	N.D.	-----
HA1		2,59	3,1	18,9
HA2		2,72	3,1	18,9
HA3		2,50	2,7	15,4
HA4	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2,72	1,8	13,0
HA5	H_2O	2,79	0,6	10,7
HA6		2,87	N.D.	-----
HA7		2,71	N.D.	-----
Norit		2,31	N.D.	-----
HA1		1,87	1,8	15,5
HA2		2,59	0,7	13,1
HA3		2,40	0,9	12,2
HA4	$(NH_4)_2CrO_4$	2,44	N.D.	-----
HA5	H_2O	2,44	N.D.	-----
HA6		2,22	N.D.	-----
HA7		2,24	N.D.	-----
Norit		2,12	N.D.	-----

N.D. = Pico no detectado

TABLA 4.10

Resultados de DRX, obtenidos en las muestras de carbón activo con MoO_2 , preparadas a partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua, después de calentarlas en N_2 a 873K durante 5 min. Los valores de h y \bar{d} se refieren a MoO_2

Carbón	% Mo	$h(110)$ cm	$\bar{d}(110)$ nm
HA1	2,20	20,9	22,8
HA2	2,97	14,3	17,9
HA3	2,83	13,8	16,1
HA4	2,90	6,9	14,7
HA5	2,99	N.D.	-----
HA6	2,77	N.D.	-----
HA7	3,00	3,5	8,7
Norit	2,70	7,0	17,9

Por otra parte, cuando los carbones activos contienen MoO_2 , puede apreciarse (Tabla 4.10) que h y \bar{d} decrecen con el aumento de porosidad de las muestras, los picos de difracción del MoO_2 desaparecen completamente en los carbones HA5 y HA6, volviendo de nuevo a aparecer para las muestras HA7 y Norit. Los valores de h y \bar{d} del MoO_2 soportado en los carbones minerales desmineralizados y pirolizados parecen, por el contrario, no tener una relación clara con el origen del carbón mineral o con su porosidad.

TABLA 4.11

Resultados de DRX obtenidos en las muestras de carbón mineral con Cr y Mo después de calentarlas en N_2 a 873K durante 5 minutos. Los valores de h y \bar{d} se refieren a Cr_2O_3 y a MoO_2

Carbón	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O disuelto EtOH			(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O disuelto H ₂ O		
	% Cr	$h(110)$ cm	$\bar{d}(110)$ nm	% Mo	$h(110)$ cm	$\bar{d}(110)$ nm
D5DP	1,85	1,6	25,0	2,10	28,1	26,7
A1DP	2,73	1,3	21,4	2,24	21,0	22,8
C16DP	2,34	1,0	21,0	2,83	20,0	32,1
B2DP	2,73	0,8	19,1	2,35	13,7	22,9
C12DP	2,80	1,0	19,1	1,03	17,6	26,7
ADP	2,83	N.D.	-----	3,16	25,4	22,9
KDP	3,16	N.D.	-----	3,03	18,9	21,0
HDP	2,79	N.D.	-----	3,57	19,7	17,9

Estos resultados pueden deberse a los siguientes hechos:

1) La cantidad de óxido metálico por unidad de superficie del soporte, decrece con el aumento del grado de activación del mismo o con su superficie específica. Es decir, aumentaría el grado de distribución o diseminación de las partículas del óxido metálico sobre el soporte. Por tanto, cada vez será más difícil detectar mediante rayos-X los picos de difracción del óxido correspondiente, llegando un momento en que la cantidad de óxido metálico sea tan pequeña que no se detecte ningún pico. Así, en la Tabla 4.12, se recogen los valores de la cantidad de óxido por

unidad de superficie del soporte, en dicha Tabla se han situado dentro de un recuadro los casos en los que el óxido no fue detectado por DRX.

TABLA 4.12

Masa de óxido metálico por unidad de superficie del soporte en el caso de los carbones activos recogidos en las Tablas 4.9 y 4.10

Carbón	* mg Cr ₂ O ₃ /m ²			* mg MoO ₂ /m ²
	Cr ³⁺ (H ₂ O)	Cr ³⁺ (EtOH)	CrO ₄ ²⁻	Mo
HA1	4,35	4,60	3,14	3,37
HA2	4,28	3,74	4,07	4,26
HA3	3,81	4,81	3,65	3,93
HA4	3,73	2,74	3,35	3,63
HA5	3,59	3,40	3,14	3,51
HA6	3,60	3,32	2,69	3,07
HA7	3,00	2,77	2,48	3,03
Norit	3,15	3,13	2,89	3,36

* Para este cálculo se ha empleado el valor de S(CO₂)

En la Tabla 4.12 puede apreciarse que en la 2ª columna, las muestras HA5 y HA6 contienen cantidades similares de Cr₂O₃ por m² y sin embargo en la última este óxido no se detectó. En la columna 3ª las muestras HA7 y HA6 contienen cantidades de Cr₂O₃ por m² iguales o mayores, respectivamente, que la muestra HA4, sin embargo en las primeras no se detectó Cr₂O₃ y por último, en la 5ª columna las muestras HA5 y HA6 contienen cantidades de MoO₂ por m² mayores o iguales que la HA7 y sin embargo, en las prime-

ras no se detectó MoO_2 . Por tanto, se puede deducir que el aumento en superficie del soporte, y por tanto, la disminución de la cantidad de óxido por m^2 no parece ser la única razón para que desaparezcan los picos de difracción de rayos-X de los óxidos metálicos.

II) Debido al tamaño del ion metálico y a su carga, puede ocurrir que a un cierto grado de desarrollo de la macro, meso y microporosidad, éste tenga mayor accesibilidad a la superficie localizada en los poros más pequeños, localizándose por tanto gran parte del óxido metálico en el interior de las partículas de carbón lo que haría aumentar el grado de diseminación del mismo, siendo de esta forma no detectable por DRX.

III) En las muestras en que no se detectó Cr_2O_3 o MoO_2 puede ocurrir que estos óxidos posean una alta dispersión, con gran parte de las partículas presentes siendo de tamaño inferior a 4 nm, con lo cual no serían detectadas mediante DRX.

Con objeto de comprobar estos puntos, tres muestras seleccionadas se analizaron por MET. Estas muestras fueron: HA1-2,59 %Cr; HA4-2,72 %Cr y HA6-2,97 %Cr, las cuales se prepararon con nitrato de cromo disuelto en agua. Las Figuras 4.4 a 4.6 son típicas micrografías de las partículas de Cr_2O_3 depositadas sobre los soportes HA1, HA4 y HA6 respectivamente. Puede apreciarse que las partículas de Cr_2O_3 en el carbón menos activado se encuentran más aglomeradas y que van separándose al pasar a las muestras HA4-2,72 %Cr y HA6-2,97 %Cr.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Física de Materiales del ICIQ, con el apoyo de la DGTIC y el Ministerio de Educación y Ciencia.



Figura 4.4.- Micrografía de partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA1-2, 59 %Cr.

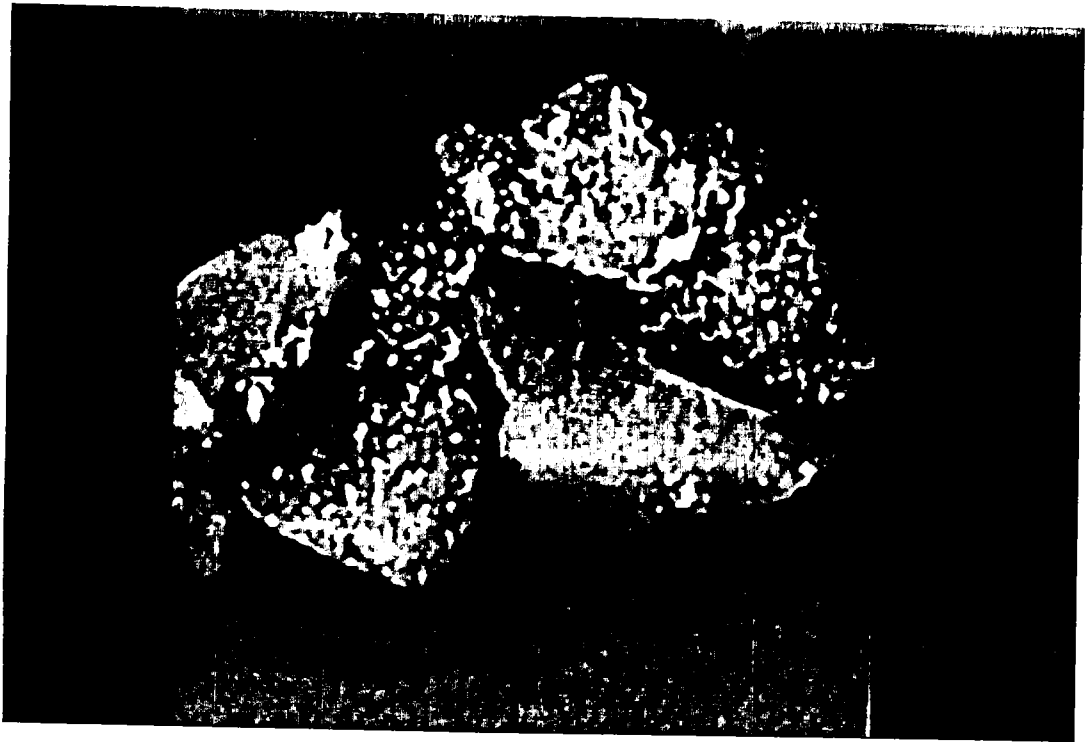


Figura 4.5.- Micrografía de partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA4-2,72 %Cr.

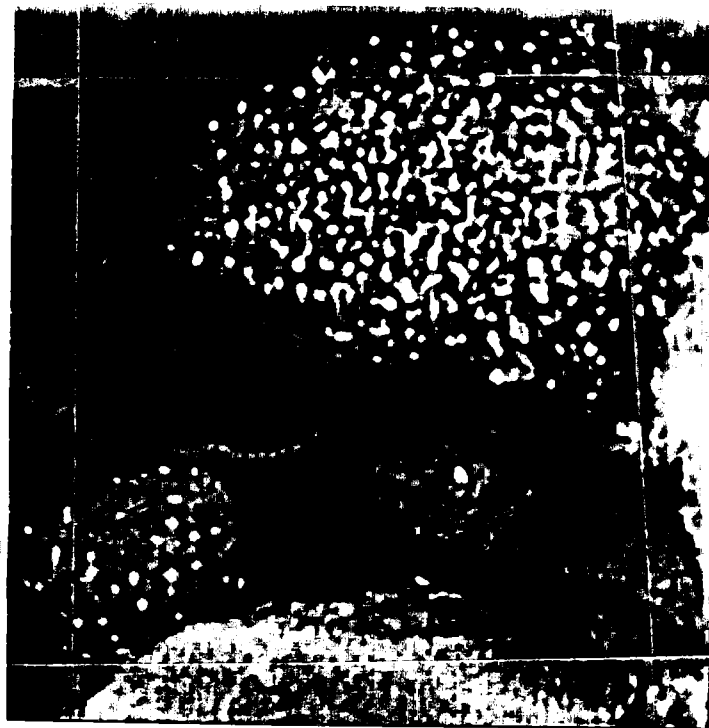


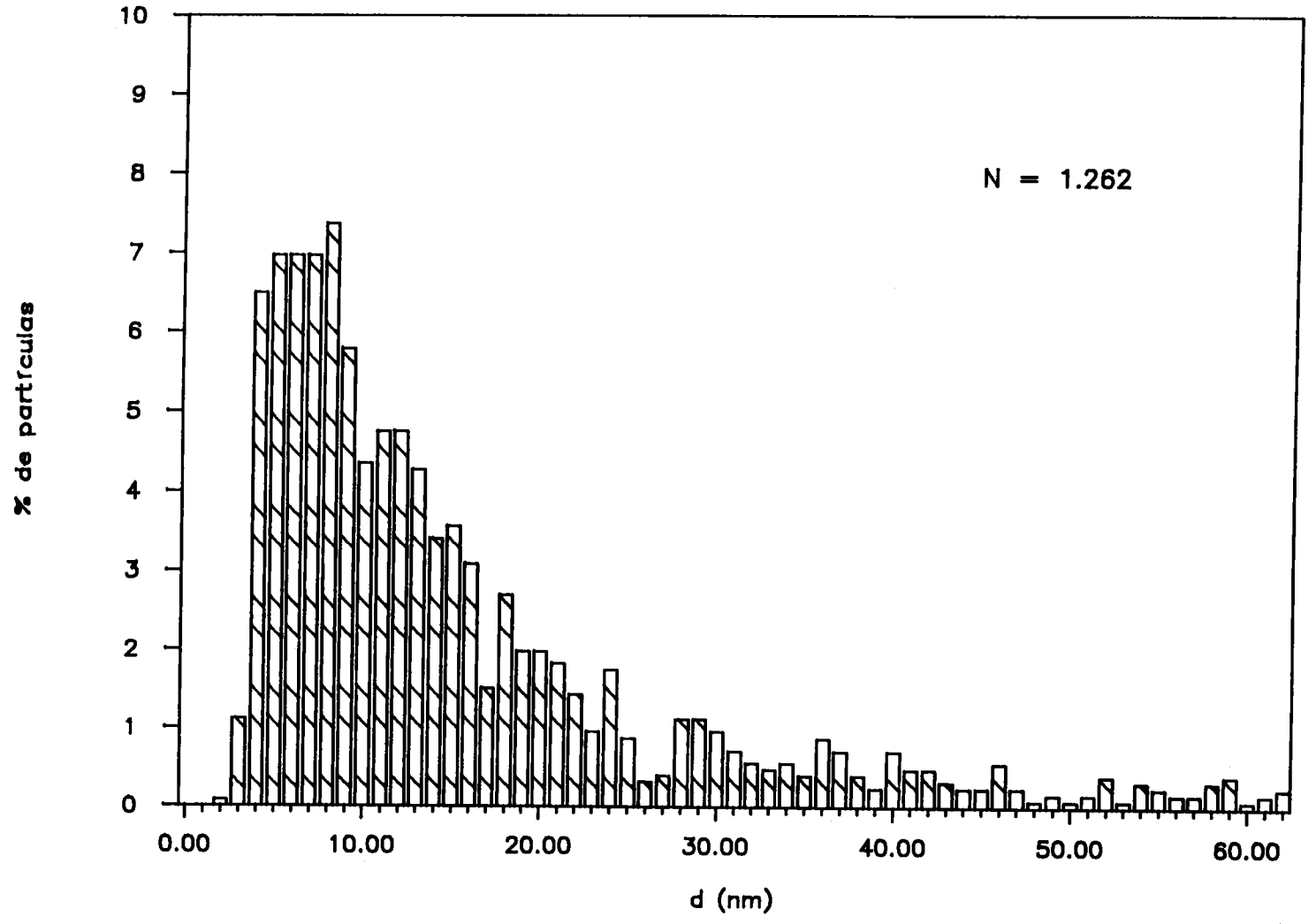
Figura 4.6.- Micrografía de partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA6-2, 97%Cr.

A partir de las distintas micrografías obtenidas se han construido los histogramas que aparecen en las Figuras 4.7 a 4.9. En ellos, N significa el número total de partículas contadas, habiéndose representado el porcentaje del número total de partículas frente al diámetro de las mismas, siendo este diámetro el del círculo de igual área que la proyección en un plano de las partículas. De los histogramas puede deducirse que en el caso de la muestra HA1-2,59 %Cr (Figura 4.7) la distribución del tamaño de las partículas de Cr_2O_3 es bastante amplia, existiendo una larga cola que se extiende hasta tamaños de algo más de 60 nm. En el caso de la muestra HA4-2,72 %Cr (Figura 4.8) la distribución de tamaños se estrecha algo más, no apareciendo prácticamente ninguna partícula por encima de 40 nm; dándose un estrechamiento algo mayor para la HA6-2,97 %Cr (Figura 4.9) desapareciendo las partículas con tamaño mayor de 35 nm aproximadamente, sin embargo y como puede apreciarse, el máximo en la distribución de tamaños, en este caso, se ha desplazado hacia valores de \bar{d} mayores que en los casos anteriores.

A partir de los correspondientes histogramas, se ha calculado para cada caso la media aritmética del tamaño de partícula $\bar{d}_a = \sum n_i d_i / \sum n_i$, los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.13 junto con los valores de \bar{d} obtenidos por DRX, al objeto de compararlos. Como puede comprobarse, el acuerdo entre \bar{d} (DRX) y \bar{d}_a (MET) es bastante bueno en el caso de la muestra HA1-2,59 %Cr y excelente para la muestra HA4-2,72 %Cr. Por el contrario, la muestra HA6-2,97 %Cr presenta una \bar{d}_a (MET) de 15,7 nm, habiéndose producido por tanto un incremento en el tamaño medio; sin embargo, en este caso no se detectó ningún pico de difracción correspondiente al Cr_2O_3 mediante la aplicación de rayos-X. Estos resultados parecen señalar que la desaparición de los picos de difracción, se debe a que gran parte

del contenido en Cr_2O_3 de estos carbones se encuentra localizado en el interior de las partículas de carbón, con lo que no sería detectable por DRX. Así, las muestras HA1-2,59 %Cr y HA6-2,97 %Cr presentan un valor de \bar{d}_a (MET) similar (Tabla 4.13), con lo que tendrían también una dispersión similar; sin embargo, las partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA6-2,97 %Cr poseerían un grado de distribución o diseminación mayor.

Figura 4.7.- Histograma de distribución de tamaño de las partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA1-2, 59



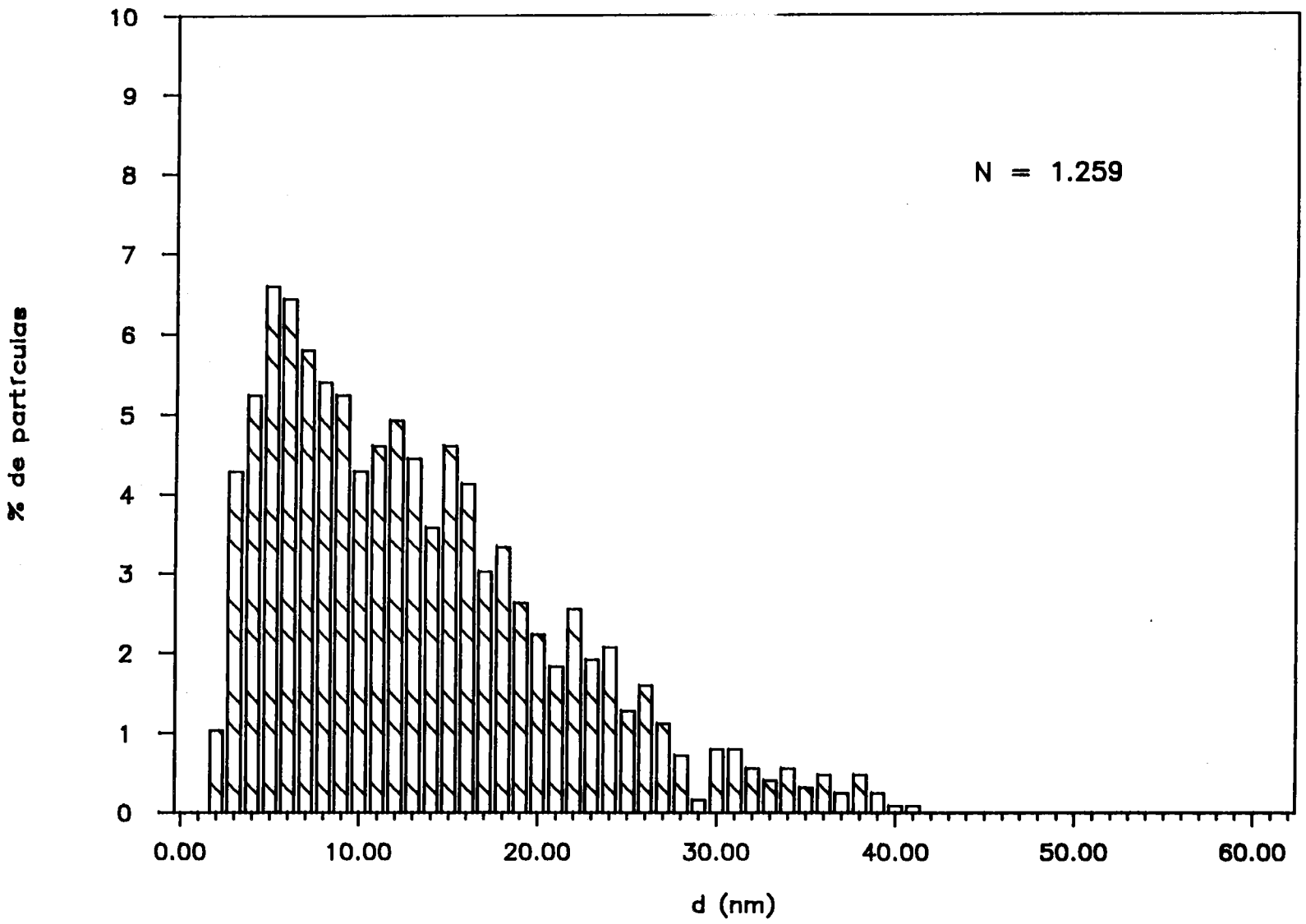


Figura 4.8. - Histograma de distribución de tamaño de las partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA4-2,72 %Cr.

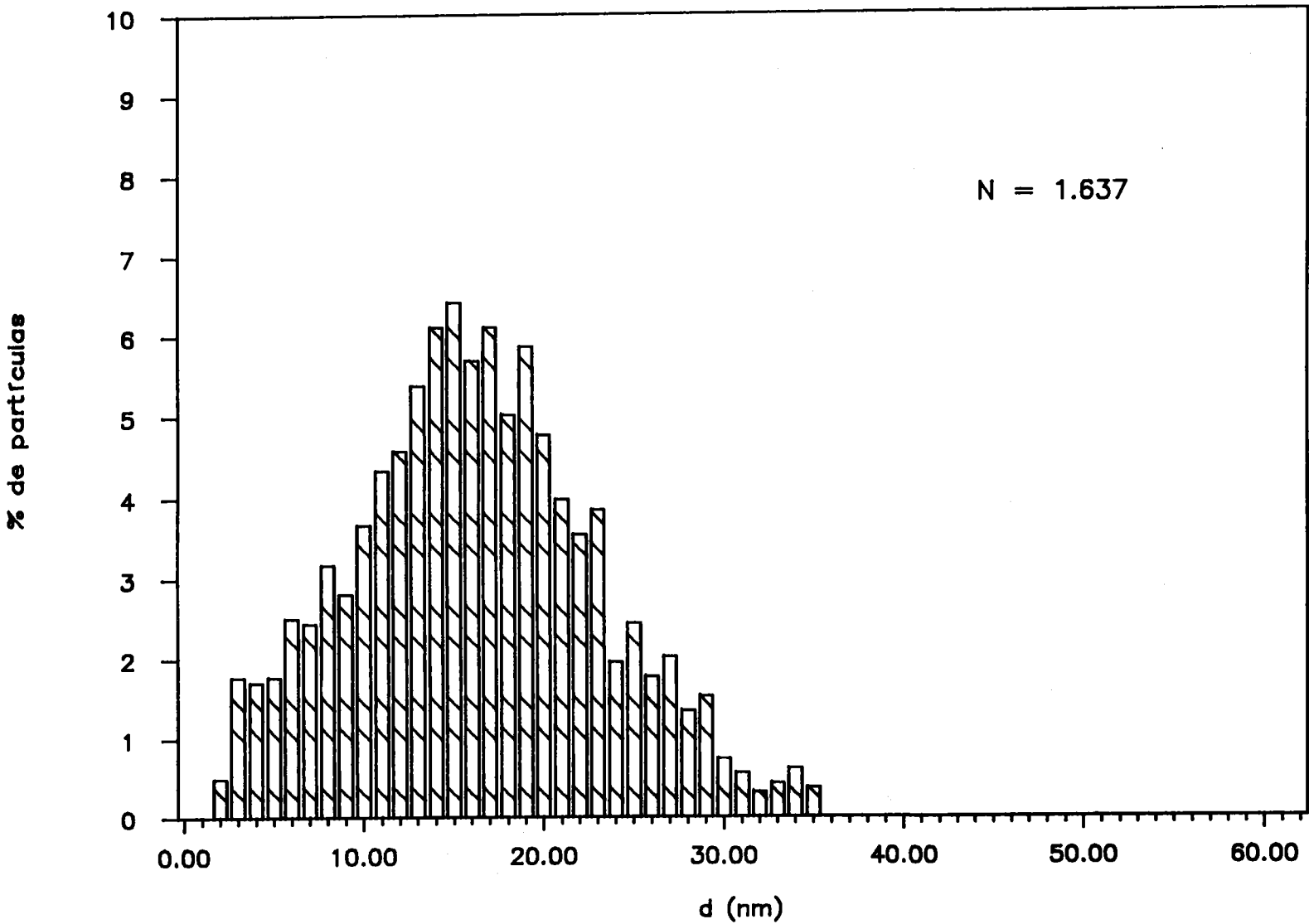


Figura 4.9.- Histograma de distribución de tamaño de las partículas de Cr_2O_3 en la muestra HA4-2,74 ZCr.

Por otra parte, en la Tabla 4.13 se recogen también los valores medios obtenidos de las distribuciones de tamaños máximos, \bar{d}_{\max} y mínimos \bar{d}_{\min} , para las partículas de Cr_2O_3 . Como puede apreciarse, la diferencia entre \bar{d}_{\max} y \bar{d}_{\min} es mayor en el caso de la muestra HA1-2,59 %Cr, indicando que en este caso las partículas de Cr_2O_3 se alejan más de la forma circular. Además, la muestra HA6-2,97 %Cr con igual \bar{d}_a (MET) que en el caso anterior presenta una menor diferencia entre \bar{d}_{\max} y \bar{d}_{\min} .

TABLA 4.13

Tamaño medio en nm de las partículas de Cr_2O_3 obtenido por DRX y MET

Catalizador	\bar{d} (DRX)	\bar{d}_a (MET)	\bar{d}_{\max} (MET)	\bar{d}_{\min} (MET)
HA1-2,59%Cr	18,9	14,7	22,4	11,7
HA4-2,72%Cr	13,0	12,7	16,7	11,3
HA6-2,97%Cr	N.D.	15,7	20,5	14,1

Cuando sobre un carbón se deposita un metal, siguiendo el método usado en este trabajo, el grado de penetración de éste hacia el interior de las partículas del sólido, alcanzando en mayor o menor extensión a los poros más pequeños, es decir, el grado de distribución o diseminación que el metal alcanza sobre el soporte, así como también la dispersión o tamaño de partícula va a depender de una serie de factores, como son: estado de oxidación y carga del metal, ya que éste puede estar en forma catiónica o aniónica, y su tamaño efectivo. El disolvente utilizado, el cual puede producir distintos grados de solvatación y ejercer distintas presiones capilares. La superficie y po-

rosidad del carbón ya que, a través del retículo de macro y mesoporos será transportada la sal precursora hacia los poros más pequeños, los cuales son los que ejercerán mayor presión capilar. También, tendrá influencia la naturaleza química y la carga de la superficie carbonosa ya que, debido a ella podrá haber preferencia a adsorber a la especie metálica en forma catiónica o aniónica. A todo esto hay que añadir, la influencia que ejerce la velocidad de eliminación del disolvente durante el proceso de secado del catalizador soportado y por último, el tratamiento térmico al que se somete éste para convertir a la sal precursora en el compuesto activo que actuará en la reacción catalizada.

Así, de los datos expuestos en las Tablas 4.9 a 4.11 y de acuerdo con las consideraciones anteriores puede deducirse lo siguiente. En primer lugar, y en el caso de los carbones activos conteniendo Cr, el empleo de agua o etanol como disolvente del nitrato de cromo, para la preparación de los catalizadores soportados, da lugar a valores de \bar{d} bastante similares o ligeramente menores cuando se empleó agua, desapareciendo los picos de difracción del óxido a partir del carbón HA6 y Norit; es decir para un porcentaje de porosidad (P) mayor del 68,4 % y con un volumen de poros mayor de 7,5 nm en diámetro (V_2+V_3), igual o mayor de 0,394 cm³/g. Cuando se utilizó (NH₄)₂CrO₄ como sal precursora, los valores de \bar{d} obtenidos son menores que en los casos anteriores y además, la desaparición de los picos de difracción del Cr₂O₃ se produce a partir de la muestra HA4, con P \approx 56,7 % y $V_2+V_3 \approx$ 0,233 cm³/g. Por tanto, se puede ver que a pesar del mayor tamaño del ion CrO₄⁼ frente al ion Cr³⁺, el grado de diseminación y dispersión alcanzado por las partículas de Cr₂O₃ que provienen del primero se consigue para valores menores de P y V_2+V_3 . Esta aparente contradicción puede explicarse en el

sentido de que la adsorción de especies aniónicas está más favorecida por estos carbones ya que su superficie es de naturaleza básica (85-87) (el pH de estos carbones en una suspensión en agua destilada, libre de CO_2 , 1g carbón/20 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ fue de alrededor de 8), este hecho daría lugar a una adsorción más localizada, que haría disminuir algo el valor de \bar{d} o aumentar la dispersión así como incrementar el grado de diseminación.

En el caso de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados que contienen Cr, sólo en el caso de los lignitos no se detectó Cr_2O_3 mediante DRX. Estos carbones poseen una porosidad menor que las muestras de carbones activos, sin embargo, la naturaleza de la superficie es de carácter ácido (con pH alrededor de 6), lo que al contrario que en el caso anterior facilitaría la adsorción localizada de especies catiónicas (85-87).

En segundo lugar, es interesante hacer notar que los picos de difracción del MoO_2 (Tabla 4.10) desaparecen en las muestras HA5 y HA6, volviendo a aparecer de nuevo en las HA7 y Norit. Estos hechos pueden tener la siguiente explicación, la muestra HA7 posee un valor de V_2+V_3 alto, sin embargo el valor de V_1 es bastante pequeño, siendo estos los poros que ejercerían mayor presión capilar por lo que la penetración de la sal precursora hacia el interior de las partículas de carbón sería menor con lo que, el grado de distribución sería también menor. El carbón Norit, por otra parte, es esencialmente macroporoso con un 86% del volumen de macroporos (V_3) localizado en poros de diámetro mayor de 1500 nm (ver Figura A.22 del Apéndice) poseyendo una red de mesoporos poco desarrollada lo cual puede, también, dar lugar a una menor penetración de la sal y por tanto, un menor grado de distribución.

Por otra parte, hay que añadir que la eliminación del disolvente y posterior secado del catalizador soportado, puede redistribuir al impregnante que permanece en el volumen de poros. La extensión del efecto de esta redistribución sobre el perfil de concentración en el catalizador depende de la adsorbabilidad del impregnante sobre el soporte (81,83). Así, si ésta es muy pequeña, es decir, el impregnante se adsorbe poco sobre el soporte, dependiendo de la velocidad de evaporación del disolvente podrá haber segregación del impregnante hacia la superficie del soporte. Por el contrario, si el soporte adsorbe gran cantidad del impregnante, el perfil de concentración establecido durante la fase de impregnación se ve poco afectada por la fase de eliminación del disolvente. En el primer caso puede evitarse la segregación hacia la superficie del soporte, mediante lo que se denomina secado rápido, de tal forma que, la velocidad de evaporación del disolvente sea mayor que la velocidad del flujo capilar (81,83).

En el caso de las muestras estudiadas en este trabajo, cabe esperar que aquellos soportes con mayor superficie específica y una porosidad más desarrollada tengan mayor capacidad de adsorber al impregnante y que por tanto, la eliminación del disolvente no afecte a su distribución dentro de la estructura porosa evitándose en éstos una segregación superficial, con lo cual se vería favorecida la desaparición de los picos de difracción de los óxidos. También, en el caso de las muestras de carbones activos preparadas con $\text{CrO}_4^{=}$, como éste tiene mayor capacidad que el Cr^{3+} para adsorberse en el soporte, el proceso de evaporación del disolvente afectará en menor extensión con lo que los picos de difracción del Cr_2O_3 desaparecerán desde las muestras con menor grado de activación.

Una vez secados los catalizadores soportados, éstos

se trataron en flujo de N_2 a 873K durante 5 minutos. En este proceso, tanto el Cr^{3+} como $CrO_4^{=}$ se convierten en Cr_2O_3 , el cual posee una temperatura Tammann de 1320K, por ello cabe esperar que en las condiciones de tratamiento no tengan movilidad las partículas de este óxido y no cambie, por tanto, su grado de distribución y dispersión en el soporte. En el caso de las muestras que contienen $Mo_7O_{24}^{6-}$, el tratamiento térmico anterior produciría MoO_3 el cual es reducido por la superficie del carbón a MoO_2 , este proceso de reducción estaría favorecido termodinámicamente a la temperatura de 873K y además, estaría favorecido cinéticamente ya que su temperatura Tammann es de 555K. Esta reducción del MoO_3 puede afectar al grado de distribución, así como, a la dispersión del MoO_2 resultante.

4.2.3.- Quimisorción de oxígeno y dióxido de carbono por los óxidos metálicos soportados

De acuerdo con lo comentado en el Apartado 3.9, se han llevado a cabo medidas de quimisorción de O_2 y CO_2 sobre los catalizadores soportados en los carbones activos. Los resultados de la cantidad de oxígeno quimisorbido $Q(O_2)$ a 553K están recogidos en la Tabla 4.14.

Como puede comprobarse, $Q(O_2)$ es por lo general ligeramente superior en las muestras preparadas con Cr^{3+} disuelto en H_2O en comparación a aquellas que se prepararon con EtOH.

En las muestras preparadas con $CrO_4^{=}$, se obtienen en todos los casos los valores más altos de $Q(O_2)$. Por último, los valores de $Q(O_2)$ en el caso de los carbones que contienen MoO_2 son los más bajos encontrados.

TABLA 4.14

Cantidad de oxígeno quimisorbida, $Q(O_2)$, por los catalizadores metálicos soportados en los carbones activos

Carbón	$Q(O_2)$ (mgO ₂ /g Cr ₂ O ₃)			$Q(O_2)$ (mgO ₂ /gMoO ₂)
	Cr ³⁺ (H ₂ O)	Cr ³⁺ (EtOH)	CrO ₄ ⁼	Mo
HA1	58.1	69.7	72.0	22.6
HA2	71.6	70.2	75.5	23.8
HA3	76.0	71.4	80.7	24.0
HA4	81.2	76.6	80.3	24.6
HA5	82.5	78.0	87.4	25.3
HA6	87.3	81.4	98.8	26.7
HA7	89.1	89.2	106.5	27.0
Norit	99.2	93.4	111.1	27.3

En el caso de las muestras que contienen Cr₂O₃, los valores de $Q(O_2)$ se relacionan mal con los valores de \bar{d} encontrados (Tabla 4.9) ya que, por una parte \bar{d} no pudo determinarse en muchos casos y por otra, para valores de \bar{d} iguales (muestras HA3, HA4 y HA5 preparadas con Cr³⁺ disuelto en EtOH) se obtuvieron valores diferentes de $Q(O_2)$. A esto hay que añadir, el que no necesariamente tiene que existir una relación entre el número de sitios activos superficiales capaces de quimisorber un determinado gas y el tamaño de esos cristales determinado por una técnica física como DRX ya que, por ejemplo, para un mismo tamaño de cristales pueden desarrollarse un mayor o menor grado de determinados planos cristalográficos que tengan mayor o menor capacidad para quimisorber un determinado gas. De todas formas, los mayores valores de $Q(O_2)$ encontrados en

las muestras preparadas con $\text{CrO}_4^{=}$ se puede deber al hecho de que en estas muestras los valores de \bar{d} son algo menores que los encontrados en los que se prepararon con nitrato de cromo.

En el caso de las muestras que contienen MoO_2 sí parece existir cierta relación entre $Q(\text{O}_2)$ y \bar{d} (exceptuando el Norit) como puede comprobarse en la Figura 4.10 (a). De ella se deduce que hay una disminución del número de sitios activos superficiales al aumentar el tamaño medio de cristal.

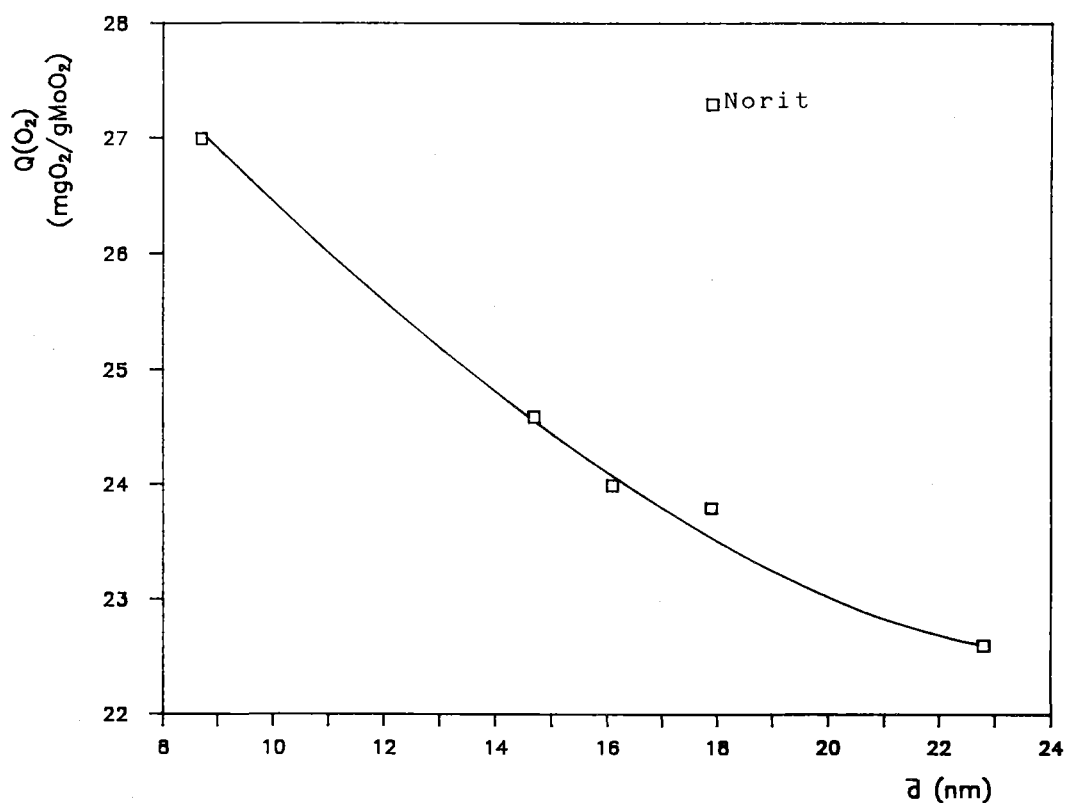


Figura 4.10(a).- Variación de la cantidad de O_2 quimisorbida con el tamaño medio de cristal de MoO_2 soportado en los carbones activos.

Con objeto de comprobar si después de la quimisorción de O_2 a 553K, se había producido algún cambio tanto en la composición química como en el tamaño medio de cristal de los óxidos, algunas muestras seleccionadas se analizaron por DRX, estas muestras fueron las obtenidas con los soportes HA1 y HA3 cuando se depositaron Cr a partir de nitrato de cromo disuelto en H_2O o bien, cromato amónico, así como molibdeno. En todos los casos, los picos de difracción obtenidos eran los correspondientes a Cr_2O_3 o bien MoO_3 , siendo los valores de \bar{d} medidos iguales a los que se obtenían antes de la quimisorción de oxígeno.

Los resultados de la cantidad de CO_2 quimisorbida, $Q(CO_2)$, a 673K se recogen en la Tabla 4.15. En general estos valores son más altos en las muestras preparadas con cromato amónico y los más bajos los encontrados con las muestras preparadas con Cr^{3+} etanol, lo cual puede tener la misma explicación que en el caso de la quimisorción de O_2 . También, como puede verse en la Figura 4.10 (b) se puede relacionar (excepto en el Norit) los valores de $Q(CO_2)$ encontrados en las muestras que contienen MoO_3 con sus valores de \bar{d} , produciéndose una disminución en el número de sitios activos superficiales con el aumento en el tamaño medio de cristal.

Al igual que en el caso de la quimisorción de O_2 , las mismas muestras que allí se analizaron por DRX, también fueron analizadas después de la quimisorción de CO_2 , no encontrándose variación ni en la composición química ni en los valores de \bar{d} medidos.

TABLA 4.15

Cantidad de CO_2 quimisorbida, $Q(\text{CO}_2)$, por los catalizadores metálicos soportados en los carbones activos

Carbón	$Q(\text{CO}_2)$ (mg CO_2 /g Cr_2O_3)			$Q(\text{CO}_2)$ (mg CO_2 /g MoO_3)
	$\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$	$\text{CrO}_4^{=}$	Mo
HA1	419,5	414,2	405,6	150,4
HA2	421,2	416,4	430,9	154,0
HA3	425,0	424,3	438,4	165,3
HA4	434,1	434,2	442,7	178,2
HA5	446,1	433,1	461,3	187,9
HA6	447,5	443,4	464,0	207,7
HA7	472,7	450,8	493,9	-----
Norit	450,2	449,2	452,5	206,2

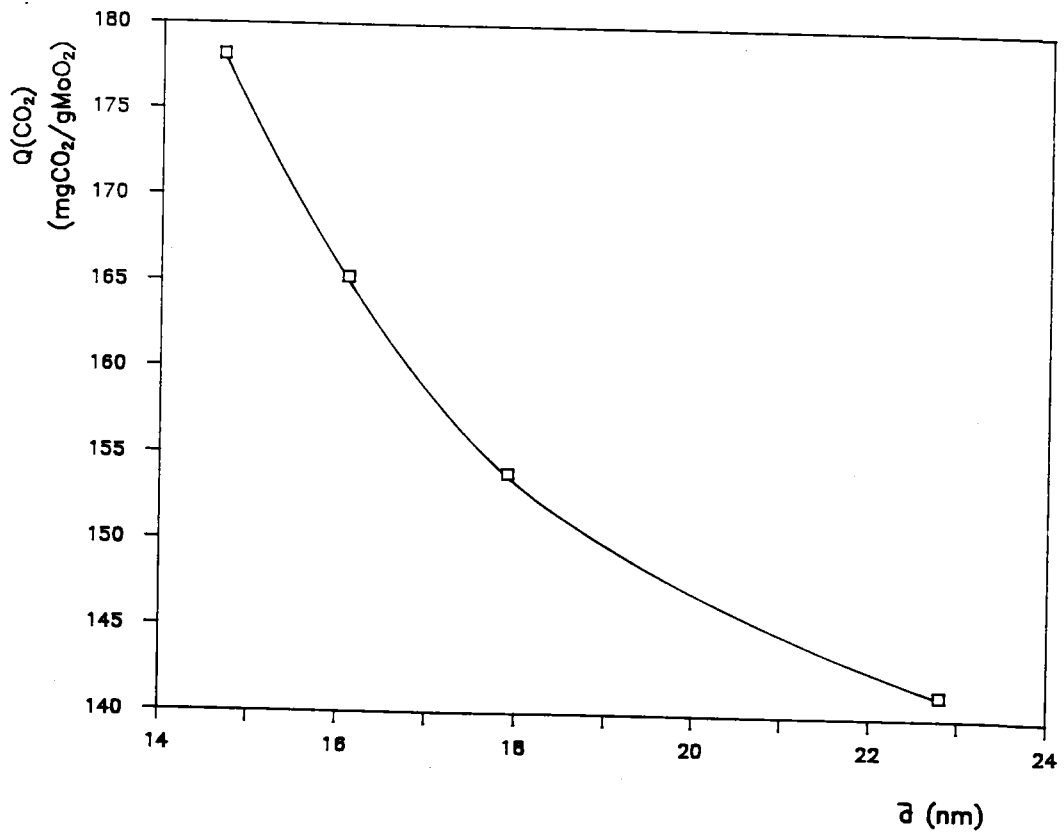


Figura 4.10(b).- Variación de la cantidad de CO_2 quimisorbida con el tamaño medio de cristal de MoO_2 soportado en los carbones activos.

4.3.- REACTIVIDAD DE LOS CARBONES EN SUS REACCIONES DE GASIFICACION CON AIRE SECO Y DIOXIDO DE CARBONO CATALIZADAS POR Cr_2O_3 Y MoO_2

En el presente Apartado se expondrán y discutirán los resultados obtenidos en la gasificación catalizada de los carbones utilizados siguiendo la técnica experimental descrita en el Apartado 3.6.

4.3.1.- Reactividad en aire seco

Como ya se ha indicado anteriormente, las medidas de reactividad en aire seco de todas las muestras se ha llevado a cabo en el rango de temperaturas comprendido entre 733 y 773K. Como ejemplo, en las Figuras 4.11 a 4.26 se recogen las curvas de quemado a 733K de las muestras utilizadas. Hay que señalar, que a esta temperatura y en el caso de los carbones activos procedentes de huesos de aceituna, no había ninguna gasificación durante el tiempo de reacción estudiado (aproximadamente 10 min). De estas curvas de quemado, así como de las obtenidas a temperaturas superiores, se han obtenido los valores de R_T que se dan en las Tablas B.1 a B.8 del Apéndice.

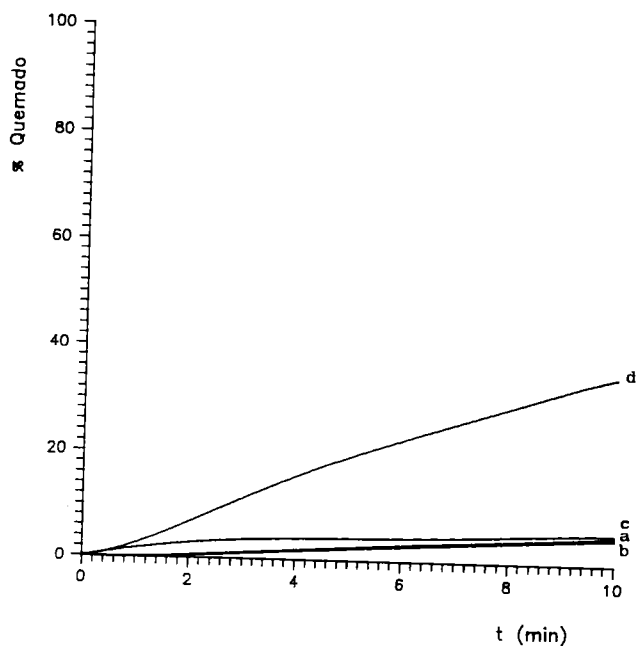


Figura 4.11.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón HA1 conteniendo: a) 2,59 %Cr³⁺(H₂O); b) 2,74 %Cr³⁺(EtOH); c) 1,87 %CrO₄⁼; d) 2,20 %Mo.

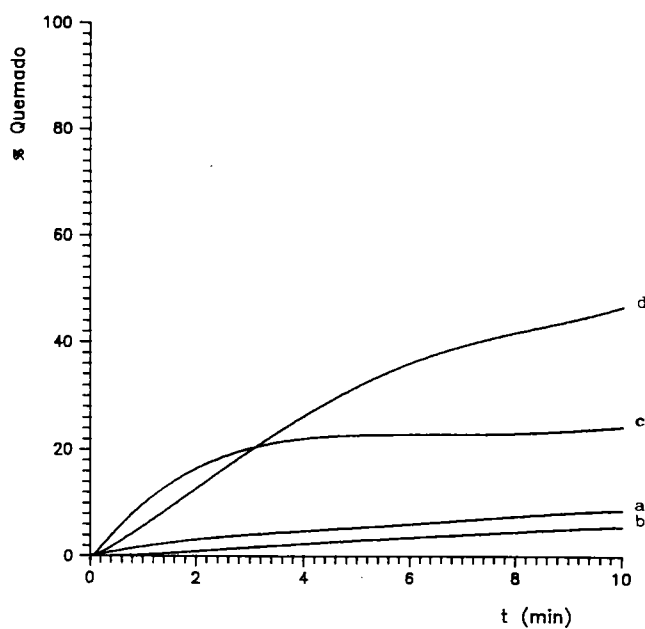


Figura 4.12.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón HA2 conteniendo: a) 2,72 %Cr³⁺(H₂O); b) 2,38 %Cr³⁺(EtOH); c) 2,59 %CrO₄⁼; d) 2,97 %Mo.

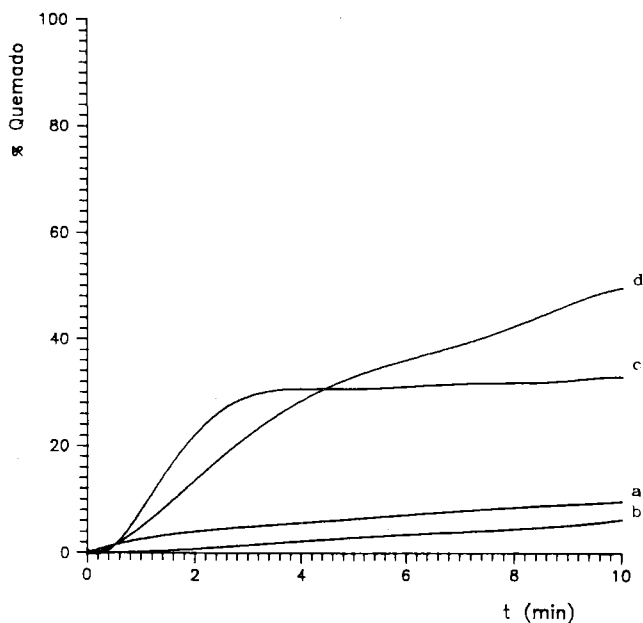


Figura 4.13.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón HA3 conteniendo: a) 2,50 %Cr³⁺ (H₂O); b) 3,16 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,40 % (CrO₄); d) 2,83 %Mo.

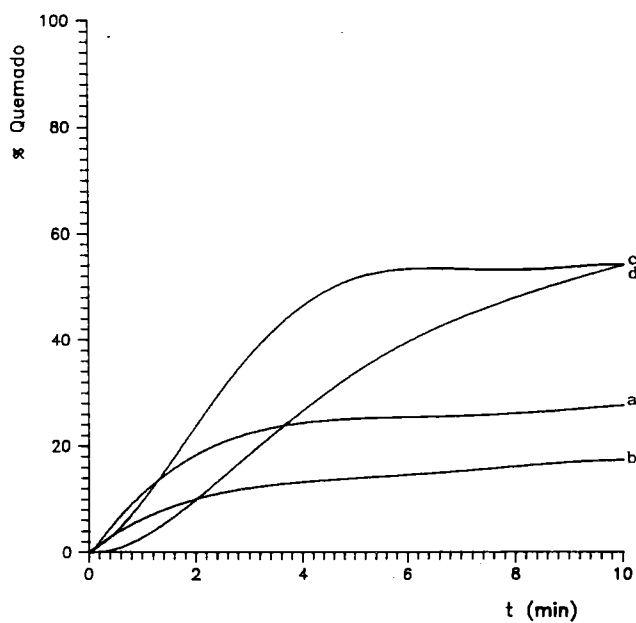


Figura 4.14.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón HA4 conteniendo: a) 2,72 %Cr³⁺ (H₂O); b) 2,00 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,44 % (CrO₄); d) 2,90 %Mo.

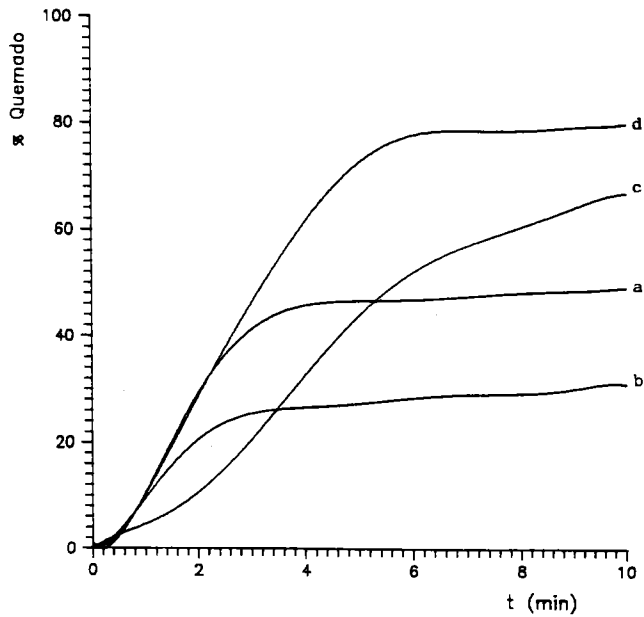


Figura 4.15.- Curvas de quemado em aire a 733K del carbón HA5 conteniendo: a) 2,79% Cr^{3+} (H_2O); b) 2,64% Cr^{3+} (EtOH); c) 2,44% $\text{CrO}_4^{=}$; d) 2,99% Mo .

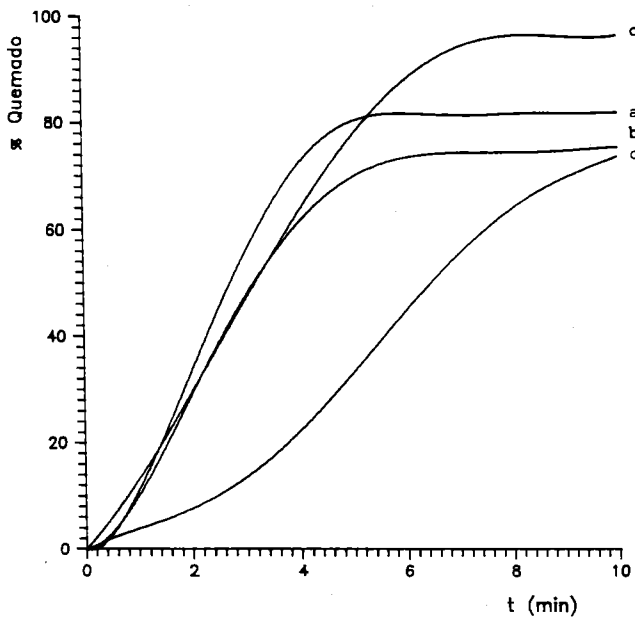


Figura 4.16.- Curvas de quemado em aire a 733K del carbón HA6 conteniendo: a) 2,87% Cr^{3+} (H_2O); b) 2,74% Cr^{3+} (EtOH); c) 2,22% $\text{CrO}_4^{=}$; d) 2,77% Mo .

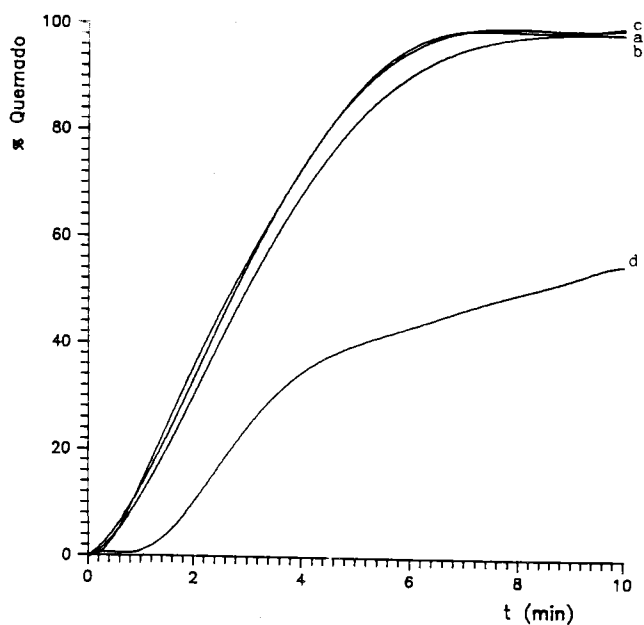


Figura 4.17.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón HA7 conteniendo: a) 2,71 %Cr³⁺ (H₂O); b) 2,50 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,24 % (CrO₄⁼); d) 3,00 %Mo.

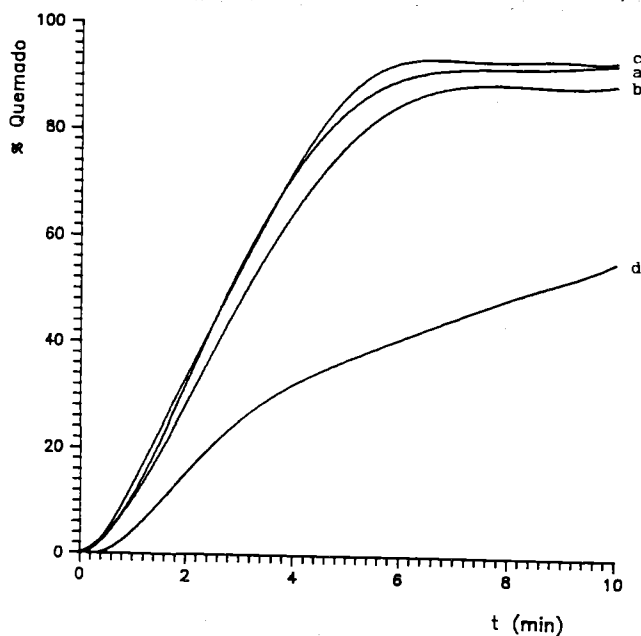


Figura 4.18.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón Norit conteniendo: a) 2,31 %Cr³⁺ (H₂O); b) 2,29 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,12 % (CrO₄⁼); d) 2,70 %Mo.

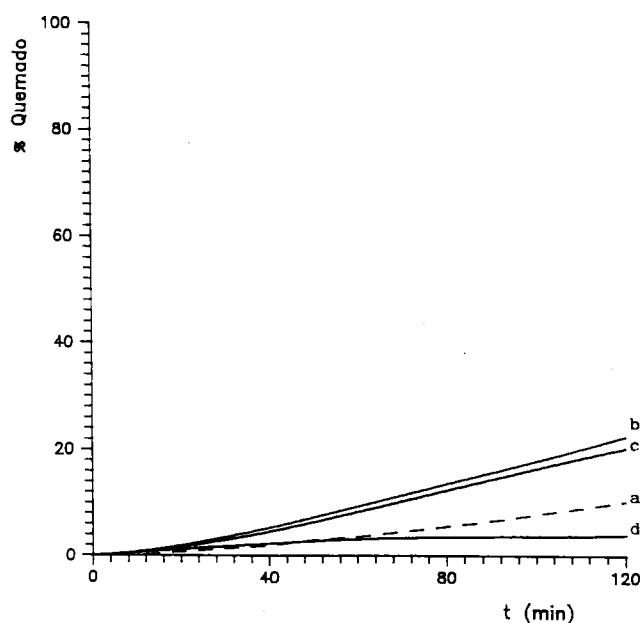


Figura 4.19.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón D5DP, a) original, y conteniendo: b) 1,85 %Cr³⁺ (EtOH); c) 1,63 %CrO₄²⁻; d) 2,10 %Mo.

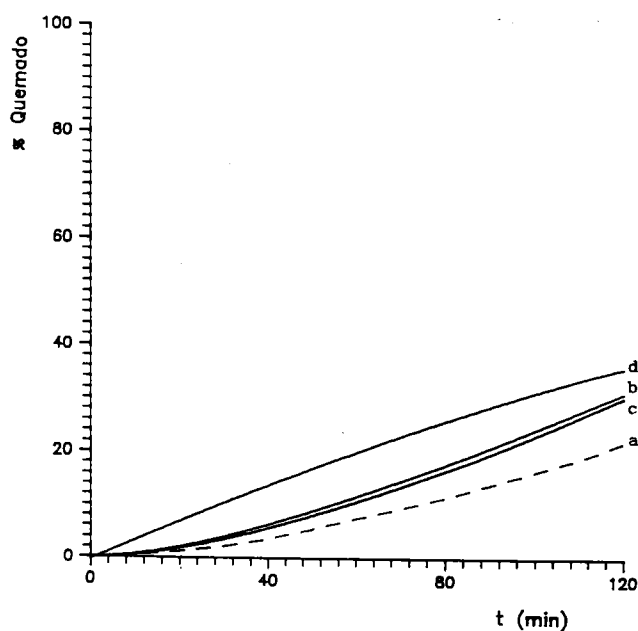


Figura 4.20.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón A1DP, a) original, y conteniendo: b) 2,73 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,82 %CrO₄²⁻; d) 2,24 %Mo.

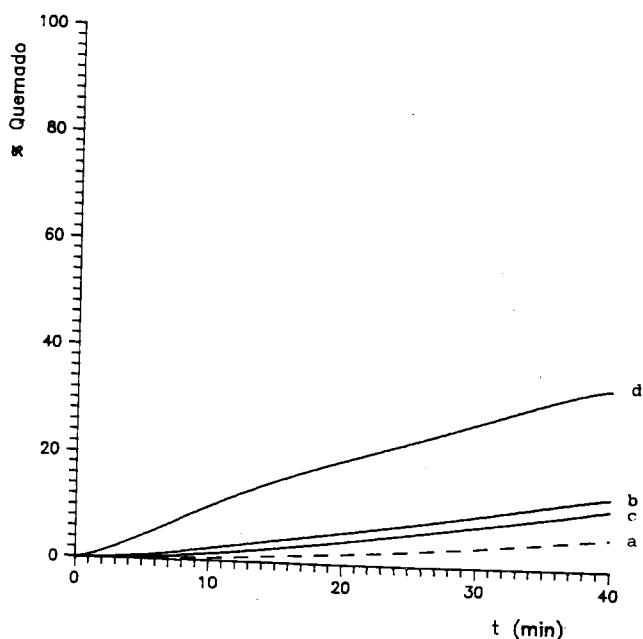


Figura 4.21.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón C16DP, a) original, y conteniendo: b) 2,34 % $\text{ZCr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,51 % $\text{Z}(\text{CrO}_4^-)$; d) 2,83 % Mo.

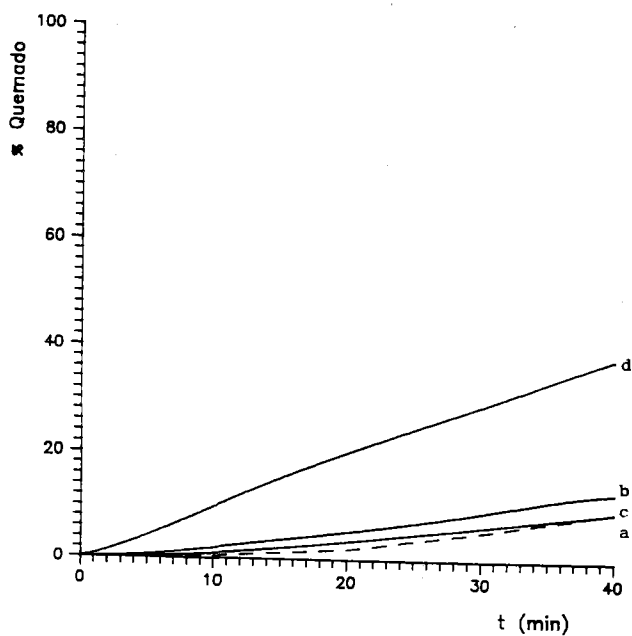


Figura 4.22.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón B2DP, a) original, y conteniendo: b) 2,73 % $\text{ZCr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,44 % $\text{Z}(\text{CrO}_4^-)$; d) 2,35 % Mo.

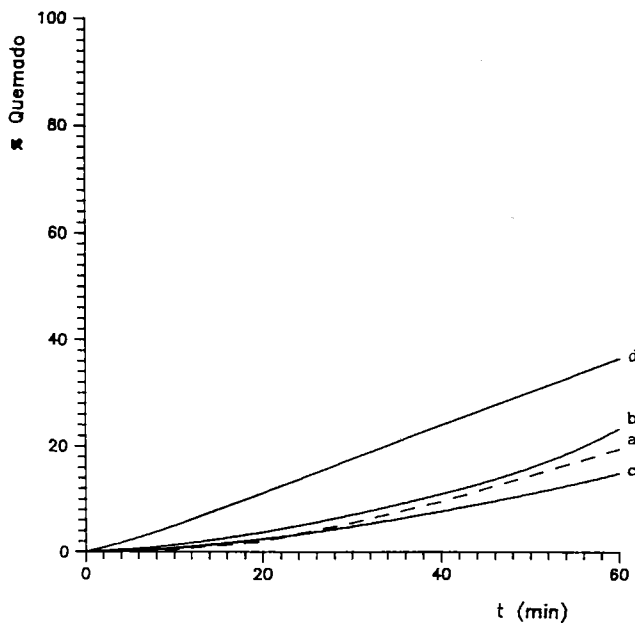


Figura 4.23.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón C12DP, a) original, y conteniendo: b) 2,80 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,31 %CrO₄⁼; d) 1,03 %Mo.

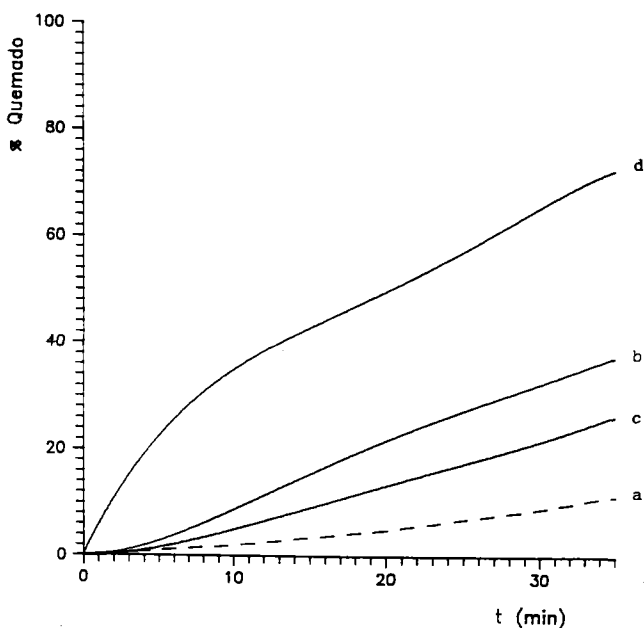


Figura 4.24.- Curvas de quemado en aire a 733K del carbón ADP, a) original, y conteniendo: b) 2,83 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,12 %CrO₄⁼; d) 3,16 %Mo.

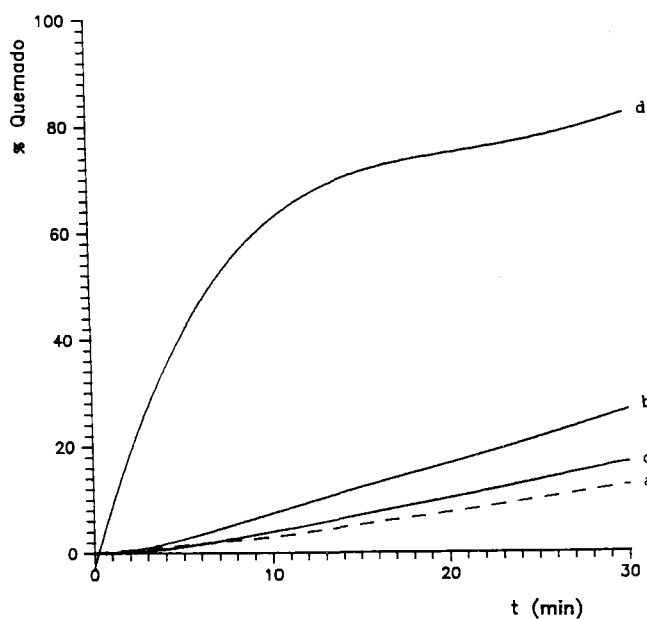


Figura 4.25.- Curvas de quemado em aire a 733K del carbón KDP; a) original, y conteniendo: b) 3,16 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,14 %CrO₄⁼; d) 3,03 %Mo.

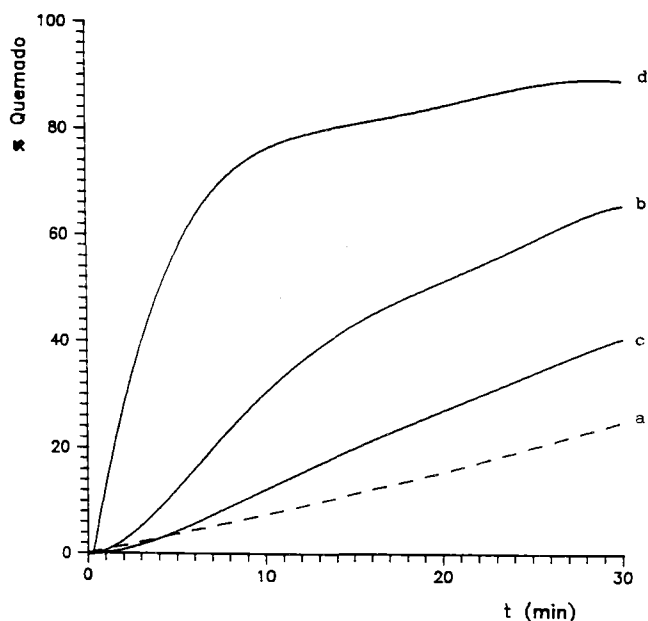


Figura 4.26.- Curvas de quemado em aire a 733K del carbón HDP; a) original, y conteniendo: b) 2,79 %Cr³⁺ (EtOH); c) 1,83 %CrO₄⁼; d) 3,57 %Mo.

Con objeto de comparar el comportamiento de los catalizadores a una misma temperatura, se ha elegido la de 733K y además, como el contenido en metal variaba ligeramente de una muestra a otra, los valores de R_T se han expresado como R_M , es decir, peso de carbón gasificado por peso de óxido metálico presente al inicio de la reacción y por unidad de tiempo. En el caso de que la muestra de carbón sin catalizador tuviese alguna reactividad (R_T), como es el caso de los carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, y el carbón Norit, el valor obtenido se restó de aquél que se obtuvo en la misma muestra con Cr o Mo, calculándose posteriormente el correspondiente valor de R_M . Así, los valores de R_M para las distintas muestras se recogen en las Tablas 4.16 a 4.19.

TABLA 4.16

Valores de reactividad en aire a 733K de los carbones activos conteniendo Cr

Carbón	R_M (mg/mgCr ₂ O ₃ ·h)		
	Cr ³⁺ (H ₂ O)	Cr ³⁺ (EtOH)	CrO ₄ ⁼ (H ₂ O)
HA1	10,6	9,0	63,3
HA2	34,7	13,8	184,7
HA3	58,0	12,1	246,3
HA4	208,0	186,1	261,1
HA5	262,4	211,5	322,5
HA6	304,9	277,2	372,3
HA7	327,7	353,9	399,8
Norit	379,1	359,4	421,8

TABLA 4.17

Valores de reactividad en aire a 733K de los carbones minerales, demineralizados y pirolizados, conteniendo Cr

Carbón	R_M (mg/mgCr ₂ O ₃ .h)	
	Cr ³⁺ (EtOH)	CrO ₄ ⁼ (H ₂ O)
D5DP	0,0	0,0
A1DP	0,8	0,7
C16DP	0,0	1,9
B2DP	0,0	0,0
C12DP	0,0	0,0
ADP	6,5	6,1
KDP	5,2	2,9
HDP	59,4	14,6

TABLA 4.18

Valores de reactividad en aire a 733K de los carbones activos conteniendo Mo

Carbón	R_M (mg/mgMoO ₂ .h)
HA1	78,1
HA2	144,7
HA3	158,0
HA4	166,0
HA5	184,6
HA6	218,2
HA7	244,5
Norit	260,8

TABLA 4.19

Valores de reactividad en aire a 733K de los carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, conteniendo Mo

Carbón	R_M (mg/mgMoO ₂ .h)
D5DP	9,3
A1DP	8,4
C16DP	14,3
B2DP	11,8
C12DP	1,5
ADP	93,2
KDP	170,3
HDP	189,5

Por otra parte, determinadas muestras (carbones activos conteniendo Cr y Mo) se analizaron por DRX una vez que fueron parcialmente gasificadas en aire seco a 733K hasta alcanzar su valor de R_T . Estas experiencias se llevaron a cabo para conocer si había habido durante la reacción cambio en la composición química del óxido metálico y cambio en su valor de \bar{d} . En el caso de las muestras que contienen Cr hay que señalar que el único compuesto detectado fue Cr₂O₃, lo que implica que en la reacción de gasificación de los carbones en aire, catalizada por este óxido, el oxígeno se quimisorbe disociativamente sobre los centros activos de la superficie del mismo y posteriormente, hay una transferencia de oxígeno hacia la superficie del carbón, no variando en este proceso el estado de oxidación del metal. Los valores de \bar{d} de estas muestras se recogen en la Tabla 4.20 y si éstos se comparan con aquellos obtenidos al inicio de la reacción (Tabla 4.9), se puede comprobar que éstos incrementan debido a una sinterización de las partículas de Cr₂O₃, y además siguen sin detectarse

picos de difracción de ningún óxido metálico en las muestras HA6, HA7 y Norit, incluso aunque en una de ellas el porcentaje de quemado, Q, fue del 15%

TABLA 4.20

Resultados de DRX obtenidos en las muestras de carbón activo que contienen Cr (preparadas con nitrato de cromo disuelto en agua) parcialmente gasificadas en aire a 733K.

Los valores de h y \bar{d} se refieren a Cr_2O_3

Carbón	% Cr inicial	% Q	h (nm)	\bar{d} (nm)
HA1	2,59	0,3	3,6	25,1
HA2	2,72	1,0	2,8	21,6
HA3	2,50	1,4	3,3	19,1
HA4	2,72	4,8	1,8	19,1
HA5	2,79	6,7	1,5	15,5
HA6	2,87	9,5	N.D.	-----
HA7	2,71	15,0	N.D.	-----
Norit	2,31	13,5	N.D.	-----

En el caso de las muestras que contienen Mo, cabe destacar que junto a los picos de difracción del MoO_2 , aparecieron los correspondientes al MoO_3 en las muestras HA1 hasta HA4, y los del Mo_4O_{11} en las HA5 hasta HA7. Como es conocido (88), el MoO_3 es un óxido no estequiométrico, el cual está compuesto por una mezcla de varios óxidos, siendo uno de ellos el Mo_4O_{11} , en el cual el Mo se encuentra en estado de oxidación IV y VI. Estos resultados indican que durante la reacción de gasificación en aire parte del Mo(IV), inicialmente presente en el carbón en forma de MoO_2 , es oxidado total o parcialmente a Mo VI, dando lugar a MoO_3 o Mo_4O_{11} , este proceso de oxidación está

termodinámicamente favorecido a las temperaturas usadas en este trabajo (19). Por otra parte, también es termodinámicamente posible que a las mismas temperaturas estos óxidos de Mo (VI) puedan ser reducidos por el carbón en la interfase soporte-óxido metálico (19,27,32). Todo esto lleva a la conclusión, de que el mecanismo de la reacción catalizada es por transporte de oxígeno, sufriendo el óxido de molibdeno ciclos de oxidación-reducción sobre la superficie del carbón, el cual es el mecanismo de reacción propuesto para este óxido en esas condiciones (27,32).

Los valores de \bar{d} correspondientes al MoO_2 , en las muestras parcialmente gasificadas, se recogen en la Tabla 4.21, si éstos se comparan con los de la Tabla 4.10, se deduce que también se da un incremento en el tamaño medio de partícula, mayor, incluso, que en el caso de los carbones que contienen Cr_2O_3 , pero además, en este caso pudo detectarse el MoO_2 en todas las muestras.

TABLA 4.21

Resultados de DRX obtenidos en las muestras de carbón activo que contienen Mo, parcialmente gasificadas en aire a 733K. Los valores de h y \bar{d} se refieren a MoO_2

Carbón	% Mo inicial	% Q	h (nm)	\bar{d} (nm)
HA1	2,20	4,2	13,6	32,1
HA2	2,97	6,4	11,4	26,7
HA3	2,83	7,5	10,3	22,9
HA4	2,90	14,4	7,4	22,9
HA5	2,99	11,0	5,8	22,9
HA6	2,77	13,5	4,4	22,9
HA7	2,70	24,4	2,4	22,9

Estos dos hechos pueden estar asociados a la transformación parcial del MoO_2 en MoO_3 o Mo_4O_{11} y a la mayor movilidad de estos últimos, debido a que su temperatura Tammann, 555K y 516K respectivamente, es menor que la del MoO_2 la cual es de 1166K.

4.3.1.1.- Gasificación catalizada por el Cr_2O_3

De los resultados expuestos en las Tablas 4.16 y 4.17 y en las B.1 a B.6 así como en las Figuras 4.11 a 4.26 pueden deducirse las siguientes observaciones:

I) Las curvas de quemado, fundamentalmente en el caso de los carbones activos, presentan las tres zonas típicas de inducción, máxima reactividad y descenso de la misma.

II) Los valores de R_M de las muestras preparadas con nitrato de cromo disuelto en H_2O son mayores que cuando se empleó EtOH como disolvente, excepto en el caso del carbón activo más activado HA7. Además, en ambos casos se da un salto brusco en reactividad al pasar de la muestra HA3 a HA4.

III) En el caso de los carbones activos, los valores de R_M cuando se usó cromato amónico como sal precursora, son mayores que cuando se usó nitrato de cromo disuelto en H_2O , sobre todo las diferencias son mayores en el caso de los carbones menos activados (HA1, HA2, y HA3), dándose en este caso un aumento brusco en los valores de reactividad al pasar de la muestra HA1 a la HA2.

IV) Las únicas muestras que poseen una reactividad apreciable, en el caso de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados, son aquellas que provienen de los

lignitos. Siendo en ellas el valor de R_M menor cuando se empleó cromato amónico en vez de nitrato de cromo, al contrario que en los carbones activos.

Todas estas observaciones pueden ser explicadas de la siguiente forma. En primer lugar, cabe esperar que los valores de R_M estén relacionados con la cantidad de oxígeno quimisorbido, $Q(O_2)$, por los cristalitas de Cr_2O_3 , esta cantidad debe ser una medida del número de sitios activos presentes en la superficie de los mismos. Así, la mayor reactividad de las muestras que se prepararon con $CrO_4^{=}$ se debería a que ellas presentan los valores más altos de $Q(O_2)$ (Tabla 4.14), debe recordarse además (Tabla 4.9), que estas muestras presentaban también valores más pequeños de \bar{d} . Estos dos hechos se deben a que la superficie de los carbones activos, por su naturaleza, tienen mayor tendencia a adsorber cromo en forma aniónica que catiónica.

Los valores más altos en R_M de las muestras preparadas con nitrato de cromo disuelto en H_2O en vez de etanol, a pesar de que a partir de la muestra HA3 la fracción de poros alcanzada por el etanol es mayor que en el caso del H_2O , se explicaría también por el hecho de que para las muestras preparadas en H_2O , los valores $Q(O_2)$ son, en general mayores. Este hecho también indica que aunque el disolvente, etanol, puede a partir de la muestra HA3 alcanzar una fracción de poros mayor que el disolvente, H_2O , el soluto nitrato de cromo no aprovecha toda la fracción de poros alcanzada por el etanol.

Así, y con objeto de ver la relación ente la reactividad de las muestras de carbón activo que contienen Cr_2O_3 y los valores de $Q(O_2)$ de las mismas, en la Figura 4.27 se representa la variación de R_M con $Q(O_2)$. En ella puede verse que, independientemente del disolvente o de la sal

usada en preparar el catalizador soportado, los puntos experimentales se ajustan bastante bien a una curva en forma de S, produciéndose un rápido incremento en los valores de R_M cuando $Q(O_2)$ varía entre 73 y 80 $mgO_2/g Cr_2O_3$.

Por último, en el caso de los lignitos desmineralizados y pirolizados, los valores de R_M más bajos en el caso de las muestras obtenidas con $CrO_4^{=}$ en relación a aquellas preparadas con Cr^{3+} disuelto en EtOH se explicaría en base a que, como se ha comentado anteriormente, la superficie de estos carbones tienen mayor tendencia a adsorber Cr en forma catiónica, al contrario que en el caso de los carbones activos.

A partir de los datos de R_T en el rango de temperaturas comprendido entre 733K y 773K que se incluyen en las Tablas B.1 a B.6 del Apéndice, se han obtenido las representaciones de Arrhenius que se recogen en las Figuras 4.28 a 4.31, a partir de las cuales se han calculado los valores de las energías aparentes de activación, E_a , y los correspondientes factores preexponenciales R_0 , como se indicaba en el Apartado 3.6. Estos datos se dan en las Tablas 4.22 y 4.23 para las muestras de carbones activos y las de carbones minerales desmineralizados y pirolizados con y sin Cr, respectivamente.

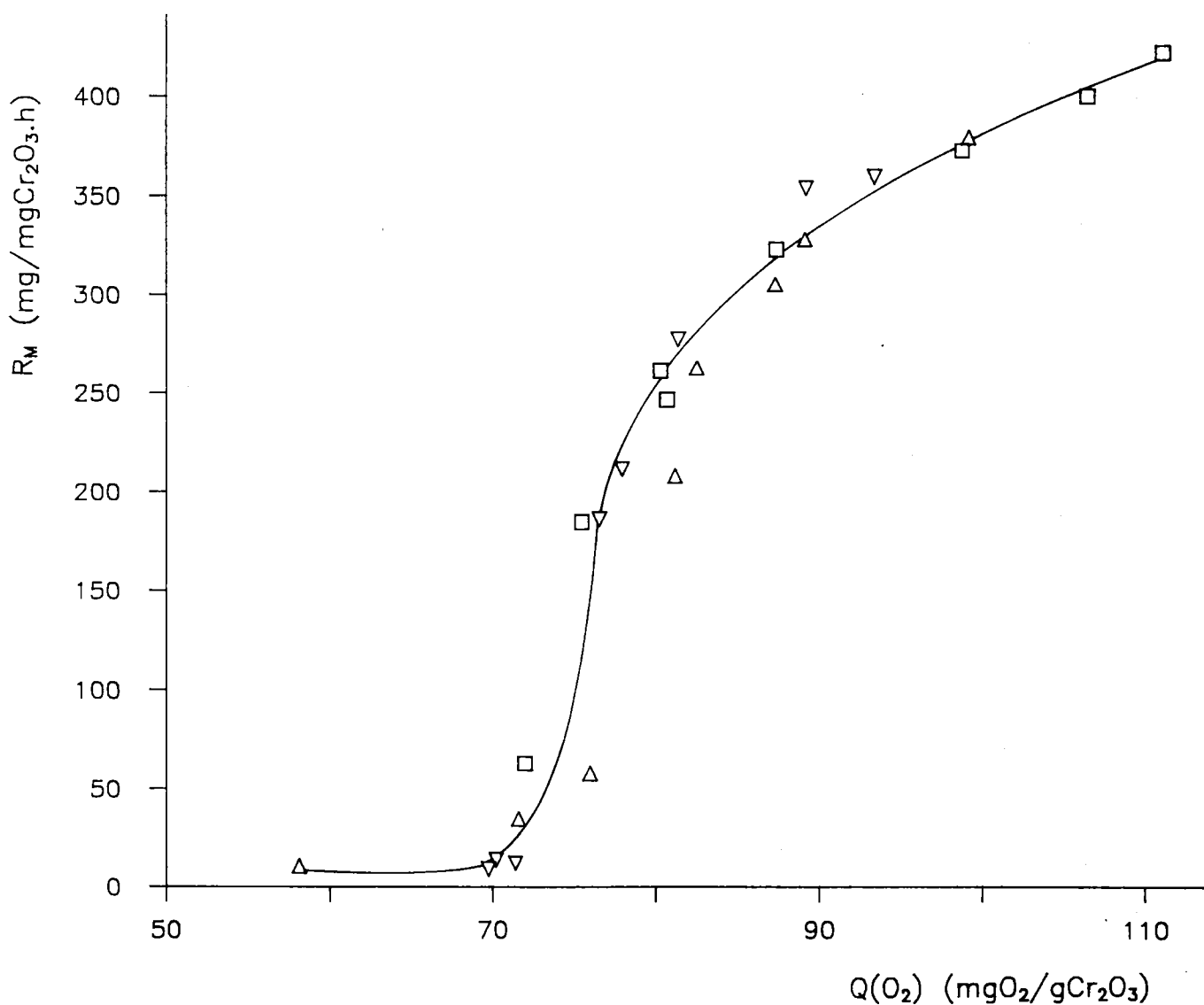


Figura 4.27.- Relación entre la reactividad, R_M , y el número de sitios activos superficiales desarrollados en el Cr_2O_3 , $Q(O_2)$. Δ muestras preparadas con $Cr^{3+}(H_2O)$; ∇ muestras preparadas con $Cr^{3+}(EtOH)$; \square muestras preparadas con CrO_4^{2-} .

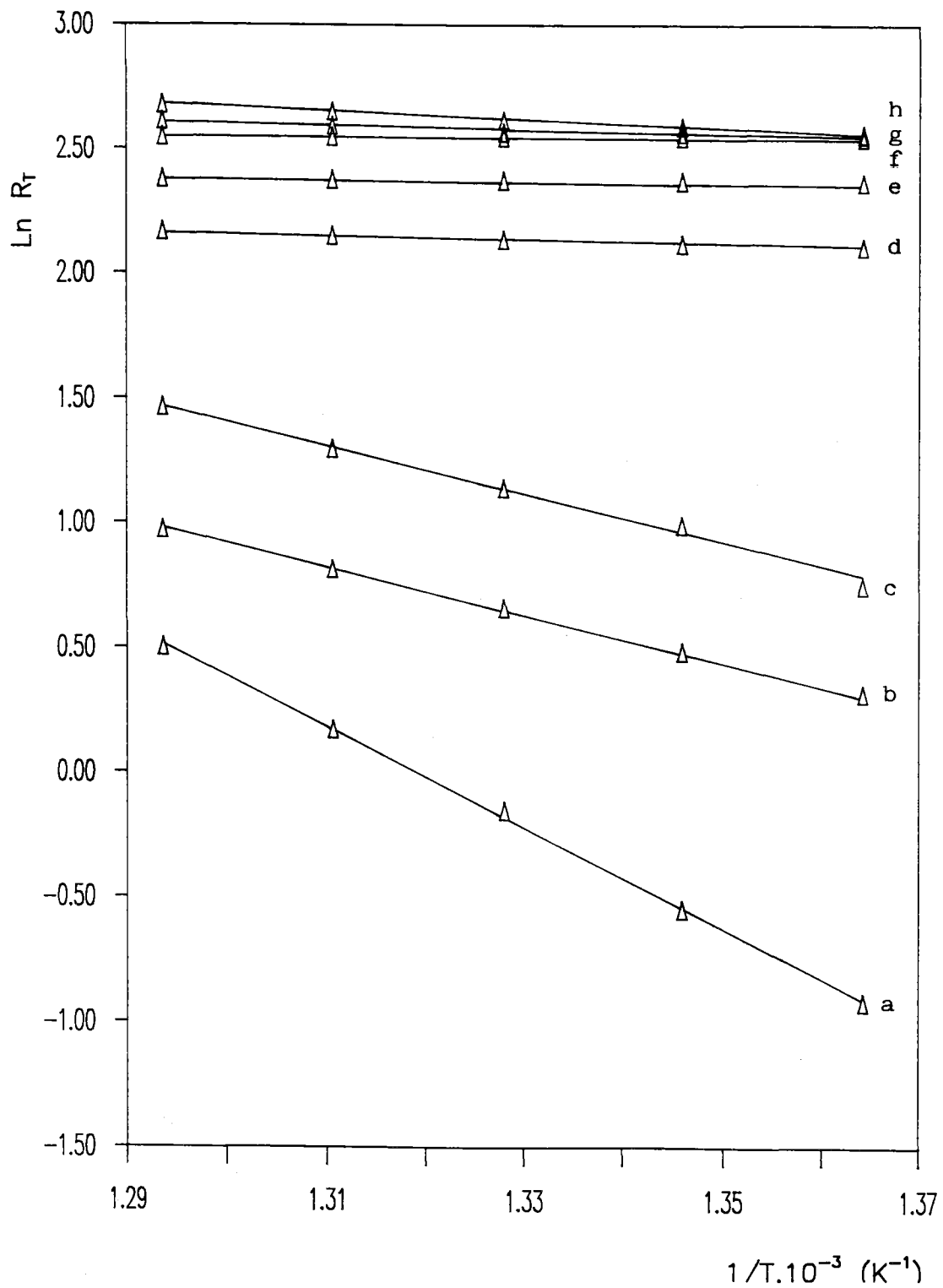


Figura 4.28.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en aire seco de las muestras de carbones activos preparadas con nitrato de cromo disuelto en agua: a) HA1; b) HA2; c) HA3; d) HA4; e) HA5; f) HA6; g) HA7; h) Norit.

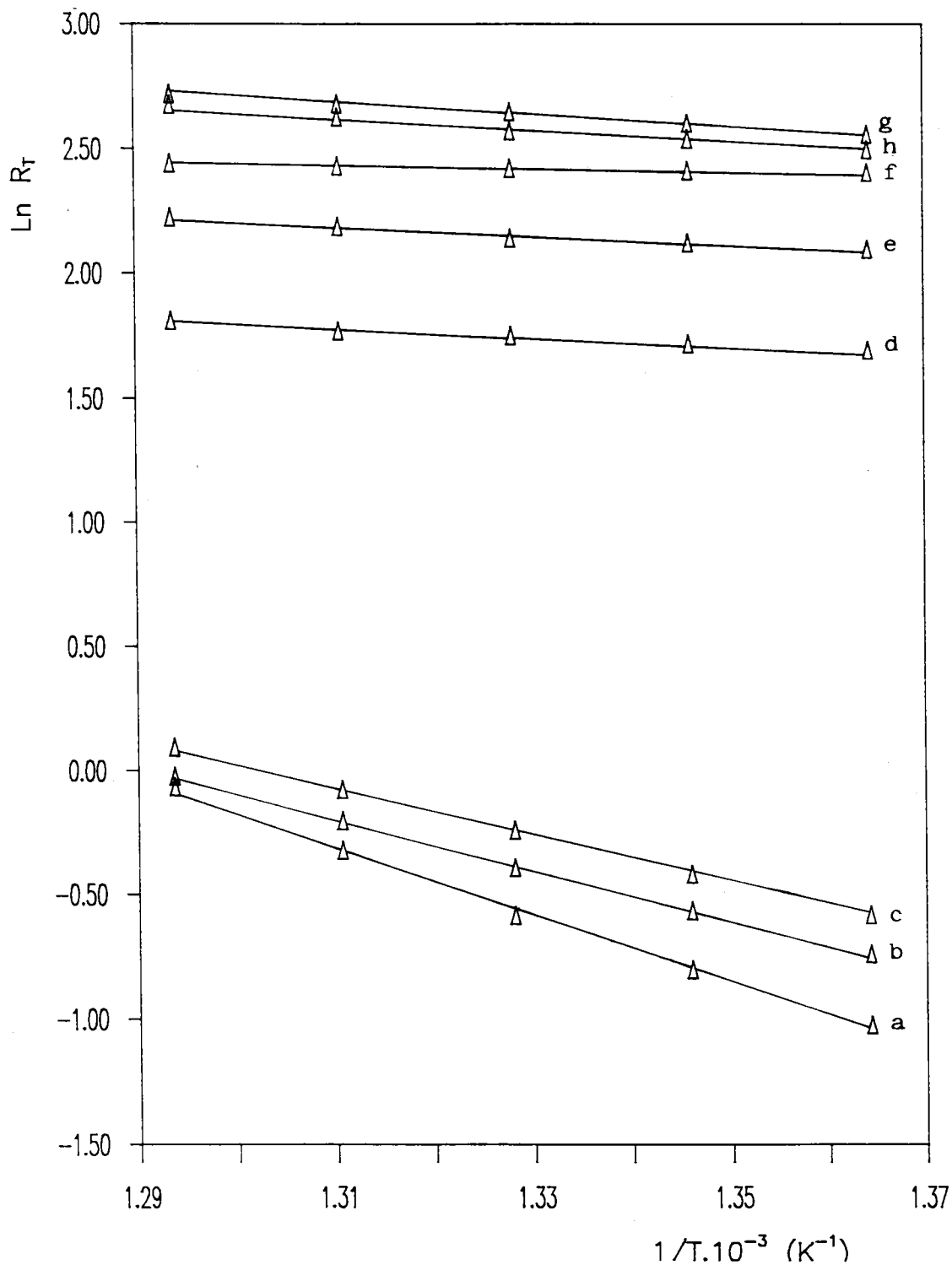


Figura 4.29.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en aire seco de las muestras de carbones activos preparadas con nitrato de cromo disuelto en etanol: a) HA1; b) HA2; c) HA3; d) HA4; e) HA5; f) HA6; g) HA7; h) Norit.

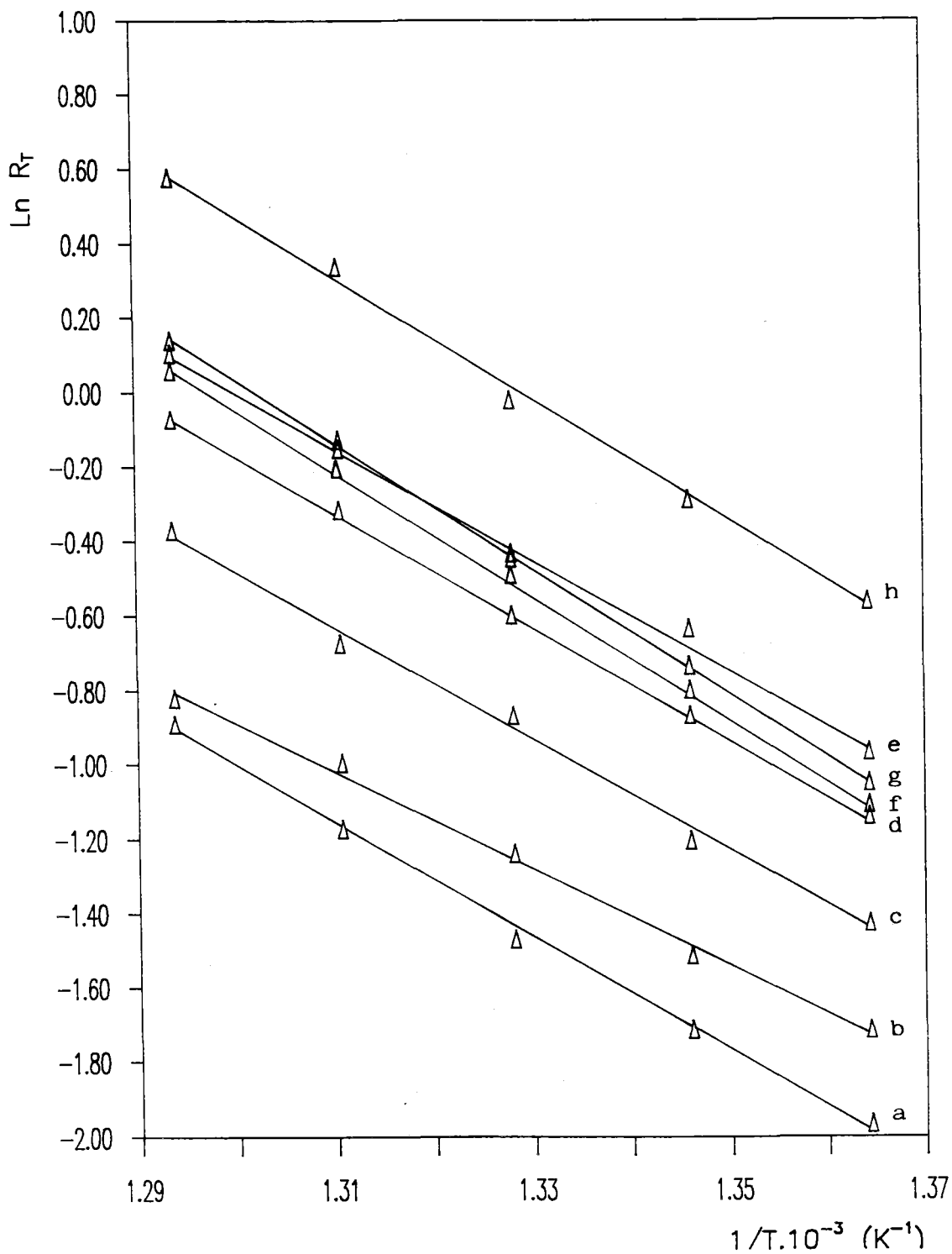


Figura 4.30.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en aire seco de las muestras de carbones minerales, desmineralizados y pirolizados: a) D5DP; b) A1DP; c) C16DP; d) B2DP; e) C12DP; f) ADP; g) KDP; h) HDP.

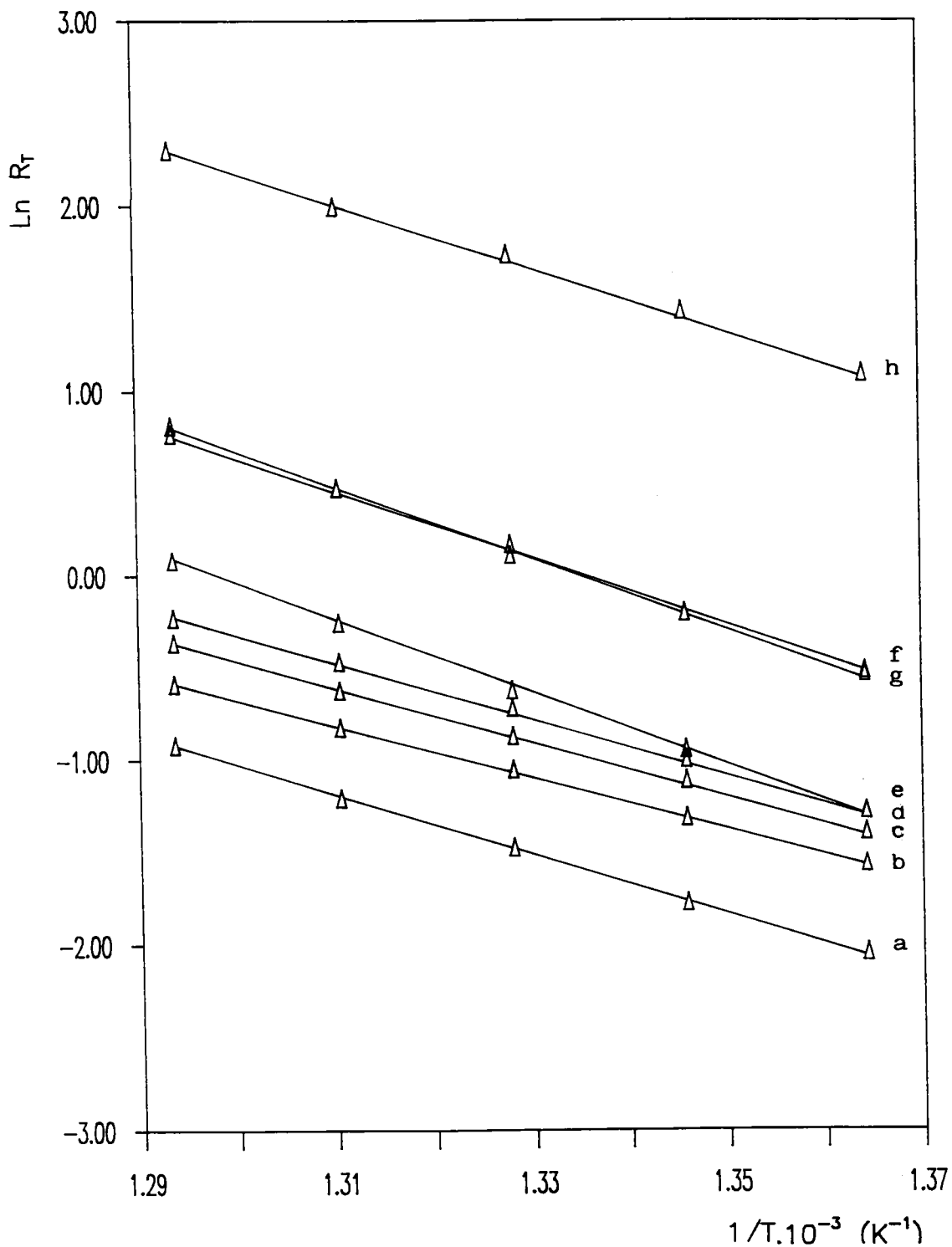


Figura 4.31.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en aire seco de las muestras de carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, preparados con nitrato de cromo disuelto en etanol: a) D5DP; b) A1DP; c) C16DP; d) B2DP; e) C12DP; f) ADP; g) KDP; h) HDP.

TABLA 4.22

Valores de energía de activación aparente y de los respectivos factores preexponenciales de las muestras de carbones activos en su gasificación en aire conteniendo Cr

Carbón	Cr ³⁺ (H ₂ O)		Cr ³⁺ (EtOH)	
	Ea (KJ/mol)	ln Ro	Ea (KJ/mol)	ln Ro
HA1	168,0 ± 3,0	20,2 ± 0,3	113,0 ± 4,0	17,5 ± 0,1
HA2	76,9 ± 0,6	9,2 ± 0,1	84,0 ± 1,0	13,0 ± 0,1
HA3	82,0 ± 4,0	9,8 ± 0,5	79,7 ± 0,8	12,5 ± 0,1
HA4	6,9 ± 0,2	0,8 ± 0,3	13,5 ± 0,8	3,9 ± 0,1
HA5	1,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	15,0 ± 1,0	4,5 ± 0,1
HA6	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,1 ± 0,1
HA7	18,9 ± 0,5	5,7 ± 0,1	13,9 ± 0,2	4,8 ± 0,1
Norit	6,0 ± 1,0	0,8 ± 0,2	21,0 ± 1,0	6,0 ± 0,1

TABLA 4.23

Valores de energía de activación aparente y de los respectivos factores preexponenciales de las muestras de carbón mineral desmineralizadas y pirolizadas en su gasificación en aire

Carbón	Originales		Cr ³⁺ (EtOH)	
	Ea (KJ/mol)	ln Ro	Ea (KJ/mol)	ln Ro
D5DF	129 ± 9	19 ± 1	133 ± 2	19,7 ± 0,1
A1DP	106 ± 11	16 ± 2	115 ± 1	17,4 ± 0,1
C16DF	128 ± 14	20 ± 2	120 ± 1	18,3 ± 0,1
B2DF	126 ± 5	20 ± 1	124 ± 1	19,1 ± 0,1
C12DF	126 ± 6	20 ± 1	161 ± 3	25,1 ± 0,1
ADP	137 ± 1	21 ± 1	153 ± 3	24,5 ± 0,1
KDP	144 ± 6	23 ± 1	158 ± 3	25,4 ± 0,1
HDP	138 ± 11	22 ± 2	141 ± 2	24,1 ± 0,1

En el caso de los carbones activos (Tabla 4.22), se aprecia una disminución muy marcada en los valores de E_a al pasar de la muestra HA1 a la HA6, dándose un ligero incremento en las muestras HA7 y Norit con respecto a la HA6. Esta disminución en E_a se debe a un incremento en el número de sitios activos en el óxido de cromo, el cual vendría determinado por el valor de $Q(O_2)$, y también, al incremento en número de sitios activos del soporte, y que posiblemente esté relacionado con la porosidad del mismo. Por el contrario, los valores de E_a para los carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, (Tabla 4.23), no sufren ninguna variación cuando el Cr_2O_3 se encuentra soportado sobre ellos. Este hecho se debe a la baja o nula reactividad (R_M) que presentan (Tabla 4.17).

4.3.1.2.- Gasificación catalizada por el MoO_3

Los valores de R_T , en el caso de los carbones que contienen Mo, se incluyen en las Tablas B.7 y B.8 del Apéndice, de ellas se ha calculado R_M a 733K dándose estos valores en las Tablas 4.18 y 4.19. Las correspondientes curvas de quemado a 733K se incluyeron junto con las obtenidas en el caso de Cr en las Figuras 4.11 a 4.26.

En primer lugar, hay que señalar que los valores de R_M a 733K son, en el caso de los carbones activos, más bajos (excepto en HA1) que los encontrados para los mismos carbones cuando se soportó Cr a partir de cromato amónico. En segundo lugar, R_M en las muestras de carbones minerales desmineralizados y pirolizados, es bastante mayor que la encontrada con las muestras que contenían Cr, aumentando además, R_M con la disminución del rango del carbón original, lo que es lógico ya que, en ese sentido aumentaría el número de sitios activos del soporte.

Con objeto de conocer la relación de R_M con el número de sitios activos superficiales del MoO_2 capaces de quimisorber oxígeno, en la Figura 4.32 se representa R_M en función de $Q(O_2)$, pudiendo apreciarse que se da un incremento lineal (coeficiente de correlación 0,98) en la reactividad al aumentar el número de sitios activos superficiales.

Las representaciones de Arrhenius se dan en las Figuras 4.33 y 4.34 para los carbones activos y los carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, conteniendo Mo, respectivamente. Como puede apreciarse se producen con frecuencia cambios de pendiente en estas representaciones, por este motivo no se han calculado los valores de E_a y $\ln R_0$. Estos cambios de pendiente pueden ser debidos a cambios en las condiciones de mojado de la superficie del carbón por parte de las partículas de MoO_3 o Mo_4O_{11} y a su movilidad, ya que, presentan una temperatura Tammann muy baja como se ha comentado, estando estos óxidos presentes en mayor o menor proporción durante la reacción catalizada. Como ha sido señalado (15), estos hechos eran los responsables de los cambios de pendiente obtenidos en las representaciones de Arrhenius en el rango de temperatura aquí usado, cuando se utilizaba Cu como catalizador de la gasificación de carbones minerales en aire.

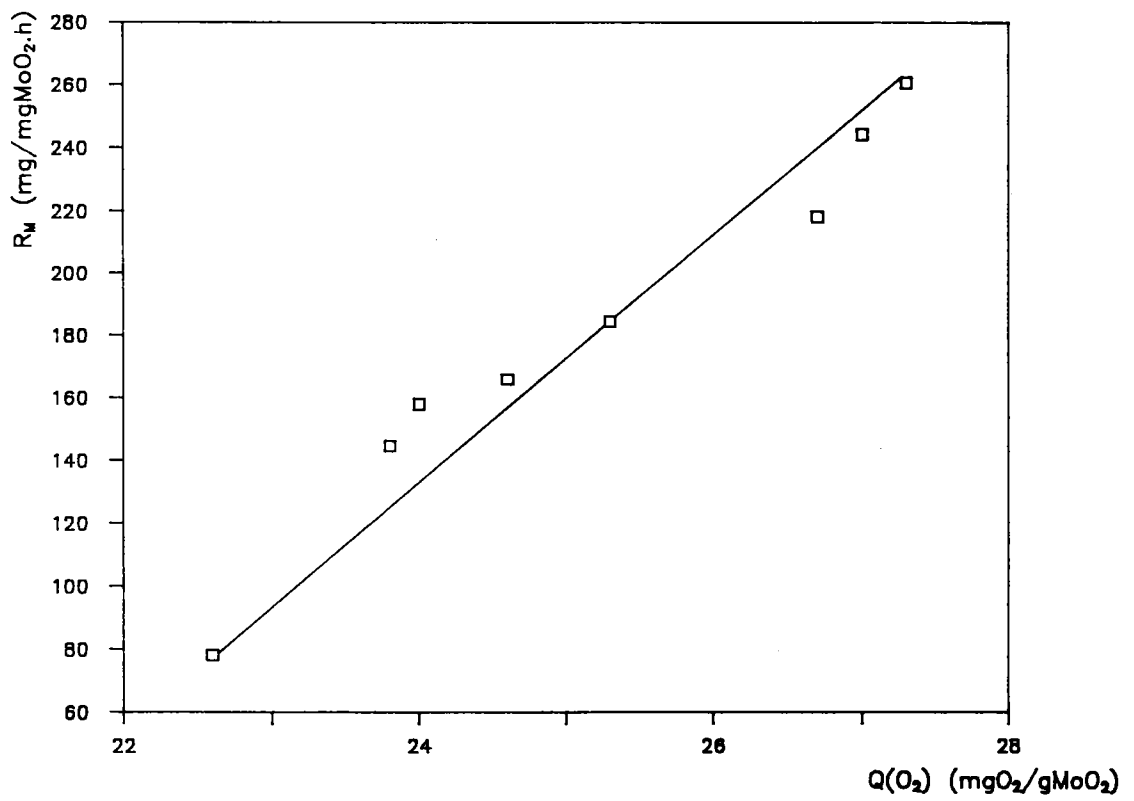


Figura 4.32.- Relación entre la reactividad, R_M , y el número de sitios activos superficiales desarrollados en el MoO_2 , $Q(O_2)$.

El presente trabajo de investigación se realizó en el marco del proyecto de investigación "Estudio de la cinética de oxidación de MoO₂ en presencia de O₂ y H₂O", financiado por el CONICET y el Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Nación. Se agradece a los señores Dr. Carlos A. Ballester y Dr. Carlos A. Ballester por su colaboración y apoyo durante el desarrollo de este trabajo. También se agradece a los señores Dr. Carlos A. Ballester y Dr. Carlos A. Ballester por su colaboración y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

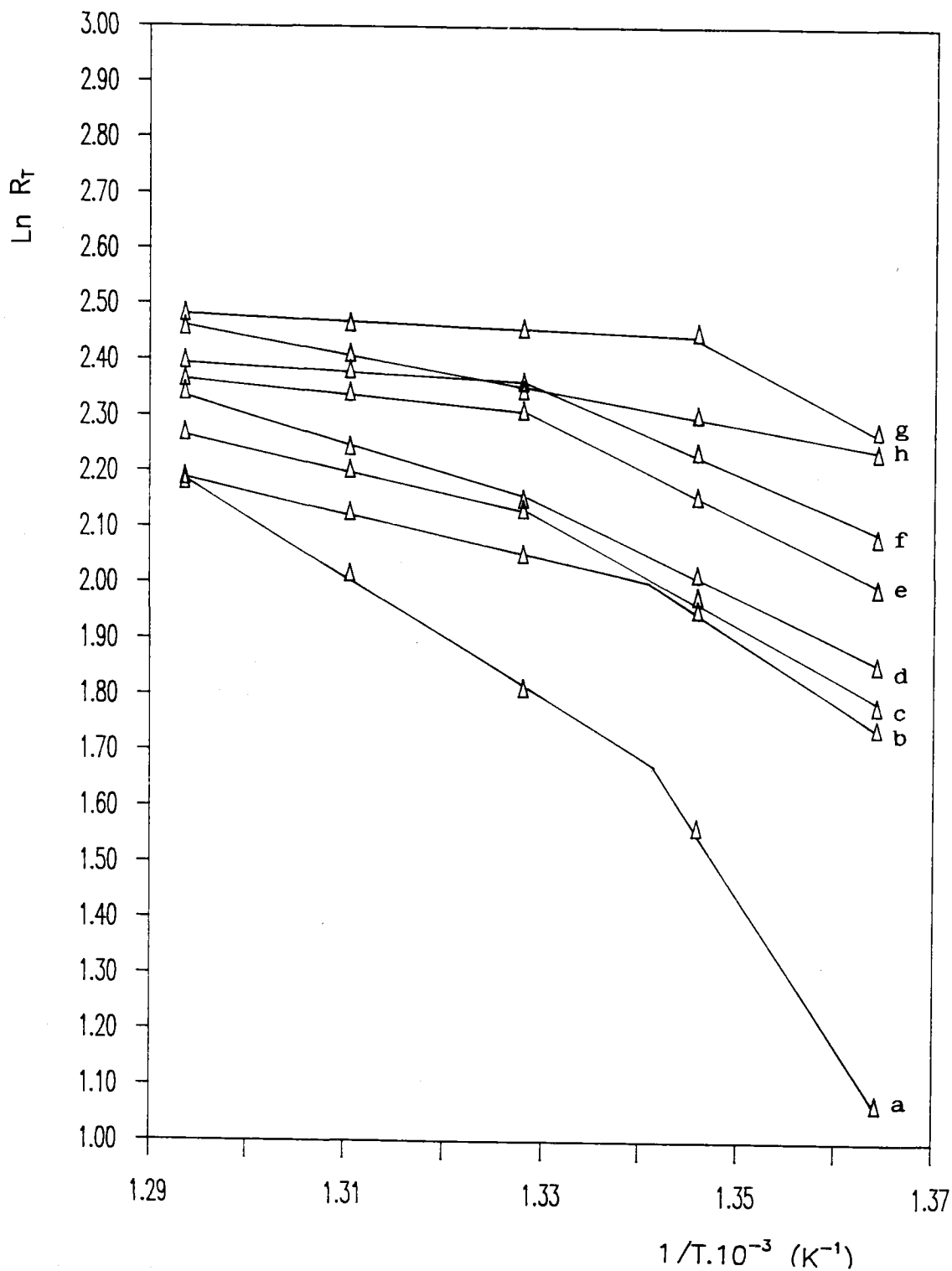


Figura 4.33.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en aire seco de las muestras de carbones activos preparadas con heptamolibdato amónico: a) HA1; b) HA2; c) HA3; d) HA4; e) HA5; f) HA6; g) HA7; h) Norit.

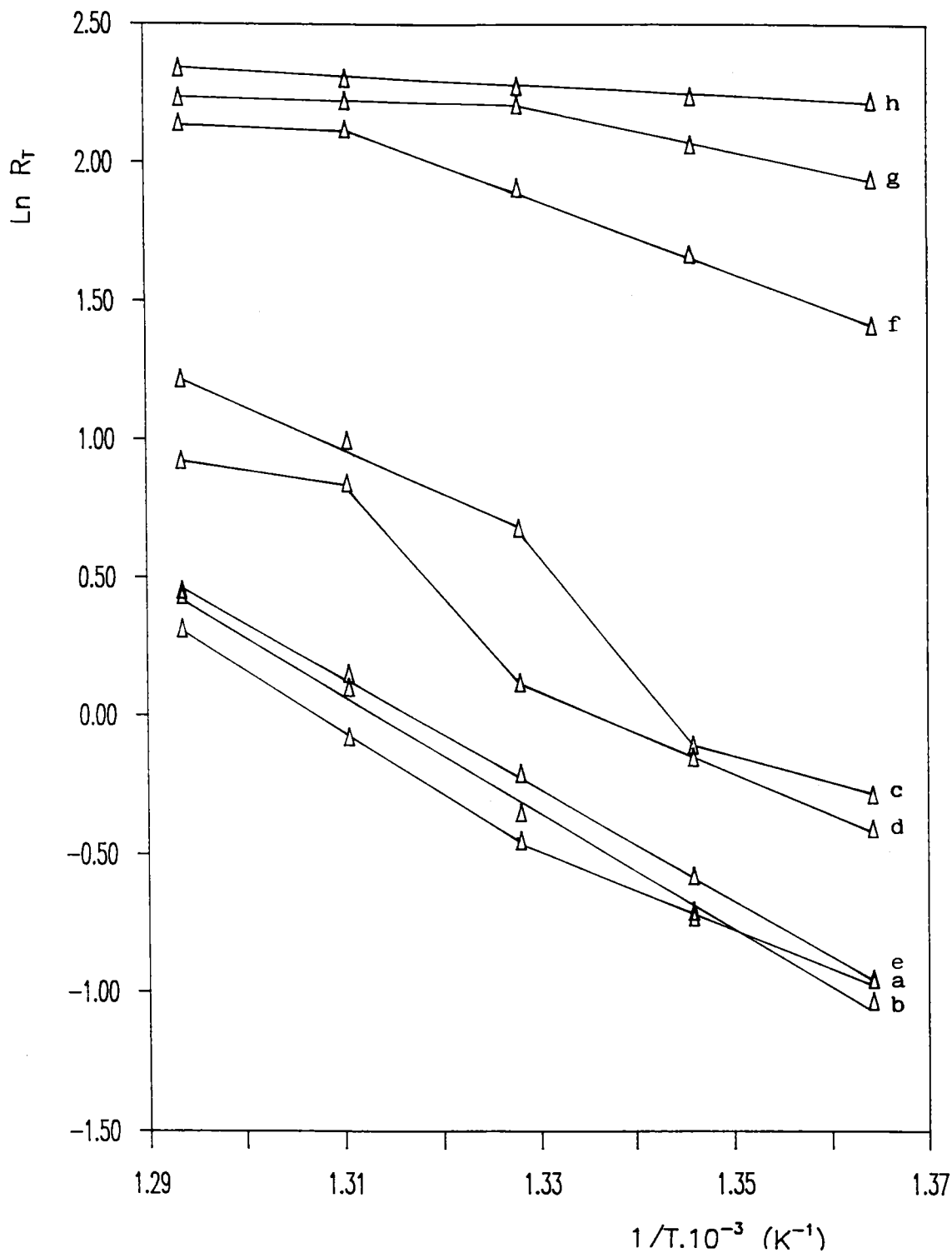


Figura 4.34.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en aire seco de las muestras de carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, preparados con heptamolibdato amónico: a) D5DP; b) A1DP; c) C16DP; d) B2DP; e) C12DP; f) ADP; g) KDP; h) HDP.

4.3.1.3.- Actividad específica del Cr_2O_3 y MoO_2 en la gasificación de carbones catalizada en aire

Como es bien conocido (56), el mejor parámetro para comparar el comportamiento de diferentes catalizadores en una reacción determinada, es la actividad específica o frecuencia "turnover" (TOF), la cual se define como la reactividad por unidad de concentración de sitios activos superficiales en el catalizador.

En el caso de las reacciones de gasificación de carbones, sin embargo, existen principalmente tres problemas cuando se calculan los valores TOF, en primer lugar, encontrar un método experimental apropiado para conocer la dispersión de la fase activa o su concentración de sitios activos superficiales. En algunos casos (12,13), este valor se ha determinado mediante DRX, sin embargo, y como se ha visto anteriormente, esta técnica puede presentar el problema de que no detecte al catalizador metálico soportado, aunque esté en concentraciones apropiadas y su tamaño de partícula sea superior a 4 nm.

En segundo lugar, debido a las características de estas reacciones, en que el soporte se va perdiendo a lo largo de la reacción, cabe esperar que la dispersión metálica, y con ella la concentración de sitios activos superficiales, disminuya durante la reacción. Por último, y como uno de los reactivos es el soporte, cabe esperar que los valores TOF que presente un mismo catalizador en estas reacciones a una temperatura gas y flujo fijos, debe de depender también de la naturaleza y propiedades del carbón sobre el que se encuentra soportado, como son procedencia, concentración de sitios activos superficiales, porosidad y naturaleza de la materia inorgánica.

Con estas consideraciones en mente, en este trabajo se ha utilizado para el cálculo del TOF los valores de $Q(O_2)$, ya que ellos deben ser una medida del número de sitios activos superficiales que posee el óxido metálico. Empleándose la expresión $TOF = 0,741 R_M / Q(O_2) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ y que indica el número de átomos de carbono gasificados por número de moléculas de oxígeno quimisorbido y por segundo. La Tabla 4.24 recoge los valores obtenidos en las muestras de carbón activo con los distintos catalizadores utilizados.

TABLA 4.24
Valores TOF (s^{-1}) a 733K en aire para las muestras de carbones activos que contienen Cr_2O_3 o MoO_2 como catalizador

Carbón	Cr^{3+} (H_2O)	Cr^{3+} (EtOH)	$CrO_4^{=}$	MoO_2
HA1	0,14	0,10	0,65	2,56
HA2	0,36	0,15	1,81	4,51
HA3	0,57	0,13	2,26	4,88
HA4	1,90	1,80	2,41	5,00
HA5	2,36	2,01	2,73	5,41
HA6	2,59	2,52	2,79	6,06
HA7	2,73	2,94	2,78	6,71
Norit	2,83	2,85	2,81	7,08

Así, se puede observar que los valores TOF en el caso del MoO_2 son superiores a los encontrados para el Cr_2O_3 , variando los primeros entre 2,56 y 7,08 s^{-1} y los segundos entre 0,10 y 2,94 s^{-1} . Estos resultados indican que el MoO_2 , con los carbones usados, y en el rango de temperatura utilizado, es un catalizador de gasificación en aire mayor que el Cr_2O_3 .

Recientemente (13) y para el carbón ADF, conteniendo 3,4% de Cr_2O_3 , depositado a partir de nitrato de cromo disuelto en EtOH se ha señalado un valor de TOF a 733K en aire de $0,59 \text{ s}^{-1}$, este valor se obtuvo a partir de datos de DRX. Sin embargo, está dentro del rango de variación del TOF aquí encontrado, y si además se piensa que el ADF proviene de un lignito, su valor debe ser similar al de los carbones activos menos activados, como de hecho ocurre.

Para el caso del MoO_2 , si los resultados se comparasen con los obtenidos para el mismo carbón ADF conteniendo los metales desde el Cr al Zn (13), y teniendo en cuenta que los valores encontrados en ese lignito para los diferentes metales, debe compararse con los carbones activos de menor grado de activación, se puede deducir que el único metal que supera al MoO_2 como catalizador de la reacción de gasificación en aire a 733K es el Cu, siendo el Cr_2O_3 el que ocuparía el tercer lugar.

Con objeto de conocer la influencia del porcentaje de Cr_2O_3 y de MoO_2 en la reactividad de los carbones, la muestra HA6 se preparó con distintos porcentajes de estos óxidos, utilizando en el caso del Cr, nitrato de cromo disuelto en agua. Los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas 4.25 y 4.26 para los distintos porcentajes de Cr_2O_3 y de MoO_2 respectivamente.

TABLA 4.25

Variación de la reactividad en aire seco a 733K y de la cantidad de oxígeno quimisorbida en la muestra HA6 en función del porcentaje de Cr. ($\text{Cr}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$)

Cr_2O_3 (%)	$Q(\text{O}_2)$ $\text{mgO}_2/\text{g Cr}_2\text{O}_3$	R_T $\text{mg}/\text{mg.h}$	TOF (s^{-1})
0,99	86,4	9,40	8,1
4,19	87,3	12,79	2,6
5,64	88,0	12,97	1,9
8,01	88,4	13,32	1,4

TABLA 4.26

Variación de la reactividad en aire seco a 733K y de la cantidad de oxígeno quimisorbida en la muestra HA6 en función del porcentaje de Mo

MoO_2 (%)	$Q(\text{O}_2)$ $\text{mgO}_2/\text{g MoO}_2$	R_T $\text{mg}/\text{mg.h}$	TOF (s^{-1})
0,91	21,6	1,67	6,3
3,69	26,3	8,06	6,1
6,12	29,7	9,64	3,9
8,23	33,7	10,12	2,7

De la Tabla 4.25 se deduce que, a pesar del incremento en el porcentaje de Cr_2O_3 (ocho veces aproximadamente), los valores de $Q(\text{O}_2)$ incrementan muy ligeramente, con lo cual, a pesar del gran aumento en la cantidad de óxido presente se puede decir que la dispersión que éste

alcanza prácticamente no varía. Por otra parte, como los valores de R_T no sufren un gran incremento, ya que es posible que no se pueda alcanzar un valor más elevado pues, para la muestra HA6-4,19 % Cr_2O_3 el valor de E_a es de $0,3 \pm 0,1$ KJ/mol, los valores del TOF de estas muestras decrecen con el porcentaje de Cr_2O_3 como puede verse en la Figura 4.35.

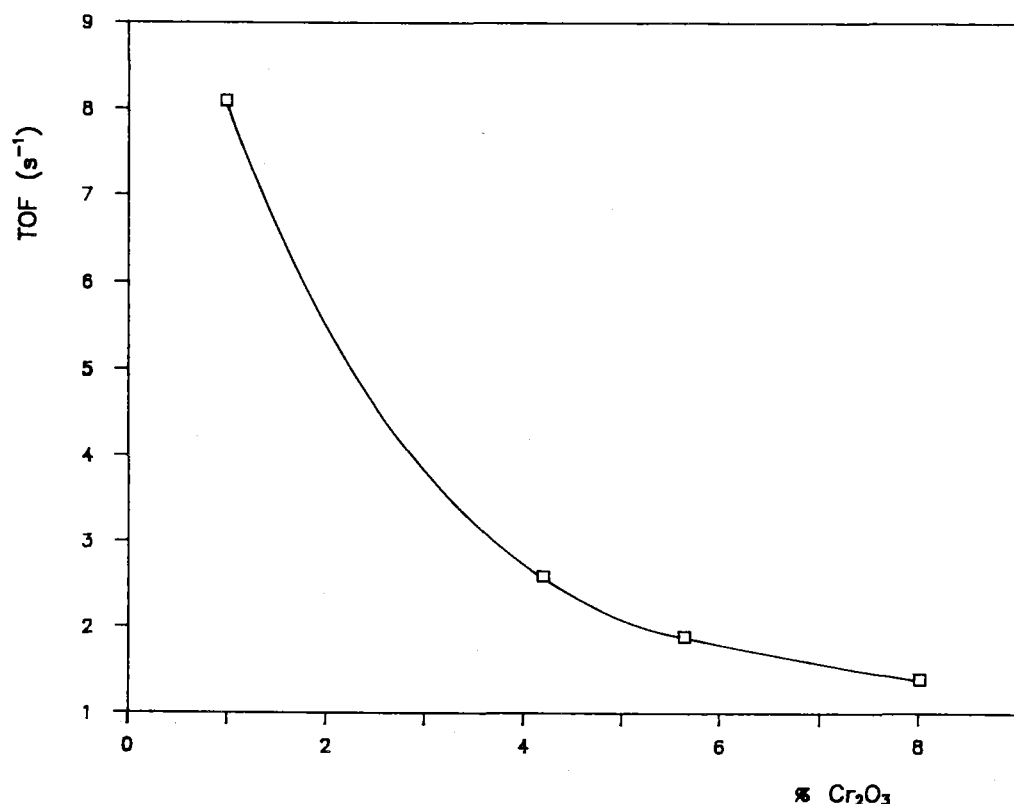


Figura 4.35.- Relación entre la actividad específica, TOF, y el porcentaje de Cr_2O_3 en la muestra HA6.

Por el contrario, en el caso del MoO_2 , (Tabla 4.26) se puede decir que hay un incremento en la dispersión con el aumento en el % de MoO_2 que se traduce en una mayor variación en los valores de R_T encontrados, de tal forma, que se mantiene el TOF hasta un 3,69 % de MoO_2 disminuyendo a partir de este porcentaje, pero no en forma tan acusada como en el caso del Cr_2O_3 , como puede verse en la Figura 4.36.

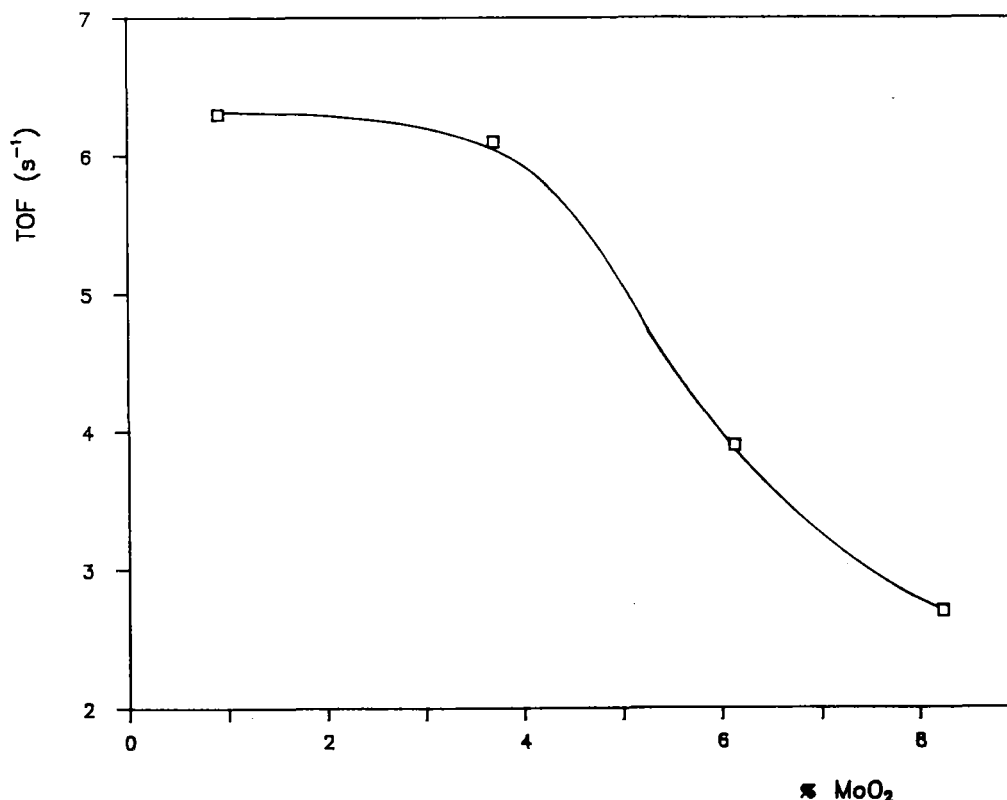


Figura 4.36.- Relación entre la actividad específica, TOF, y el porcentaje de MoO_2 en la muestra HA6.

De los resultados del TOF encontrados, para la muestra HA6 con los distintos porcentajes de óxido metálico, se puede por tanto concluir que el Cr_2O_3 es un buen catalizador a bajas concentraciones, hasta aproximadamente un 1% en peso; mientras que el MoO_2 puede emplearse a concentraciones más altas, hasta un 3,69% en peso, ya que, hasta esa concentración se mantiene su actividad específica.

4.3.1.4.- Reactividad de los carbones con complejos superficiales de oxígeno y azufre, conteniendo Cr y Mo.

En la Tabla 4.27 se recogen los valores de R_M a 733K encontrados en las muestras de carbón preparadas según se indicó en el Apartado 3.3.

TABLA 4.27

Valores de reactividad en aire a 733K de los carbones con complejos superficiales de oxígeno y azufre, conteniendo Cr y Mo

Carbón	R_M ($\text{Cr}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$) (mg/mg Cr_2O_3 .h)	R_M (mg/mg MoO_2 .h)
D5DP-A	---	7,7
B2DP-A	---	25,5
ADP-A	---	330,1
D5DP-0	---	12,2
B2DP-0	---	28,8
HDP-0	---	408,4
HA2-0	8,9	192,3
HA6-S1	167,2	58,6
HA6-S2	73,7	47,7

Si estos resultados se comparan con los encontrados para las muestras sin tratar (Tablas 4.16 a 4.19), se puede deducir que en el caso del Cr la presencia de complejos superficiales de oxígeno y de azufre hace disminuir marcadamente el valor de R_M . Por el contrario, en el caso de las muestras que contienen Mo, la presencia de complejos superficiales de oxígeno (excepto en D5DP-A) hace aumentar el valor de R_M . Siendo este incremento muy marcado en el caso de los carbones procedentes de lignitos, ADP-A y HDP-0. Por último, y al igual que ocurría en el caso del Cr, las muestras HA6-S1 y HA6-S2 conteniendo Mo presentan una disminución en los valores de R_M , posiblemente debido a un envenenamiento parcial de los centros activos de la superficie de los óxidos metálicos.

4.3.2.- Reactividad en dióxido de carbono

Las medidas de reactividad de todas las muestras en dióxido de carbono se ha llevado a cabo en el rango de temperatura comprendido entre 773 y 873K. Como ejemplo, en las Figuras 4.37 a 4.52 se recogen las curvas de quemado a 773K de las muestras utilizadas. Ninguno de los carbones utilizados (sin Cr o Mo) daba reactividad alguna en el rango de temperatura estudiado. De las curvas de quemado a las distintas temperaturas se han obtenido los valores de R_T que se incluyen en las Tablas B.9 a B.15 del Apéndice, y de ellas, se han calculado los valores de R_M , como se indicó en el caso del aire seco, a la temperatura de 773K. Estos resultados se recogen en las Tablas 4.28 y 4.29 para las muestras que contienen Cr y en las Tablas 4.30 y 4.31 para las que contienen Mo.

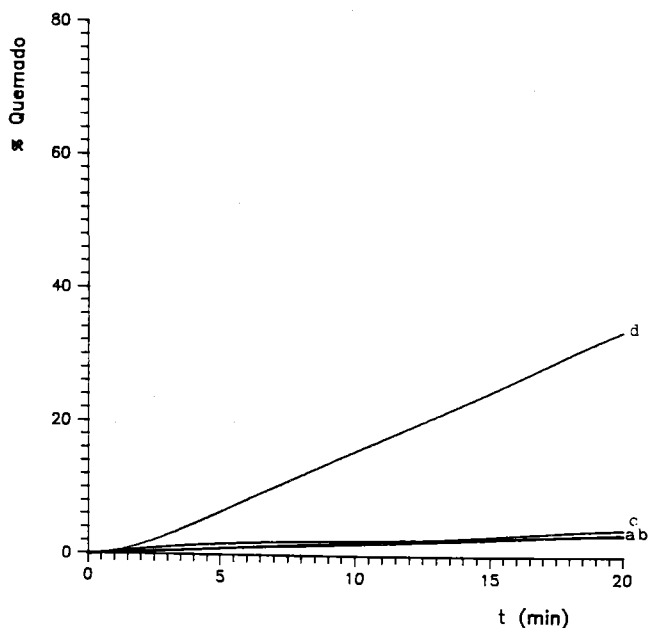


Figura 4.37.- Curvas de quemado en CO_2 a 773 K del carbón HA1 conteniendo: a) 2,59 % $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$; b) 2,74 % $\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 1,87 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 2,20 %Mo.

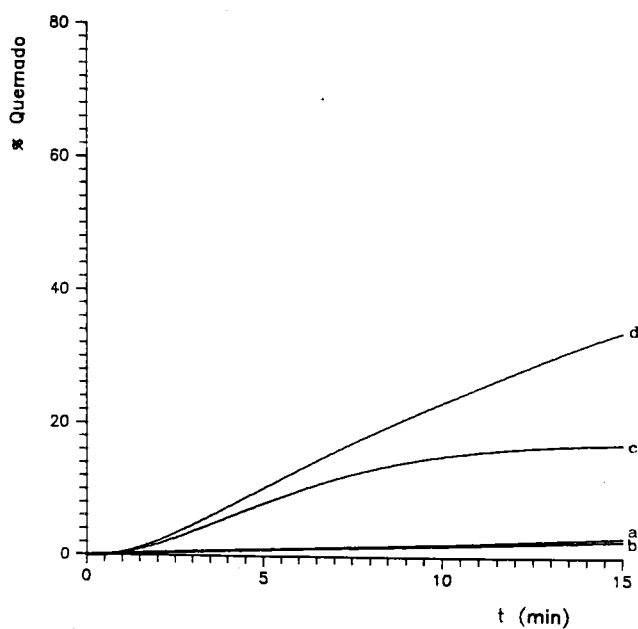


Figura 4.38.- Curvas de quemado en CO_2 a 773 K del carbón HA2 conteniendo: a) 2,72 % $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$; b) 2,38 % $\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,59 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 2,97 %Mo.

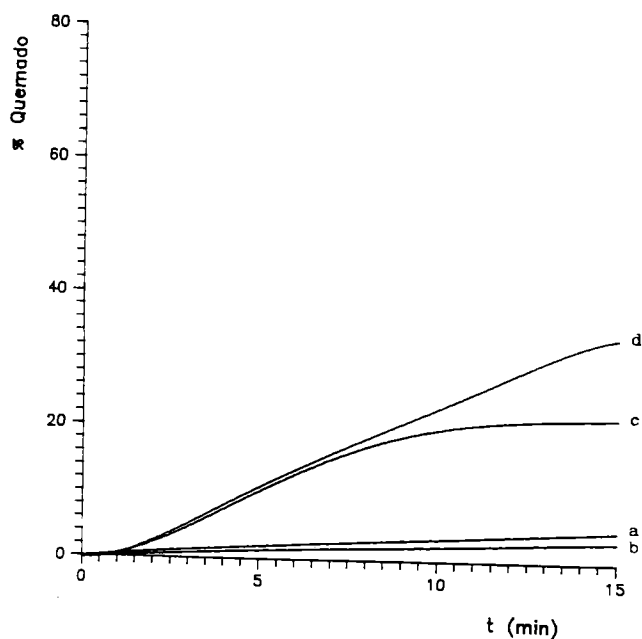


Figura 4.39.- Curvas de quemado em CO_2 a 773K del carbón HA3 conteniendo a) 2,50 % $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$; b) 3,16 % $\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,40 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 2,83 %Mo.

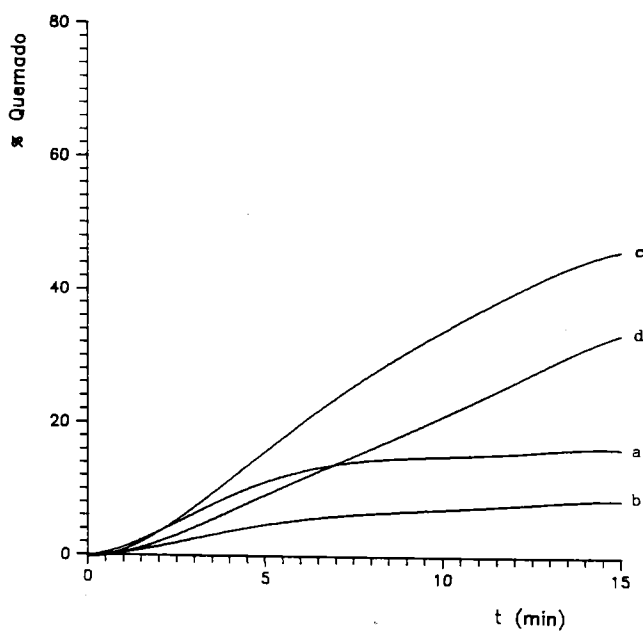
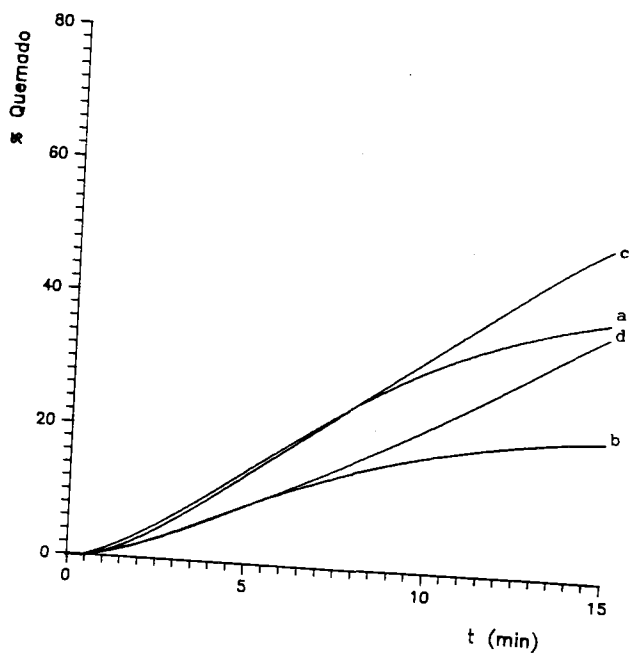
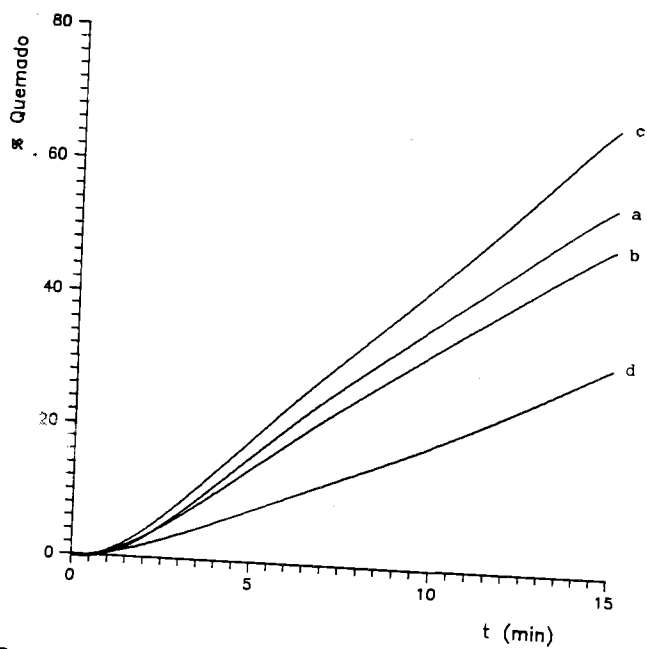


Figura 4.40.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón HA4 conteniendo a) 2,72 % $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$; b) 2,00 % $\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,44 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 2,90 %Mo.



41.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón HA5 conteniendo: a) 2,79 % $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$; b) 2,64 % $\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,44 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 2,99 % Mo.



2.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón HA6 conteniendo: a) 2,87 % $\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$; b) 2,74 % $\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$; c) 2,22 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 2,77 % Mo.

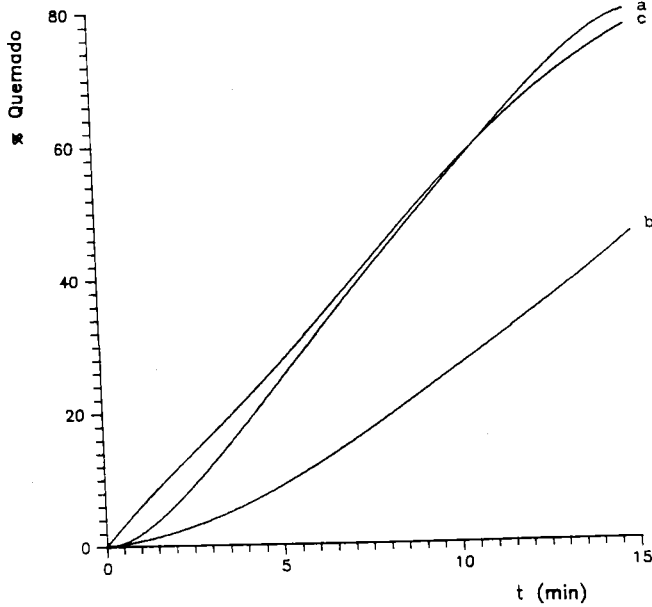


Figura 4.43.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón HA7 conteniendo: a) 2,71 % Cr^{3+} (H_2O); b) 2,50 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,24 % ($\text{CrO}_4^{=}$); d) 3,00 %Mo.

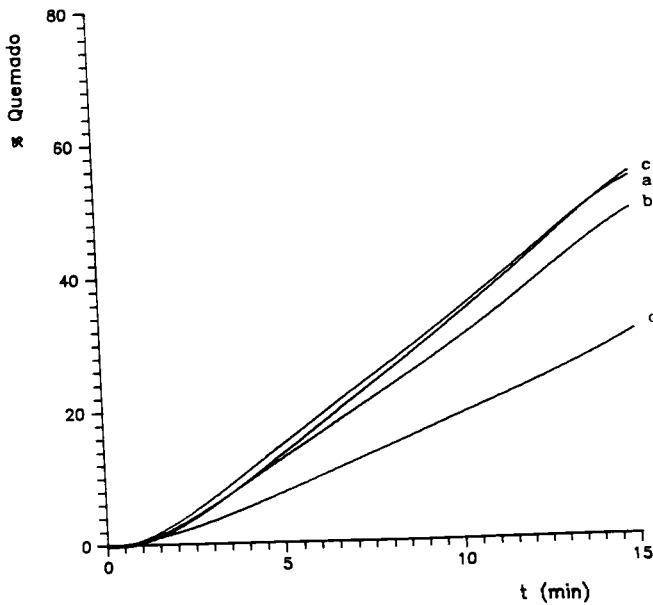


Figura 4.44.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón Norit conteniendo: a) 2,31 % Cr^{3+} (H_2O); b) 2,29 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,12 % ($\text{CrO}_4^{=}$); d) 2,70 %Mo.

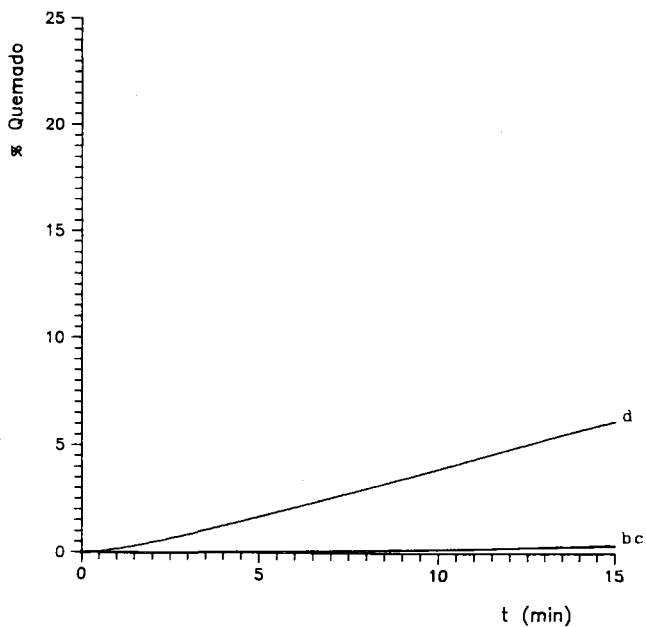


Figura 4.45.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón D5DP conteniendo: b) 1,85 %Cr³⁺ (EtOH); c) 1,63 %CrO₄⁼; d) 2,10 %Mo.

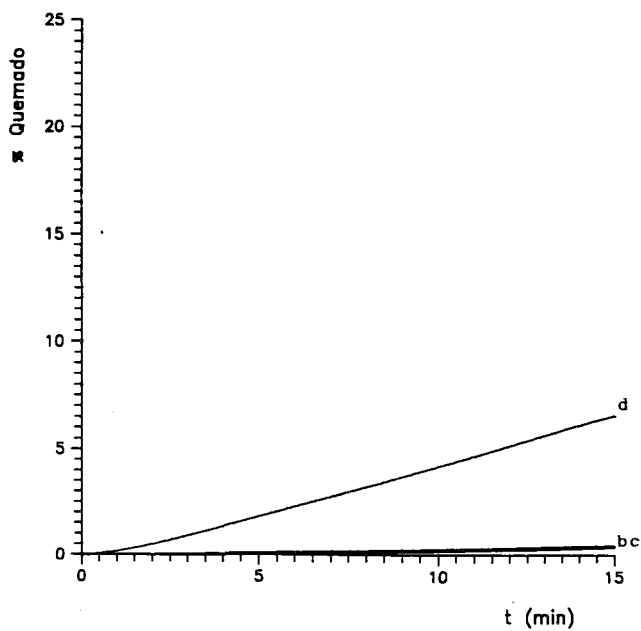


Figura 4.46.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón A1DP conteniendo: b) 2,73 %Cr³⁺ (EtOH); c) 2,82 %CrO₄⁼; d) 2,24 %Mo.

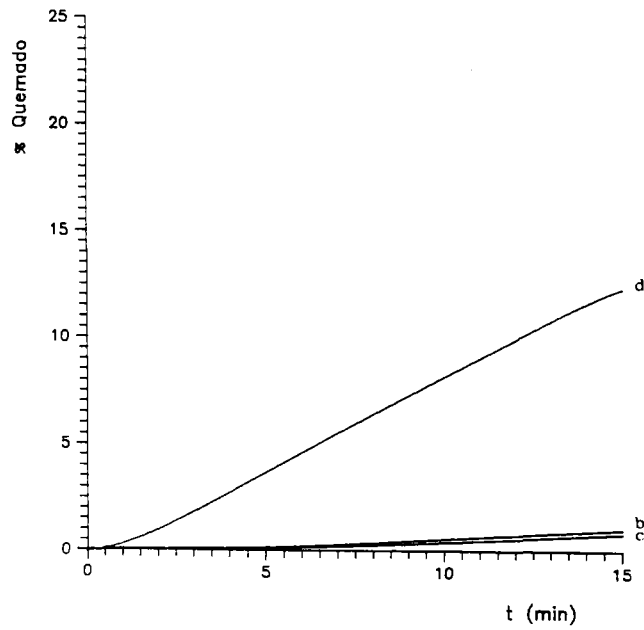


Figura 4.47.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón C16DP conteniendo: b) 2,34 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,51 % $(\text{CrO}_4^=)$; d) 2,83 %Mo.

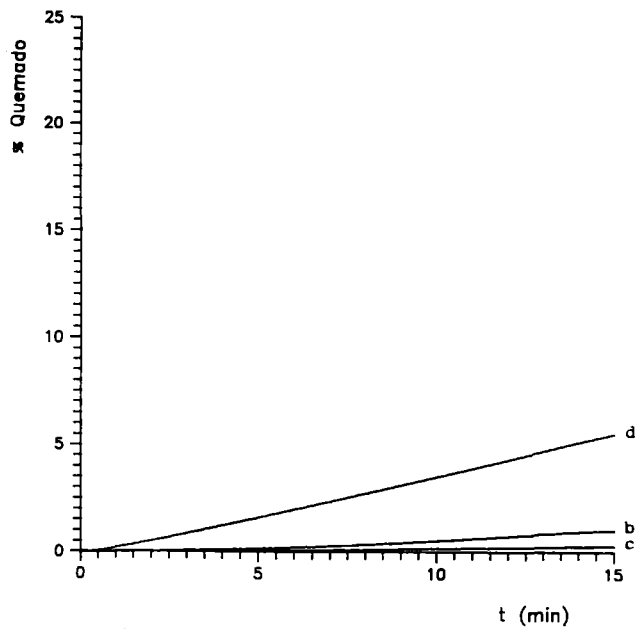


Figura 4.48.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón B2DP conteniendo: b) 2,73 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,44 % $(\text{CrO}_4^=)$; d) 2,35 %Mo.

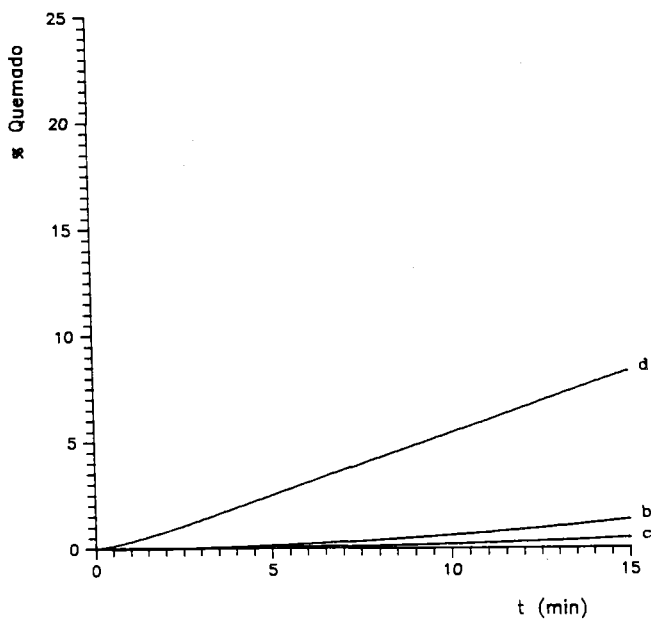


Figura 4.49.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón C12DP conteniendo: b) 2,80 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,31 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 1,03 %Mo.

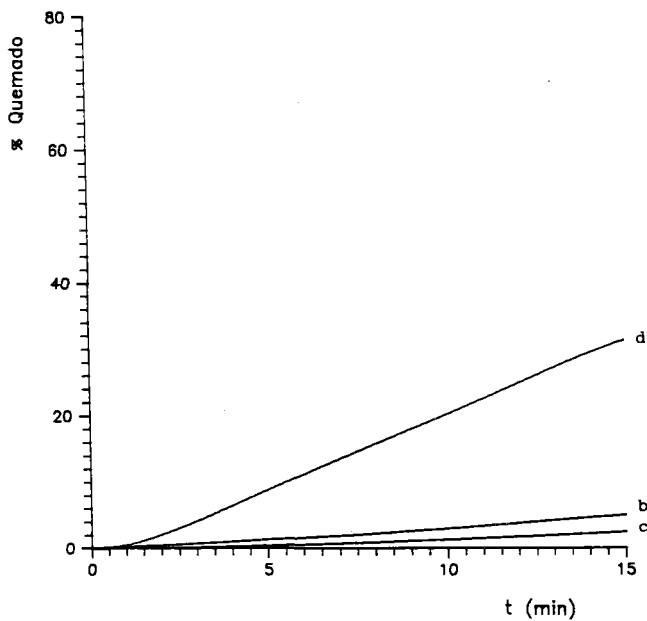


Figura 4.50.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón ADP conteniendo: b) 2,83 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,12 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 3,16 %Mo.

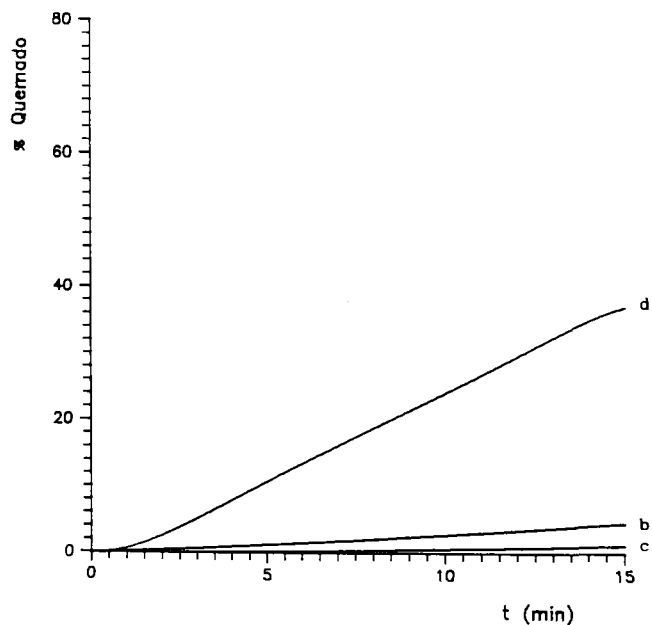


Figura 4.51.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón KDP conteniendo: b) 3,16 % Cr^{3+} (EtOH); c) 2,14 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 3,03 %Mo.

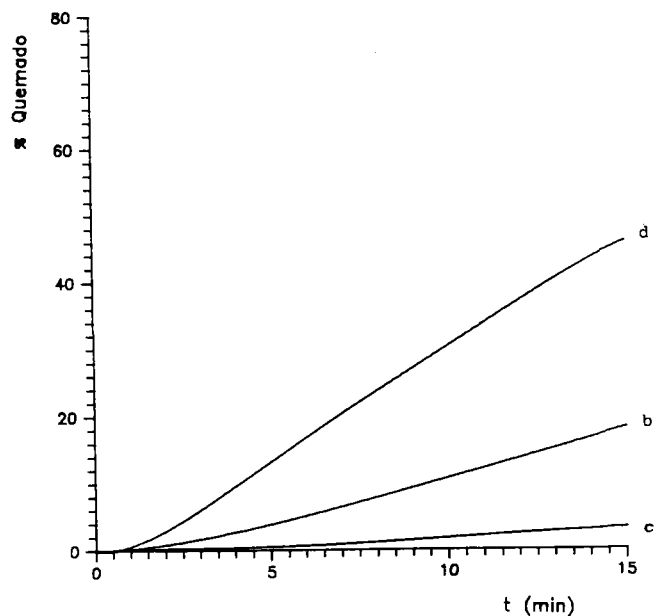


Figura 4.52.- Curvas de quemado en CO_2 a 773K del carbón HDP conteniendo: b) 2,79 % Cr^{3+} (EtOH); c) 1,83 % $(\text{CrO}_4^{=})$; d) 3,57 %Mo.

TABLA 4.28

Valores de reactividad en CO_2 a 773K de los carbones activos conteniendo Cr

Carbón	R_M (mg/mgCr ₂ O ₃ .h)		
	Cr ³⁺ (H ₂ O)	Cr ³⁺ (EtOH)	CrO ₄ ⁼
HA1	3,4	3,0	2,9
HA2	3,5	3,7	31,7
HA3	4,7	3,3	44,2
HA4	37,2	23,6	68,7
HA5	51,5	38,6	73,8
HA6	58,4	56,7	95,5
HA7	98,7	76,2	109,1
Norit	67,2	68,7	82,6

TABLA 4.29

Valores de reactividad en CO_2 a 773K de los carbones minerales, demineralizados y pirolizados, conteniendo Cr

Carbón	R_M (mg/mgCr ₂ O ₃ .h)	
	Cr ³⁺ (EtOH)	CrO ₄ ⁼
D5DP	1,1	1,3
A1DP	0,8	0,7
C16DP	2,6	1,6
B2DP	2,3	1,1
C12DP	1,7	0,6
ADP	6,3	8,1
KDP	6,7	2,6
HDP	23,1	17,5

TABLA 4.30

Valores de reactividad en CO₂ a 773K de los carbones activos conteniendo Mo

Carbón	R _M (mg/mgMoO ₂ .h)
HA1	38,2
HA2	33,6
HA3	41,3
HA4	43,5
HA5	45,7
HA6	54,2
Norit	45,3

TABLA 4.31

Valores de reactividad en CO₂ a 773K de los carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, conteniendo Mo

Carbón	R _M (mg/mgMoO ₂ .h)
D5DP	10,4
A1DP	10,0
C16DP	15,1
B2DP	14,4
C12DP	18,2
ADP	34,9
KDP	40,6
HDP	44,1

Con objeto de comprobar la composición química de los óxidos metálicos y conocer los valores de \bar{d} , determinados

Las muestras activas conteniendo Cr y Mo se gasificaron parcialmente, hasta alcanzar el valor de R_T a 773K, siendo analizados posteriormente por DRX. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 4.32. En primer lugar, hay que indicar que los únicos óxidos detectados fueron Cr_2O_3 y MoO_2 respectivamente. En este caso el MoO_2 no es oxidado por el CO_2 a MoO_3 o Mo_4O_{11} porque no es posible termodinámicamente (19,33). En segundo lugar, mientras que no hay variación en el valor de \bar{d} encontrado para el Cr_2O_3 (comparar con datos de la Tabla 4.9) el valor de \bar{d} del MoO_2 (comparar con la Tabla 4.10) sufre un incremento en esas condiciones debido posiblemente a una menor resistencia por parte de este óxido a la sinterización en las condiciones de reacción estudiadas.

TABLA 4.32

Resultados de DRX obtenidos en las muestras de carbón activo que contienen Cr (preparadas con nitrato de cromo disuelto en agua) y Mo parcialmente gasificadas en CO_2 a 773K. Los valores de h y \bar{d} se refieren a Cr_2O_3 y MoO_2

Carbón	% Q	\bar{d} (nm)	% Q	\bar{d} (nm)
		Cr_2O_3		MoO_2
HA2	0,52	17,9	0,52	20,1
HA4	0,91	13,1	0,63	20,1
HA7	1,97	N.D.	----	----

4.3.2.1.- Gasificación catalizada por Cr_2O_3

En el caso de los carbones activos (Tabla 4.28) se encuentra un comportamiento similar al que se daba en aire. Así, los valores de R_M aumentan con el grado de activación del soporte y además, las muestras preparadas con cromato presentan los valores de R_M mayores, después le siguen las que se prepararon con Cr^{3+} disuelto en H_2O y por último las que se prepararon con Cr^{3+} disuelto en etanol. También, en el caso de los carbones minerales las muestras preparadas con Cr^{3+} disuelto en etanol presentan unos valores de R_M mayores que cuando se usó cromato; aumentando R_M con la disminución en el rango del carbón original. Este comportamiento también se encontró en la gasificación en aire de las mismas muestras y como ya se comentó sería debido a la diferente naturaleza química de la superficie de los soportes.

En este caso, los valores de R_M deben estar relacionados con la cantidad de sitios activos superficiales de las partículas de Cr_2O_3 capaces de quimisorber CO_2 , $Q(\text{CO}_2)$, y que se recogen en la Tabla 4.15.

La relación existente, en el caso de los carbones activos, entre los valores de R_M a 773K y los de $Q(\text{CO}_2)$ se puede ver en la Figura 4.53. Esta relación es bastante similar a la encontrada para el caso del aire con las mismas muestras (Figura 4.27); e independientemente de la sal y disolvente utilizados en la preparación de las mismas, los valores de R_M van a depender del número de centros activos superficiales capaces de quimisorber CO_2 sobre las partículas de Cr_2O_3 .

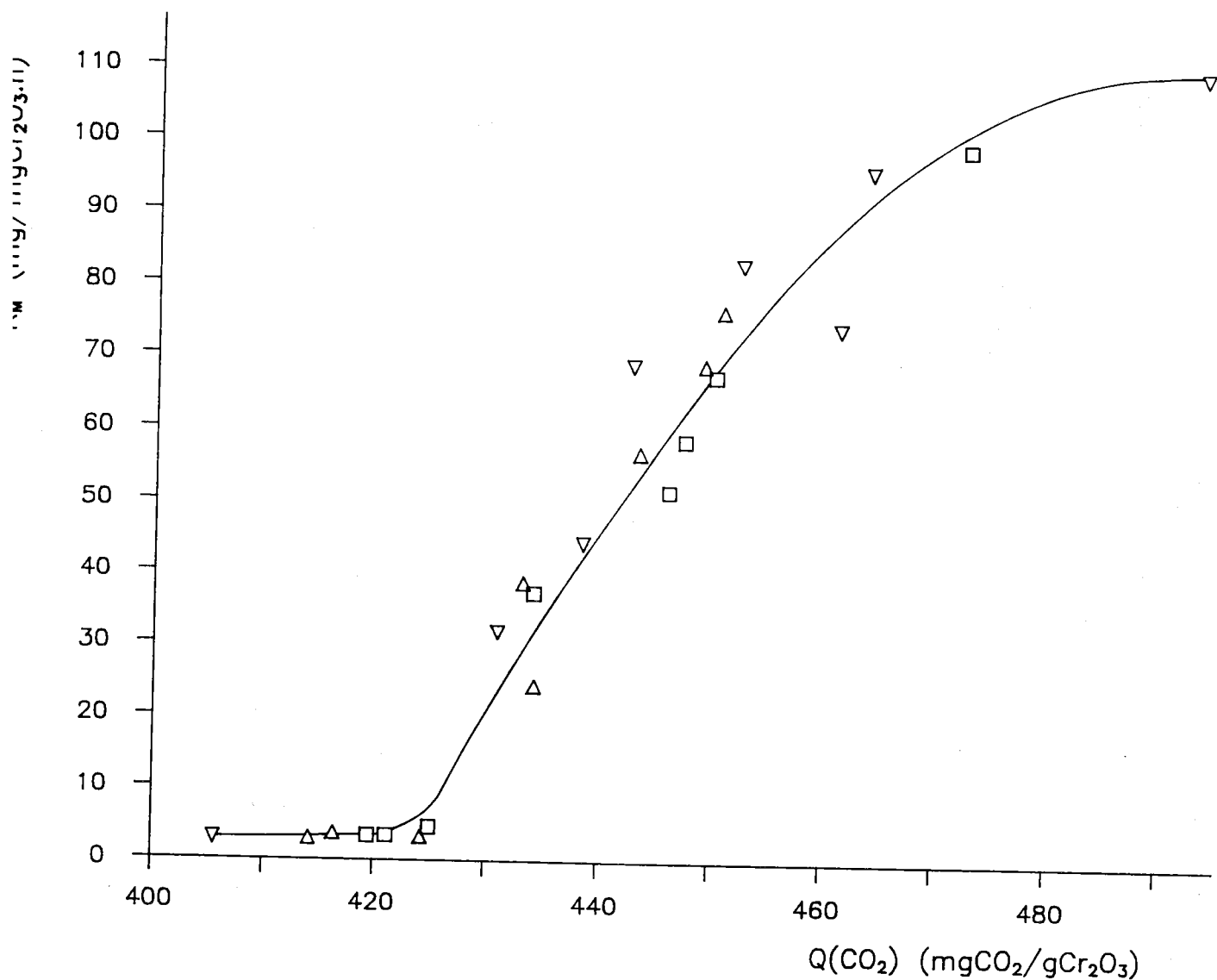


Figura 4.53.- Relación entre la reactividad, R_M , y el número de sitios activos superficiales desarrollados en el Cr_2O_3 , $Q(O_2)$. T muestras preparadas con Cr^{3+} (H_2O). t muestras preparadas con Cr^{3+} (EtOH). c muestras preparadas con $CrO_4^{=}$.

Esta similitud en el comportamiento del Cr_2O_3 en aire y en CO_2 hace pensar que puede existir algún tipo de relación entre los valores de $Q(\text{CO}_2)$ y $Q(\text{O}_2)$. Así, en la Figura 4.54 se ve que existe una relación lineal entre estos valores (coeficiente de correlación = 0,919) lo que, posiblemente se deba al hecho de que parte de los sitios activos superficiales capaces de quimisorber CO_2 también quimisorban O_2 .

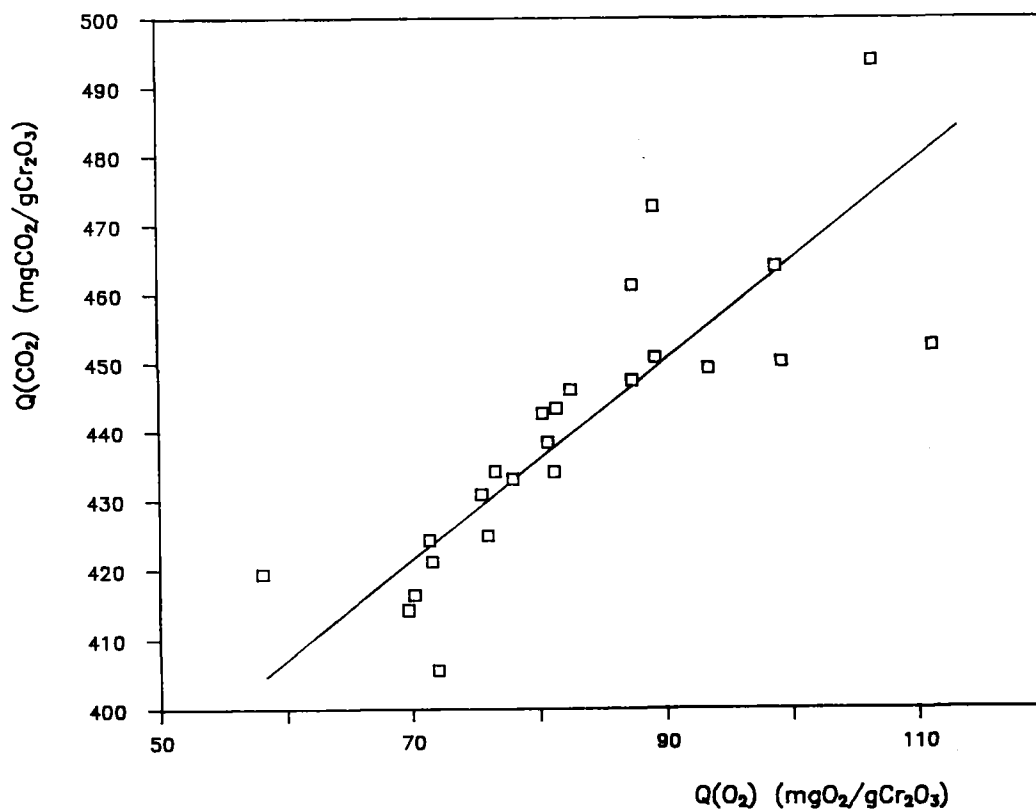


Figura 4.54.- Relación entre el número de sitios activos superficiales para quimisorber CO_2 , $Q(\text{O}_2)$, y O_2 , $Q(\text{CO}_2)$ desarrollados en el Cr_2O_3 .

A partir de los valores de R_T que se recogen en las Tablas B.9 a B.11 se han construido las representaciones de Arrhenius de las Figuras 4.55 a 4.57 de ellas se han calculado los valores de E_a y $\ln R_0$ que se recogen en las Tablas 4.33 y 4.34 para los carbones activos y los minerales respectivamente.

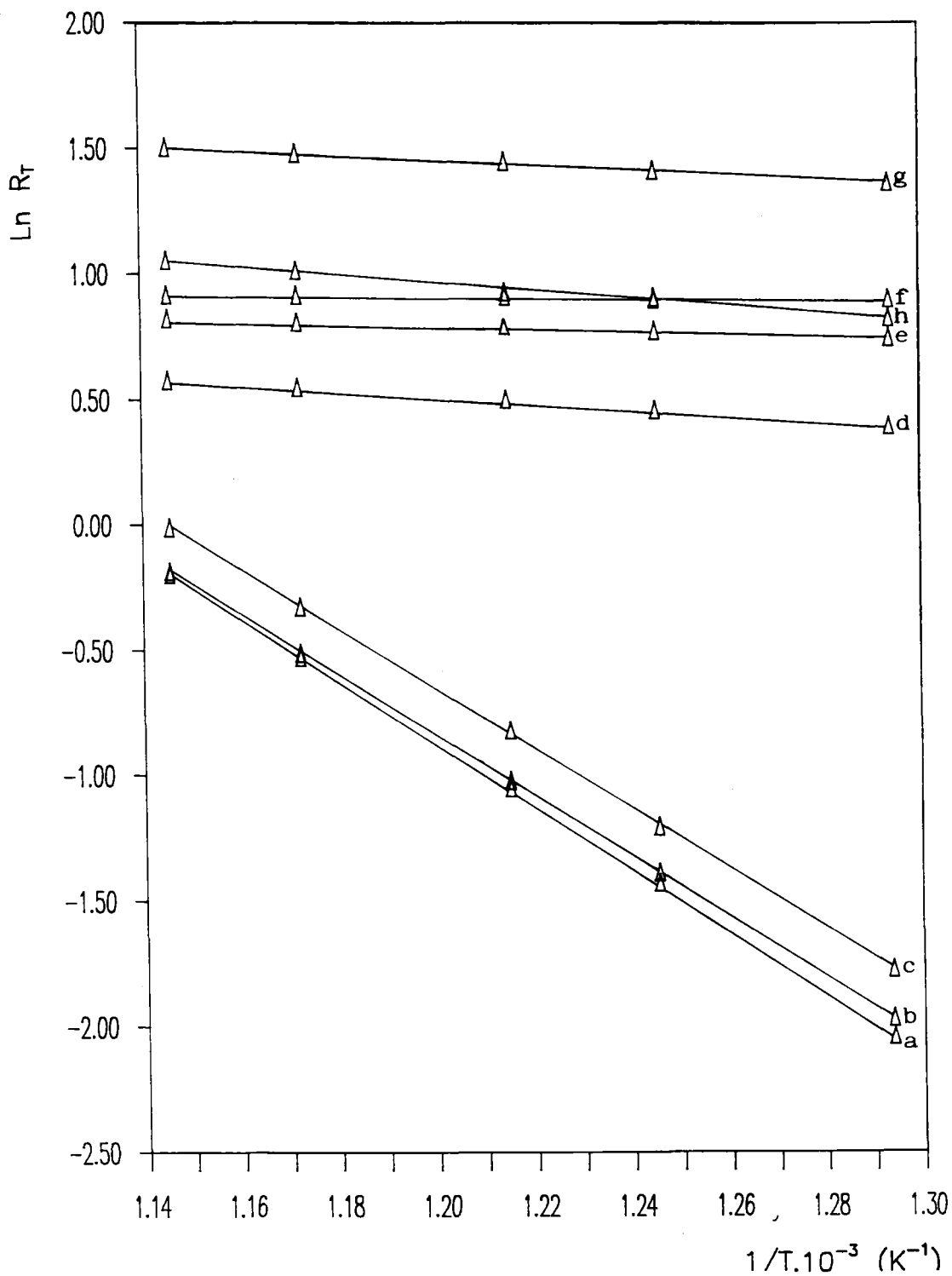


Figura 4.55.- Representaciones de Arrhenius para la gaseificación en CO_2 de las muestras de carbones activos preparadas con nitrato de cromo disuelto en agua: a) HA1; b) HA2; c) HA3; d) HA4; e) HA5; f) HA6; g) HA7; h) Norit.

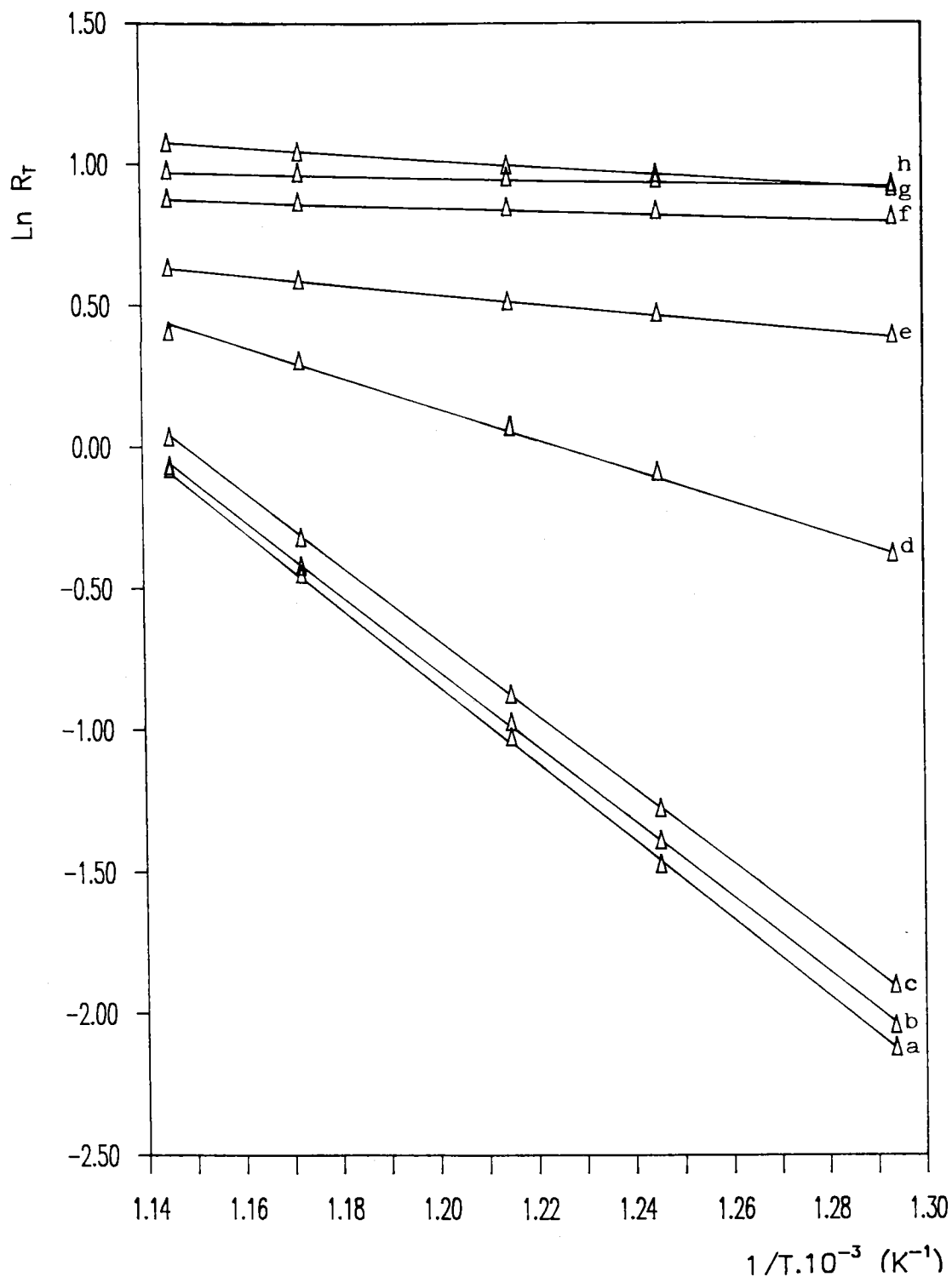


Figura 4.56.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en CO₂ de las muestras de carbones activos preparadas con nitrato de cromo disuelto en etanol: a) HA1; b) HA2; c) HA3; d) HA4; e) HA5; f) HA6; g) HA7; h) Norit.

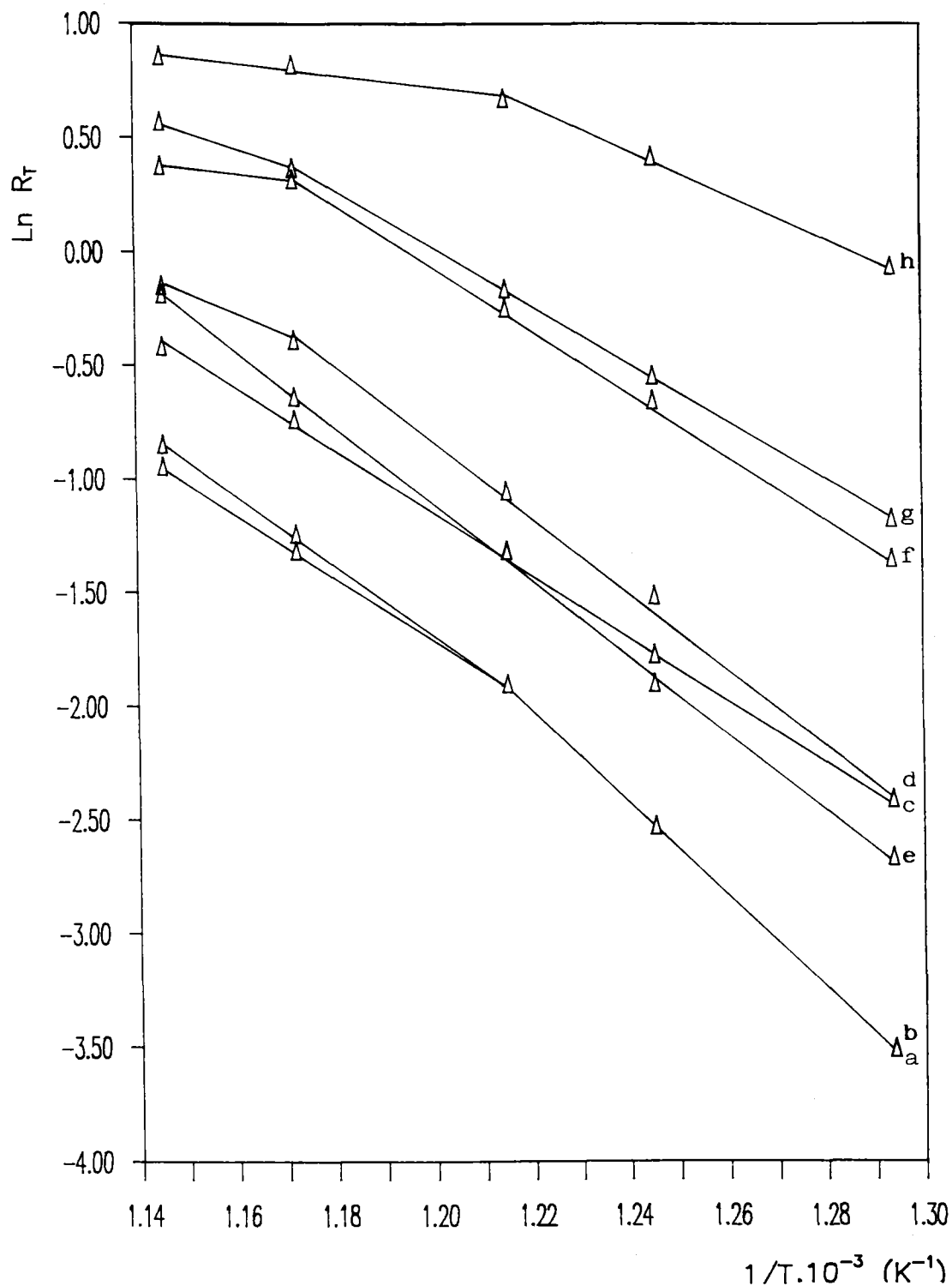


Figura 4.57.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en CO_2 de las muestras de carbones minerales, desmineralizados y pirolizados: a) D5DP; b) A1DP; c) C16DP; d) B2DP; e) C12DP; f) ADP; g) KDP; h) HDP.

TABLA 4.33

Valores de energía de activación aparente y de los respectivos factores preexponenciales de las muestras de carbones conteniendo Cr activos en su gasificación con CO₂

Carbón	Cr ³⁺ (H ₂ O)		Cr ³⁺ (EtOH)	
	Ea (KJ/mol)	ln Ro	Ea (KJ/mol)	ln Ro
HA1	183,0 ± 4,0	19,0 ± 6,0	205,0 ± 4	21,0 ± 6,0
HA2	177,3 ± 0,7	18,0 ± 1,0	197,0 ± 5	21,0 ± 7,0
HA3	176,0 ± 4,0	18,0 ± 5,0	193,0 ± 0,5	20,3 ± 0,7
HA4	18,0 ± 2,0	3,0 ± 1,0	79,0 ± 2	9,0 ± 1,0
HA5	7,7 ± 0,8	2,0 ± 0,6	23,7 ± 0,7	3,0 ± 0,3
HA6	1,9 ± 0,3	1,1 ± 0,4	6,3 ± 0,2	1,5 ± 0,3
HA7	13,0 ± 2,0	3,0 ± 0,8	16,0 ± 1	2,8 ± 0,2
Norit	23,4 ± 0,4	3,5 ± 0,6	4,6 ± 0,2	1,5 ± 0,3

Los carbones activos presentan una gran disminución en los valores de Ea al pasar de HA1 a HA6, dándose un ligero incremento en HA7 y Norit, este comportamiento, como en el caso de los mismos carbones en aire, se deberá a un aumento en el número de sitios activos, tanto en la superficie del óxido como en la del soporte. Por otra parte, en el caso de los carbones minerales, los valores de Ea calculados en el tramo de mayor pendiente, presentan una disminución con la disminución del rango del carbón original. Este comportamiento se puede explicar usando el mismo razonamiento anterior.

TABLA 4.34

Valores de energía de activación aparente y de los respectivos factores preexponenciales de las muestras de carbones minerales desmineralizadas y pirolizadas conteniendo Cr^{3+} en su gasificación con CO_2

Cr^{3+} (EtOH)

Carbón	E_a (KJ/mol)	$\ln R_0$
D5DP	307 ± 25	32 ± 10
A1DP	307 ± 25	32 ± 10
C16DP	200 ± 9	21 ± 14
B2DP	247 ± 12	26 ± 15
C12DP	248 ± 10	26 ± 15
ADP	204 ± 12	22 ± 10
KDP	189 ± 8	21 ± 7
HDP	140 ± 12	16 ± 5

4.3.2.2.- Gasificación catalizada por MoO_2

Los valores de R_M a 773K en el caso de los carbones conteniendo MoO_2 se incluyen en las Tablas 4.30 y 4.31. Si se comparan con los obtenidos con Cr_2O_3 (Tablas 4.28 y 4.29), se deduce que en el caso de los carbones activos, se da una menor variación en R_M con el grado de activación del soporte. Para los carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, R_M aumenta con la disminución del rango del carbón original. Siendo, por tanto, los que provienen de los lignitos los de más alta reactividad y con valores parecidos a los que presentan los carbones activos de grado de activación intermedio. Además en este caso, se presenta mayor reactividad que cuando Cr_2O_3 estaba presente como catalizador.

La relación entre R_M y el número de sitios activos superficiales en el MoO_2 capaces de quimisorber CO_2 se puede ver en la Figura 4.58. Al igual que en el caso de la gasificación en aire, catalizada por este óxido, parece ser que existe una relación lineal entre los anteriores parámetros (coeficiente de correlación lineal = .884). Por tanto, cabe pensar que también existe una cierta relación entre $Q(\text{O}_2)$ y $Q(\text{CO}_2)$. Esta puede verse en la Figura 4.59. Sin embargo, y debido a los pocos datos experimentales representados, no se puede afirmar con seguridad que la variación sea en forma de curva tipo S, como se muestra en la Figura.

A partir de los datos de R_T recogidos en las Tablas B.14 y B.15, se han construido las representaciones de Arrhenius que se dan en las Figuras 4.60 y 4.61. Como puede verse, en ambas Figuras, se producen cambios de pendiente; siendo interesante señalar que para los carbones activos, este cambio se produce a 823K. Debido a los cambios de pendiente no se han calculado en este caso los valores de E_a y $\ln R_0$.

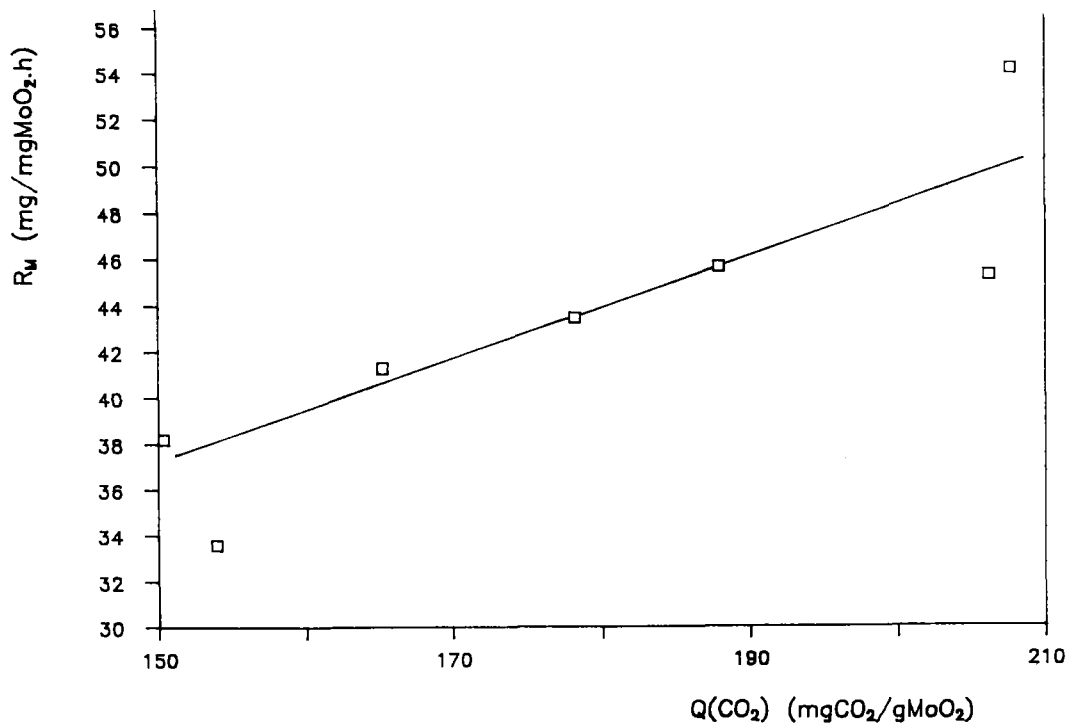


Figura 4.58.- Relación entre la reactividad, R_M , y el número de sitios activos superficiales desarrollados en el MoO_2 , $Q(\text{CO}_2)$.

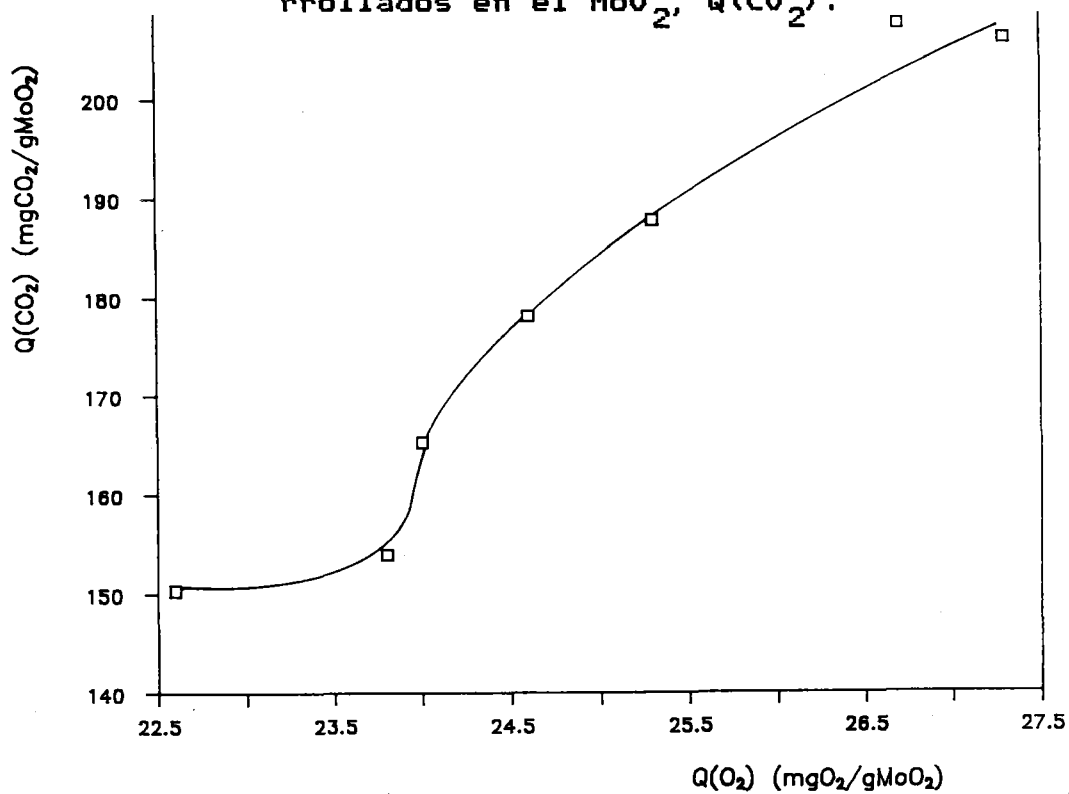


Figura 4.54.- Relación entre el número de sitios activos superficiales para quimisorber CO_2 , $Q(\text{CO}_2)$, y O_2 , $Q(\text{O}_2)$, desarrollados en el MoO_2 .

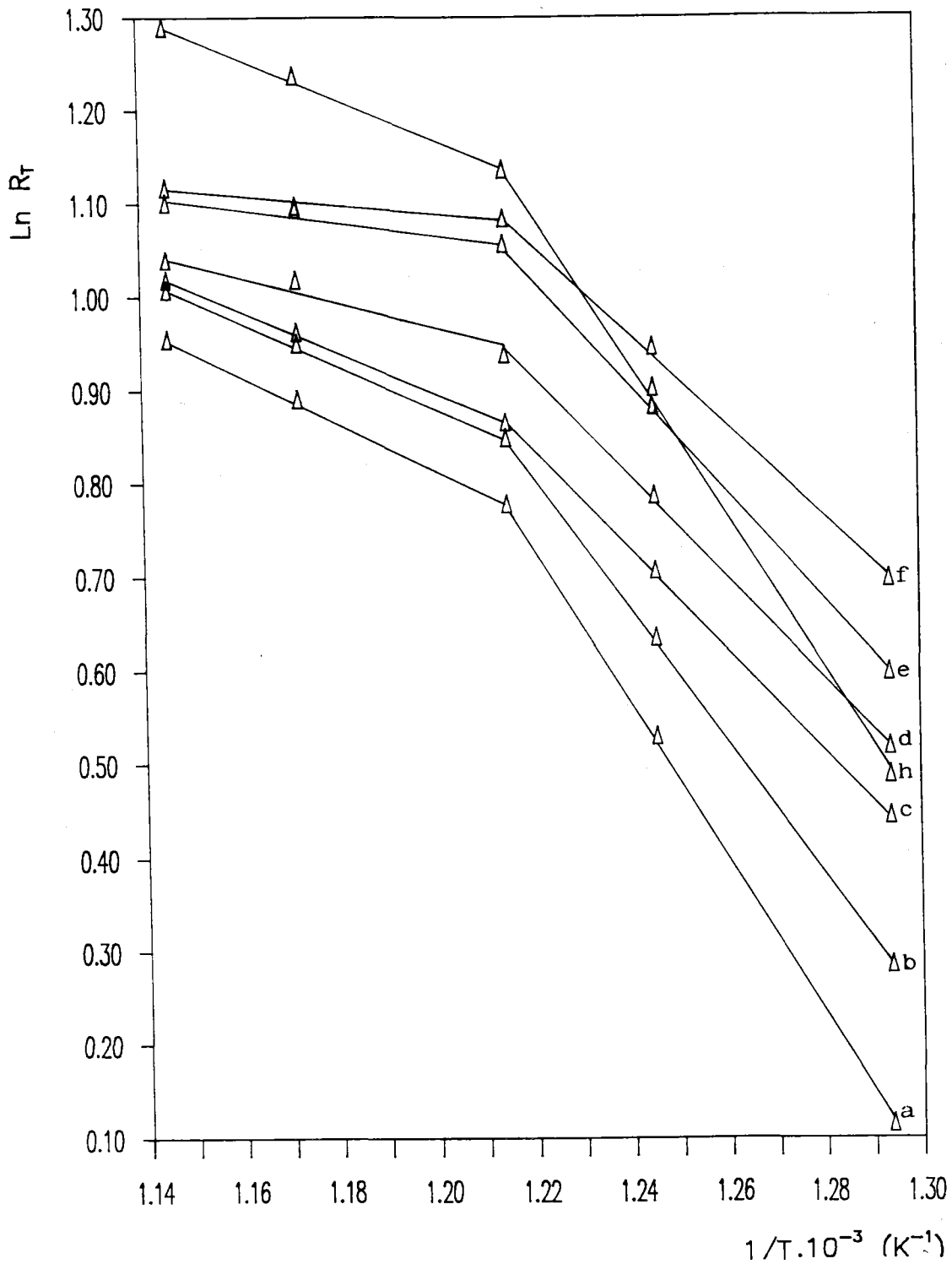


Figura 4.60.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en CO₂ de las muestras de carbones activos preparadas con heptamolibdato amónico: a) HA1; b) HA2; c) HA3; d) HA4; e) HA5; f) HA6; h) Norit.

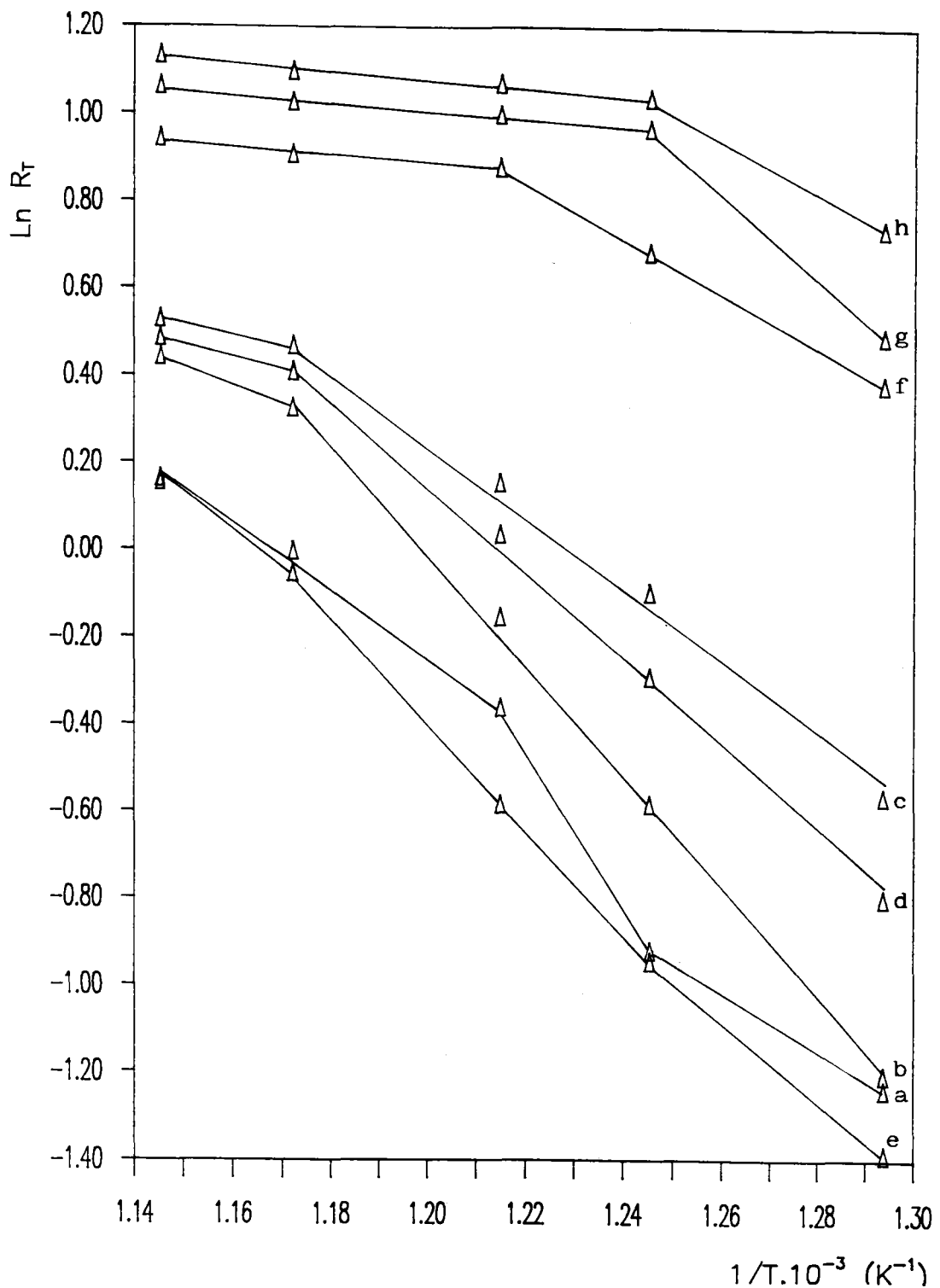


Figura 4.61.- Representaciones de Arrhenius para la gasificación en CO₂ de las muestras de carbones minerales, desmineralizados y pirolizados, preparados con heptamolibdato amónico: a) D5DP; b) A1DP; c) C16DP; d) B2DP; e) C12DP; f) ADP; g) KDP; h) HDP.

4.3.2.3.- Actividad específica del Cr_2O_3 y MoO_2 en la gasificación de carbones catalizada en dióxido de carbono

Las actividades específicas o TOF, que presentan el Cr_2O_3 y MoO_2 en la gasificación de los carbones activos en CO_2 a 773K se recogen en la Tabla 4.35. En este caso el valor de TOF se ha calculado a partir de la expresión: $\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = 1,019 \frac{R_M}{Q(\text{CO}_2)}$. Como puede verse, los valores para el Cr_2O_3 varían entre 7,3 y $225,0 \times 10^{-3}$, mientras que en el caso de MoO_2 (excepto el Norit) permanecen prácticamente constante lo que indica que la variación en las características del soporte (reactivo) no tienen influencia apreciable en el TOF del MoO_2 . Por otra parte, los valores más altos para el MoO_2 indican que este óxido es mejor catalizador de la gasificación con dióxido de carbono.

TABLA 4.35

Valores TOF (s^{-1}) a 773K en CO_2 para las muestras de carbones activos que contienen Cr_2O_3 o MoO_2 como catalizador

Carbón	TOF $\times 10^3$ (s^{-1})			
	$\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cr}^{3+}(\text{EtOH})$	$\text{CrO}_4^{=}$	Mo
HA1	8,3	7,4	7,3	258,7
HA2	8,5	9,1	74,9	222,2
HA3	11,3	7,9	102,7	254,5
HA4	87,3	55,4	158,1	248,6
HA5	117,6	90,8	162,9	247,7
HA6	132,9	130,2	209,6	265,8
HA7	212,7	172,2	225,0	-----
Norit	152,0	155,8	185,9	223,8

La variación de $Q(\text{CO}_2)$, R_T y TOF en función del porcentaje de Cr_2O_3 y MoO_2 se recoge en las Tablas 4.36 y 4.37 respectivamente.

En primer lugar, en el caso del Cr_2O_3 , $Q(\text{CO}_2)$ disminuye al aumentar el contenido en óxido, por lo que, teniendo en cuenta el comportamiento de estas mismas muestras al quimisorber oxígeno, vemos que el aumento en el porcentaje de Cr_2O_3 desarrolla de distinta forma el número de sitios activos capaces de quimisorber O_2 , $Q(\text{O}_2)$ permanecía prácticamente constante, y los que son capaces de quimisorber CO_2 , $Q(\text{CO}_2)$ disminuye. Por el contrario, en el caso del MoO_2 , tanto $Q(\text{O}_2)$ como $Q(\text{CO}_2)$ aumentan con el aumento en el contenido de este óxido.

TABLA 4.36

Variación de la reactividad en CO_2 a 773K y de la cantidad de CO_2 quimisorbida en la muestra HA6 en función del porcentaje de Cr (nitrato de cromo disuelto en agua)

Cr_2O_3 (%)	Q_{CO_2} mg CO_2 /g Cr_2O_3	R_T mg/mg.h	TOF $\times 10^3$ (s $^{-1}$)
0,99	520,7	1,02	201,5
4,19	447,5	2,45	132,9
5,64	433,9	3,12	129,9
8,01	408,8	3,99	124,1

TABLA 4.37

Variación de la reactividad en CO_2 a 733K y de la cantidad de CO_2 quimisorbida en la muestra HA6 en función del porcentaje de Mo

MoO_2 (%)	Q_{CO_2} $\text{mgCO}_2/\text{g MoO}_2$	R_T mg/mg.h	$\text{TOF} \times 10^3$ (s^{-1})
0,91	170,7	0,18	118,0
3,69	207,7	2,01	265,8
6,12	220,8	1,86	140,2
8,23	222,0	1,92	107,0

Las diferencias encontradas en el desarrollo de sitios activos superficiales capaces de quimisorber CO_2 con el porcentaje de óxido metálico, hacen que las variaciones del TOF con este parámetro sea diferente en ambos casos, como puede verse representado en la Figura 4.62. Así, se puede concluir que por encima del 4,19% en Cr_2O_3 hasta el 8,01%, no varía prácticamente la actividad específica de este óxido, lo que indica que este aumento en el porcentaje no es catalíticamente aprovechado siendo más efectivo a bajas concentraciones. Por otra parte el MoO_2 , se comporta como un buen catalizador, o es mejor aprovechado cuando su porcentaje es del 3.69%, una disminución del mismo, o un aumento hasta el 8,23% produce una disminución en su actividad específica.

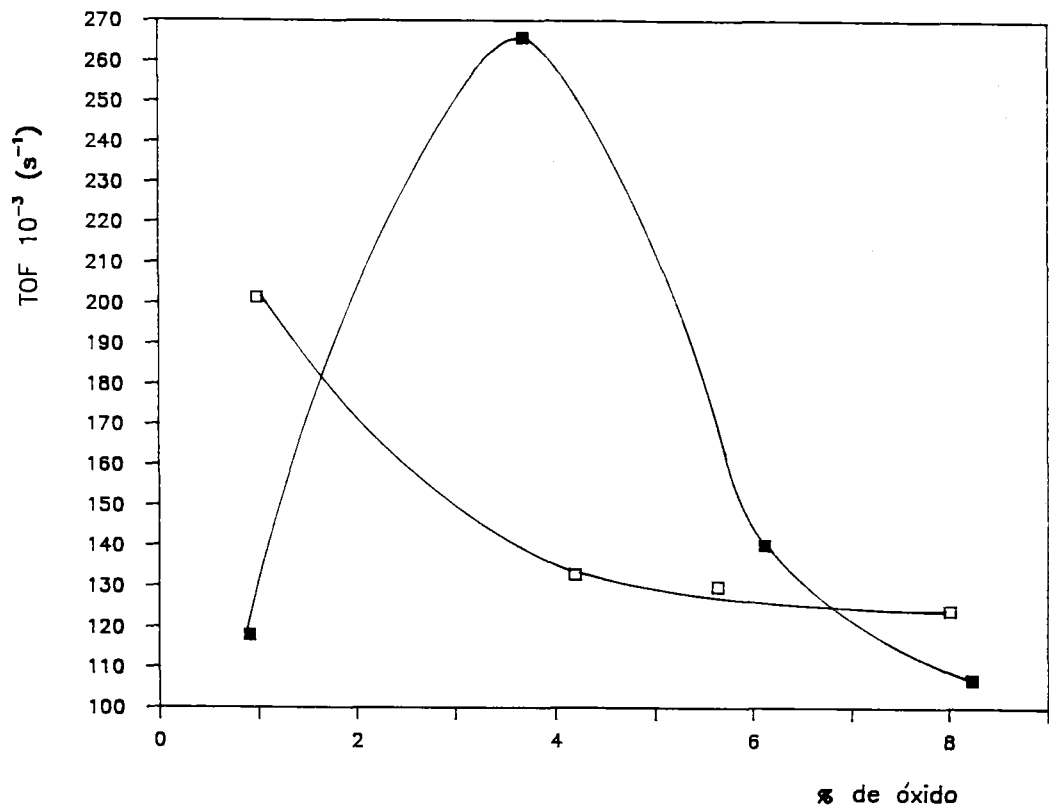


Figura 4.62.- Relación entre la actividad específica, TOF, y el porcentaje de óxido metálico presente en la muestra HA6: B Cr_2O_3 ; N MoO_2 .

4.3.2.4.- Reactividad de los carbones con complejos superficiales de oxígeno y azufre, conteniendo Cr y Mo

Los valores de R_M obtenidos a 773K se recogen en la Tabla 4.38 y si éstos se comparan con los que se dan en las Tablas 4.28, 4.30 y 4.31 se puede deducir que en el caso de la reacción catalizada por el MoO_2 , la presencia de complejos superficiales de oxígeno hace aumentar el valor de R_M , este incremento en el caso de los carbones minerales (excepto D5DP-A), es más acusado al disminuir el rango del carbón original. Por el contrario, la presencia de complejos superficiales de oxígeno en la muestra HA2-0 cuando actúa el Cr_2O_3 como catalizador, prácticamente no tiene influencia en R_M .

TABLA 4.38

Valores de reactividad en CO_2 a 773K de los carbones con complejos superficiales de oxígeno y azufre, conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en agua) y Mo

Carbón	R_M mg/mg Cr_2O_3 .h	R_M mg/mg MoO_2 .h
D5DP-A	-----	6,7
B2DP-A	-----	17,3
ADP-A	-----	61,7
D5DP-0	-----	10,7
B2DP-0	-----	19,3
HDP-0	-----	76,8
HA2-0	4,2	46,2
HA6-S1	34,4	18,6
HA6-S2	16,2	18,5

La fijación, por último, de complejos superficiales de azufre, hizo disminuir R_M tanto en el caso del Cr_2O_3 como en el de MoO_2 , aunque en éste la disminución fue más marcada.

Es interesante señalar que el comportamiento de estos catalizadores, cuando sobre el soporte había complejos superficiales de azufre, es similar.

5.- CONCLUSIONES

El trabajo recogido y discutido en esta memoria, conduce a las siguientes conclusiones fundamentales:

- 1.- Cuando el cromo se depositó en los diferentes carbones, usando cualquiera de las sales o disolventes descritos, y las muestras se trataron a 873K en nitrógeno durante cinco minutos (condiciones iniciales de reacción), el cromo se encontraba como Cr_2O_3 . En las muestras que contenían molibdeno, éste se encontraba como MoO_2 , lo que indicó que la superficie de los soportes reducía el Mo(VI) a Mo(IV). Esta reducción, prácticamente, no hacía variar $S(\text{CO}_2)$ del soporte.

Por otra parte y en estas condiciones, en algunas muestras no fue posible detectar los picos de difracción, mediante DRX de los correspondientes óxidos: Cr_2O_3 y MoO_2 . Lo cual se ha explicado en base a un mayor grado de distribución de los óxidos, en esas muestras, bien debido a la porosidad de los soportes o a su naturaleza química superficial.

- 2.- En las condiciones iniciales de reacción en número de sitios activos superficiales sobre el Cr_2O_3 capaces de quimisorber O_2 y CO_2 en las muestras preparadas a partir de cromato amónico, presentaban los valores más altos. Además, en todas las muestras, éstos aumentaban con el grado de activación del soporte.

En el caso de las muestras que contenían MoO_2 , los valores de $Q(\text{O}_2)$ y $Q(\text{CO}_2)$ aumentaban con la activación del soporte y con la disminución en \bar{d} obtenida mediante DRX.

- 3.- Los valores de reactividad en aire a 733K de las muestras que contenían Cr_2O_3 o MoO_2 están relacionados, aunque de distinta forma, con los valores de $Q(\text{O}_2)$ respectivos. Durante la gasificación, el MoO_2 sufre ciclos redox sobre la superficie del carbón, dando lugar a MoO_3 o Mo_4O_{11} . El Cr_2O_3 podría actuar disociando las moléculas de oxígeno que quimisorben sobre sus centros activos.

La actividad específica de estos óxidos indica que el MoO_2 es mejor catalizador que el Cr_2O_3 , en las condiciones experimentales aquí estudiadas.

Por otra parte, el Cr_2O_3 es un buen catalizador a bajas concentraciones (aproximadamente un 1%), mientras el MoO_2 puede emplearse a concentraciones más altas.

- 4.- Los valores de reactividad en dióxido de carbono a 773K de las muestras que contenían Cr_2O_3 o MoO_2 , también se encontraban relacionados con los respectivos valores de $Q(\text{CO}_2)$, aunque en forma diferente. Durante la reacción no hubo cambio en la composición química ni del Cr_2O_3 ni del MoO_2 .

También, los datos de actividad específica indican que el MoO_2 es mejor catalizador que el

Cr_2O_3 , siendo en el primer caso el TOF, prácticamente independiente del soporte. El Cr_2O_3 es más efectivo a bajas concentraciones (aproximadamente un 1%), y el MoO_2 lo es al 3,69%.

- 5.- Tanto en la gasificación en aire seco como en dióxido de carbono, la presencia de complejos superficiales de oxígeno en el soporte hacen aumentar los valores de reactividad cuando las reacciones se catalizaron por el MoO_2 . Cuando el catalizador fue Cr_2O_3 la reactividad disminuyó (aire seco) o no varió (CO_2).

Por el contrario, tanto el MoO_2 como el Cr_2O_3 , disminuyeron su actividad ante la existencia de complejos superficiales de azufre (azufre de tipo orgánico), posiblemente debido a un envenenamiento parcial de los sitios activos superficiales.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Van Heek, K.H. en "Carbon and Coal Gasification" (Eds. J.L. Figueiredo y J.A. Moulijn). NATO A.I.S. Series Martinus, N. Dordrecht, Holanda, 1986,
- 2.- Walker, P. L., Jr., Rusinko, F., Jr. y Austin, L. G.; Adv. Catal., **Vol. XI**, Academic Press, New York (1959), p.133.
- 3.- Johnson, J.L.; Catal. Rev-Sci. Eng., **14(1)**, 131 (1976).
- 4.- Wood, B.J. y Sancier, K.M.; Catal. Rev-Sci. Eng., **26(2)**, 233, (1984).
- 5.- Gray, D., Cogoli, J.G. y Essenhig, R.H., Adv. Chem. Ser., **131**, 72 (1974).
- 6.- Marsh, H., Taylor, D.A. y Ladner, J.R., Carbon, **19**, 375 (1981)
- 7.- Mahajan, O.P. y Walker, P.L., Jr.; "Analytical Methods for Coal and Coal Products" (Ed. C. Karr, Jr.) **Vol II**, Academic Press, Londres, (1978) p.465.
- 8.- Linares Solano, A., Mahajan, O.P. y Walker, P.L., Jr., Fuel, **58**, 327 (1979).
- 9.- Fernandez Morales, I., López Garzón, F.J., López Peinado, A., Moreno Castilla, C. y Rivera Utrilla, J.; Fuel **64**, 666, (1985).
- 10.- Hippo, E.J., Jenkins, R.G. y Walker, P.L., Jr., Fuel, **58**, 338 (1979).

- 11.- Otto, K., Bartosiewicz, L. y Shelef, M.; Fuel **58**, 85 y 565 (1979).
- 12.- Radovic, L.R.; Walker, P.L., Jr. y Jenkins, R.G.; J. Catal., **82**, 382 (1983).
- 13.- Moreno Castilla, C., Rivera Utrilla, J., López Peinado, A., Fernandez Morales, I. y López Garzón, F.J.; Fuel, **64**, 1220 (1985).
- 14.- López Peinado, A., Rivera Utrilla, J., López Garzón, F.J., Fernandez Morales, I. y Moreno Castilla, C.; Fuel, **65**, 1419 (1986).
- 15.- Moreno Castilla, C., López Peinado, A., Rivera Utrilla, J. Fernandez Morales, I. y López Garzón, F.J.; Fuel, **66**, 113 (1987).
- 16.- Rivera Utrilla, J., López Peinado, A., Moreno Castilla, C. y López Gonzalez, J.D.; Fuel, **66**, 237 (1987).
- 17.- McKee, D.W.; "Chemistry and Physics of Carbon" **Vol. 16** (Eds. P.L., Walker, Jr. y P.A. Thrower) Marcel Dekker, Nueva York (1981), p.1.
- 19.- Baker, R.T.K. en "Carbon and Coal Gasification" (Eds, J.L. Figueiredo y J.A. Moulijn), NATO A.S.I. Series, Martinus N. Publ. Dordrecht, Holanda (1986) p.231.
- 20.- Kubaschewski, O., Evans, E.Ll. y Alcock, C.R., "Metalurgical Thermochemistry", 4ª Edn. Pergamon Press, Nueva York (1967).

- 21.- Long, F.J. y Sykes, K.W.; J. Chem. Phys., **47**, 361 (1950)
- 22.- Neumann, B., Kröger, C. y Fingas, E.; Z. Anorg. Chem., **197**, 321 (1931).
- 23.- Amariglio, H. y Duval, X.; Carbon, **4**, 323 (1966).
- 24.- McKee, D.W.,; Carbon, **8**, 131 (1970).
- 25.- Baker, R.T.K.; Carbon, **24**, 715 (1986).
- 26.- McKee, D.W.,; Carbon, **25**, 587 (1987).
- 27.- Holstein, W.L. y Boudart, M.; Fuel, **62**, 162 (1983).
- 28.- McKee, D.W.,; Carbon, **8**, 623 (1970).
- 29.- McKee, D.W.,; Carbon, **24**, 331 (1986).
- 30.- Henning, G.R.; J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1129 (1962).
- 31.- Baker, R.T.K., Thomas, R.B. y Wells, M.; Carbon, **13**, 141 (1975).
- 32.- Moreno Castilla, C., Rivera Utrilla, J. y López Peinado, A.; Fuel, en prensa.
- 33.- Baker, R.T.K., Harris, P.S., Kemper, D.J. y Waite, R.J.; Carbon, **12**, 179, (1974).
- 34.- Silva, I.F. y Lobo, L.S.; Fuel, **65**, 1400 (1986).

- 35.- Baker, R.T.K. y Chludzinski, J.J.; Carbon, **19**, 75 (1981).
- 36.- Turkdogan, E.T. y Vinters, J.V.; Carbon, **10**, 97 (1972).
- 37.- Marsh, H. y Adair, R.R.; Carbon, **13**, 327 (1975).
- 38.- Heinz, E.A. y Parker, W.E.; Carbon, **4**, 473 (1966).
- 39.- Marsh, H. y Taylor, D.W.; Abs. 13th Biennial Carbon Conf. (1977), p.46.
- 40.- Marsh, H. y Rand, B.; Carbon, **9**, 63 (1971).
- 41.- Tashiro, J., Takakuwa, J. y Yokoyama, S.; Fuel, **55**, 250 (1976).
- 42.- Holstein, W.L. y Boudart, M.; J.Catal., **72**, 328 (1981).
- 43.- Holstein, W.L. y Boudart, M.; J.Catal., **75**, 337 (1982).
- 44.- Gens, J.W.; en "Chemisorption and Reactions on Metallic Films" (J.R. Anderson, Ed.), Academic Press, Nueva York/Londres (1971) p. 129.
- 45.- Derouane, E.G., Baker, R.T.K., Dumesic, J.A. y Sherwood, R.D.; J. Catal., **69**, 101 (1981).
- 46.- Ruckenstein, E. y Chu, Y.F.; J. Catal., **59**, 109 (1979).

- 47.- Huttlinger, K.J. y Minges, R.; Fuel, **64**, 491 (1985).
- 48.- McKee, D.W.; Carbon, **25**, 587 (1987).
- 49.- Thomas, J.M. y Walker, P.L., Jr.; J. Chem. Phys., **41**, 587 (1964).
- 50.- Tammann, G; "Lehrbuck A. Metallkunde", 4th ed., Leipzig (1932).
- 51.- Thomas, J.M. y Walker, P.L., Jr.; Carbon, **2**, 434, (1965).
- 52.- Thomas, J.M.; en "Chemistry and Physics of Carbon" **Vol. 1** (P.L. Walker, Jr., Ed.) Marcel Dekker, Nueva York (1965) p. 1.
- 53.- Adair, R.R., Boulton, E.H.; Freeman, E.M., Jasienko, S. y Marsh, H.; Carbon, **9**, 763, (1971).
- 54.- Skowronski, J.M.; Fuel, **56**, 385 (1987).
- 55.- Canning, N.D.S., Outka, D. y Madix, R.J.; Surf. Sci., **141**, 240 (1984).
- 56.- Rodríguez Reinoso, F., Rodríguez Ramos, I. Moreno Castilla, C., Guerrero Ruiz, y López González, J.D.; J. Catal., **99**, 171 (1986).
- 57.- Vannice, M.A.; J Catal., **37**, 449 (1975).
- 58.- American Society for Testing Materials, ASTM; Standards Parts, **26** (1976).

- 59.- Bishop, M. y Ward, D.L., Fuel, **37**, 191 (1958).
- 60.- Molina Sabio, M.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1981).
- 61.- Rodríguez Ramos, I.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1984).
- 62.- Puri, B.R.; en "Chemistry and Physics of Carbon" **Vol. 6**, (P.L. Walker, Jr., Ed.) Marcel Dekker, Nueva York, (1970) p. 192.
- 63.- Rivera Utrilla, J. y Ferro García, M.A.; Adsorp. Sci. Technol., **3**, 293 (1986).
- 64.- Moreno Castilla, C., Fernández Morales, I.-Domingo García, M. y López Garzón, F.J.; Chromatographia, **20**, 709 (1985).
- 65.- Linares Solano, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1974).
- 66.- Moreno Castilla, C.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1975).
- 67.- Villafranca Sánchez, E.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1987).
- 68.- McClellan, A.L. y Harnsberger, H.F.; J. Col. Interface Scien., **23**, 577 (1967).
- 69.- Young, D.M. y Crowell, A.D.; "Physical Adsorption of Gases" Butterwoths, London (1962).

- 70.- Gregg, S.J. y Sing, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967).
- 71.- López Feinado, A.; Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1984).
- 72.- Mahajan, O.P. y Walker, P.L., Jr.; en "Analytical Methods for Coal and Coal Products", (C. Karr, Jr.) **Vol. 1**, Academic Press (1978) p. 125.
- 73.- Washburn, E.W.; Proc. National Acad. Sci., **7**, 115, (1979).
- 74.- Klug, H.P. y Alexander L.E.; "X-ray Diffraction Procedures"; Wiley, New York (1974).
- 75.- Walker, P.L., Jr.; Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A300**, 65 (1981).
- 76.- Walker, P.L., Jr.; Verma, S.K.; Rivera Utrilla, J. y Khan, M. R.; Fuel, **67**, 719 (1988).
- 77.- Marsh, H. Wynne-Jones, W.F.K.; Carbon, **1**, 269 (1964); **1**, 293, (1964).
- 78.- Walker, P.L., Jr. y Kini, K.N.; Fuel, **44**, 453 (1965).
- 79.- Walker, P.L., Jr. y Patel, R.N.; Fuel, **49**, 91 (1970).
- 80.- Anderson, R.B.; Hofer, L.J.E. y Boyer, J.; Fuel **41**, 559 (1962).

- 81.- Marsh, H. y Siemieniowska, J.; Fuel, **44**, 355 (1965).
- 82.- Komiyama, M.; Catal. Rev. Sci. Eng., **27 (2)**, 341 (1985).
- 83.- Díaz Peña, M. y Roig Muntaner, A.; "Química Física" **Vol. II**, Ed. Alhambra, Madrid (1980).
- 84.- Neimark, A.V.; Kheifez, L.I. y Fendonov, V.B.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **20**, 439 (1981).
- 85.- Moreno Castilla, C.; Fernández Morales, I.; Domingo García, M. y López Garzón, F.J.; Chromatographia, **20 (12)**, 709 (1985).
- 86.- Huang, C.P.; en "Carbon Adsorption Handbook" (Eds. P.N. Cheremisinoff y F. Ellerbusch). Ann Arbor Science, Ann Arbor (Michigan, USA) (1978), p. 281.
- 87.- Mattson, J.S. y Mark, H.B. Jr.; "Activated Carbon Marcel Dekker, Inc. New York, 1971.
- 88.- Corapcioglu, M.O. y Huang, C.P.; Carbon, **25 (4)**, 569 (1987).
- 89.- Rollinson, C.L.; en "Comprehensive Inorganic Chemistry" **Vol. III**, 3ª Edición Pergamon Press. Oxford (1973), p. 736.

7.- APENDICES

FIGURAS	161
TABLAS	186

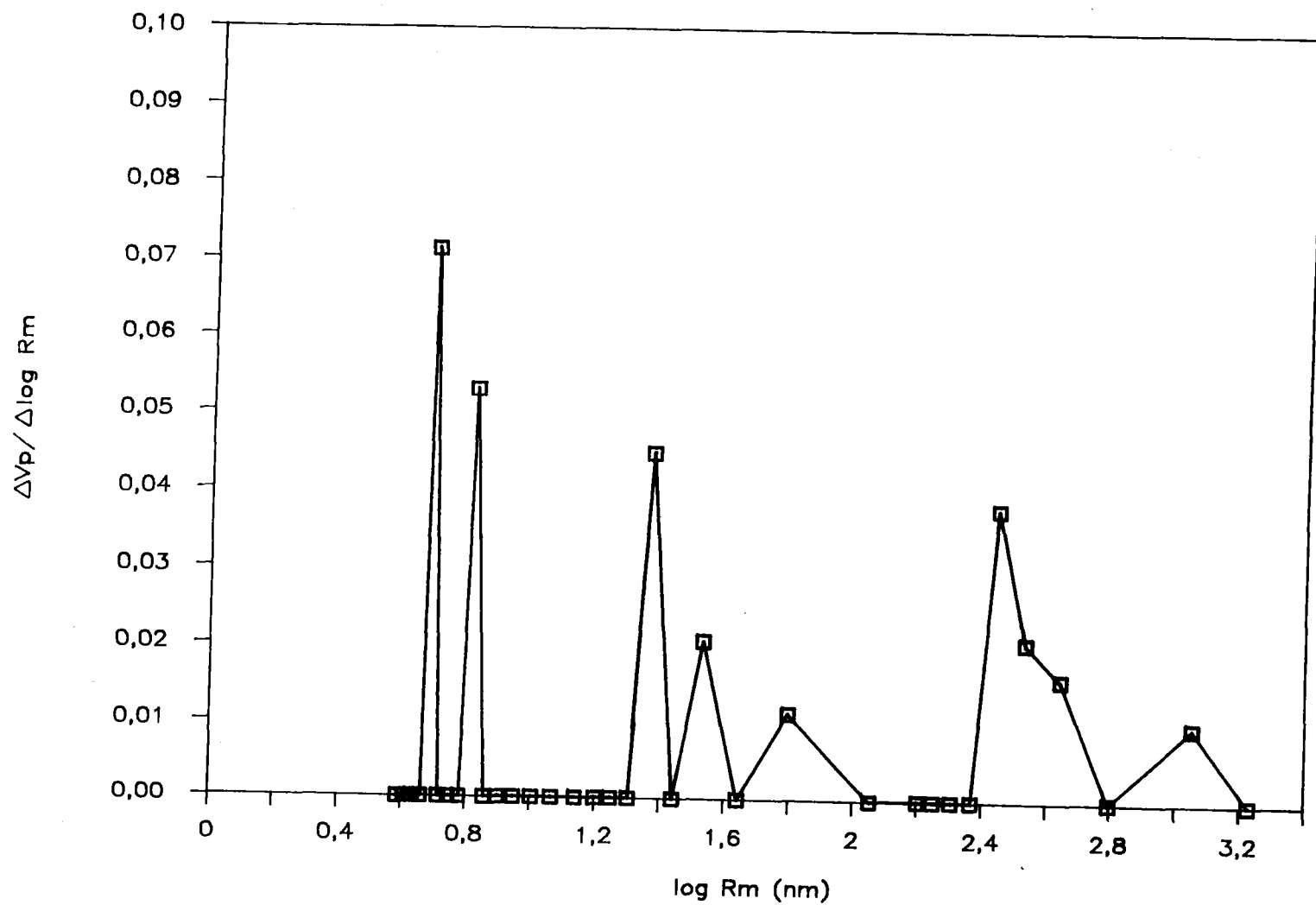


Figura A.1.- Porosimetría de mercurio en la muestra D5DP.

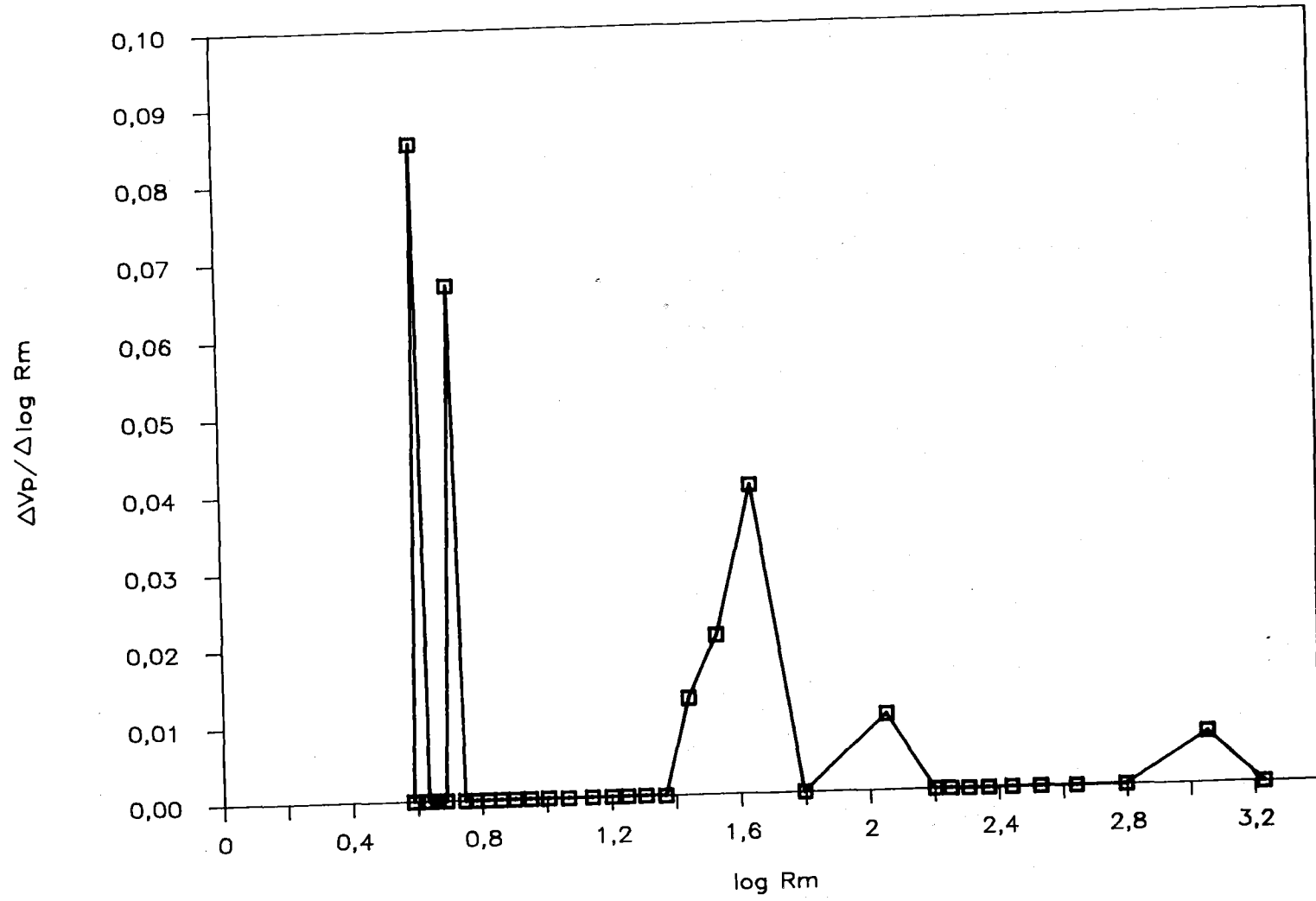


Figura A.2.- Porosimetría de mercurio en la muestra A1DP.

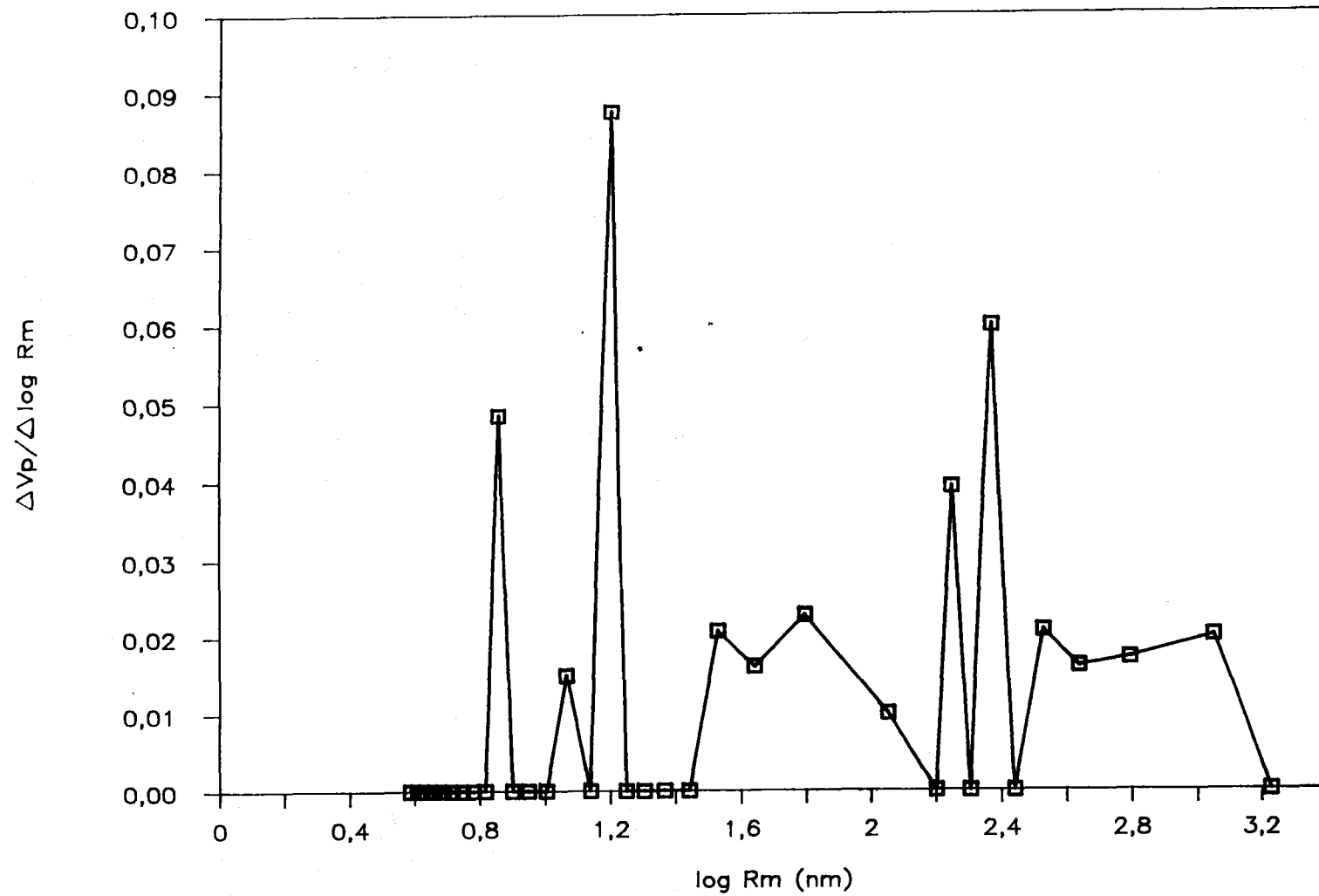


Figura A.3.- Porosimetría de mercurio en la muestra C16DP.

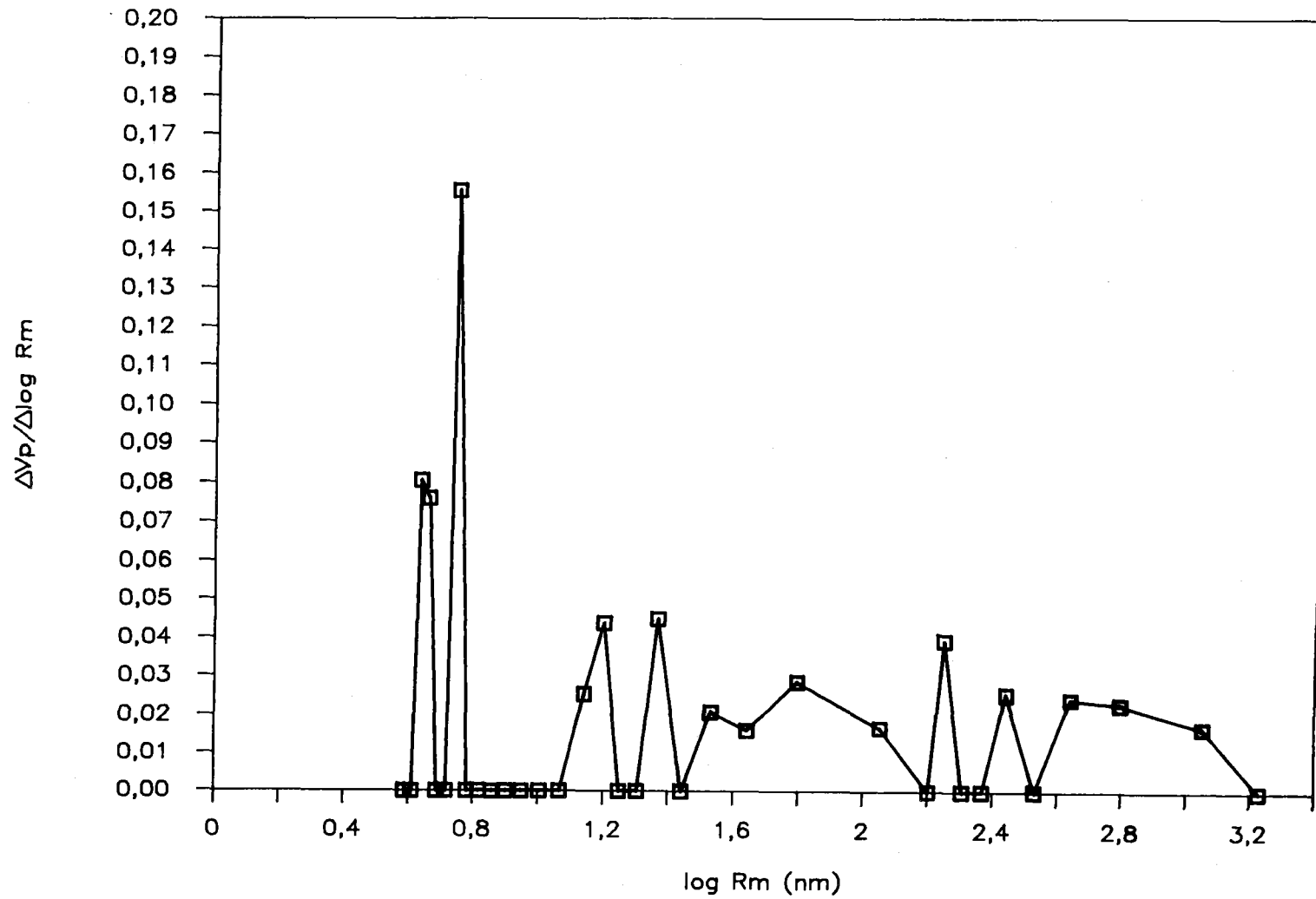


Figura A.4.- Porosimetría de mercurio en la muestra B2DP.

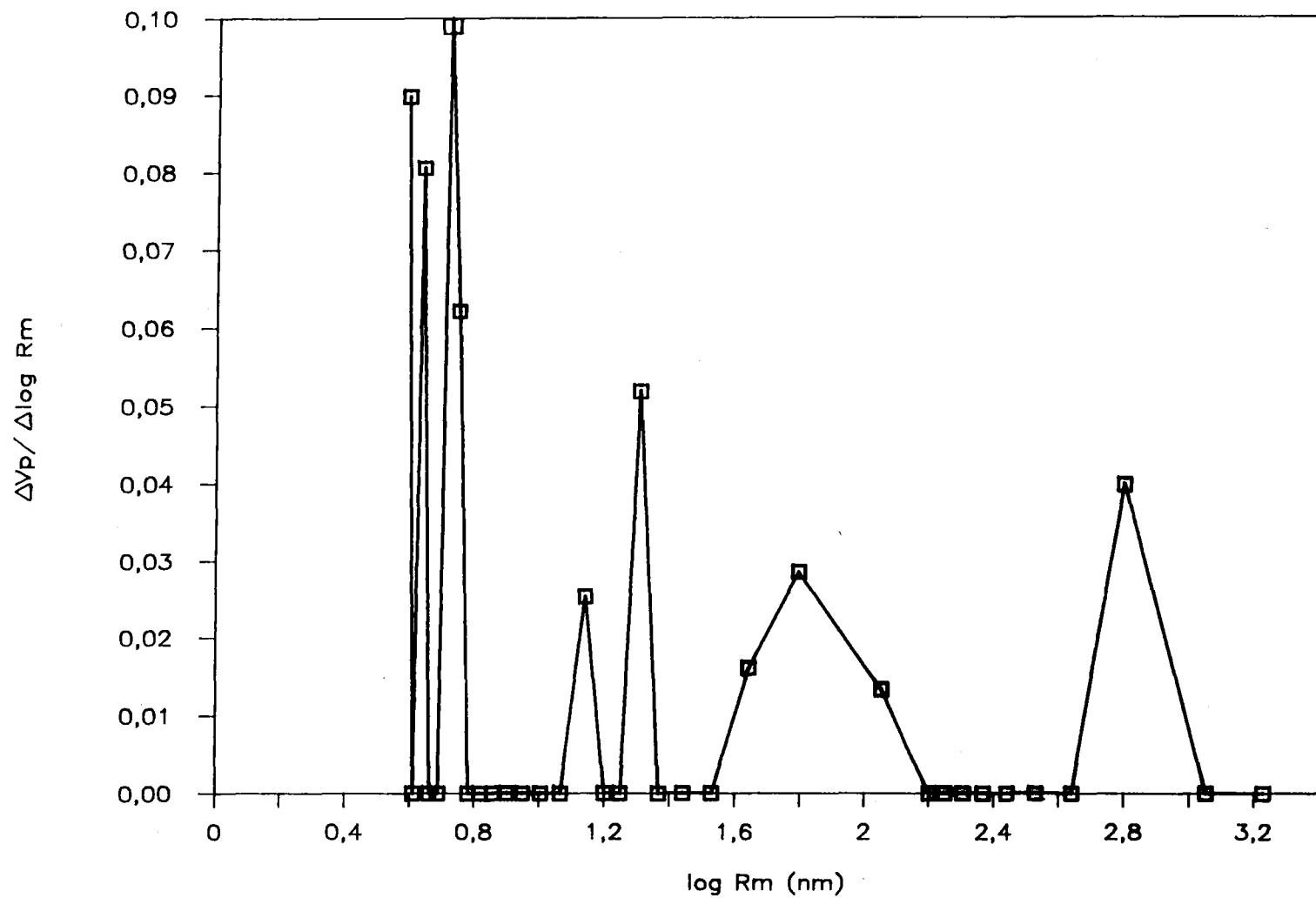


Figura A.5.- Porosimetría de mercurio en la muestra C12DP.

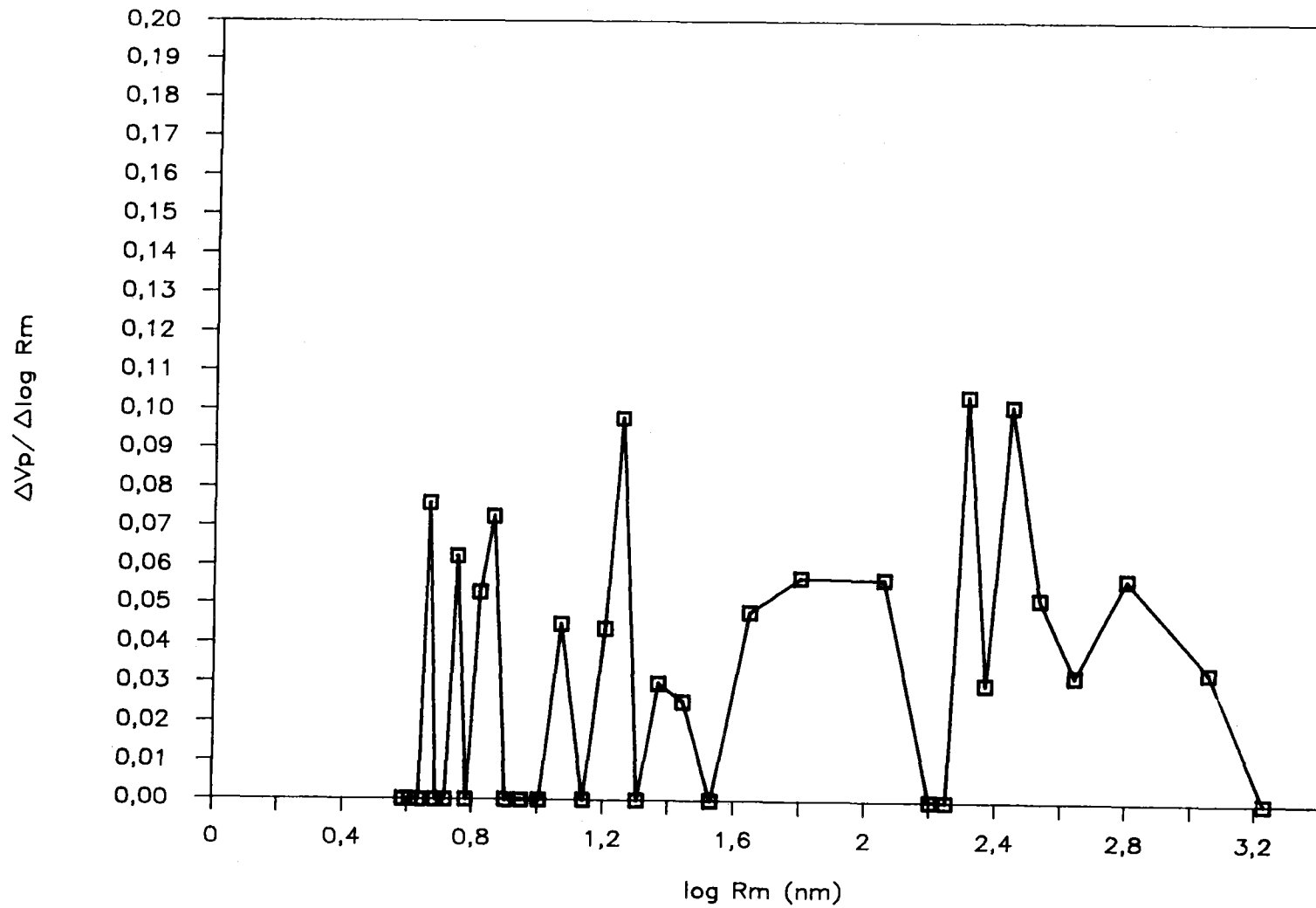


Figura A.6.- Porosimetría de mercurio en la muestra ADP.

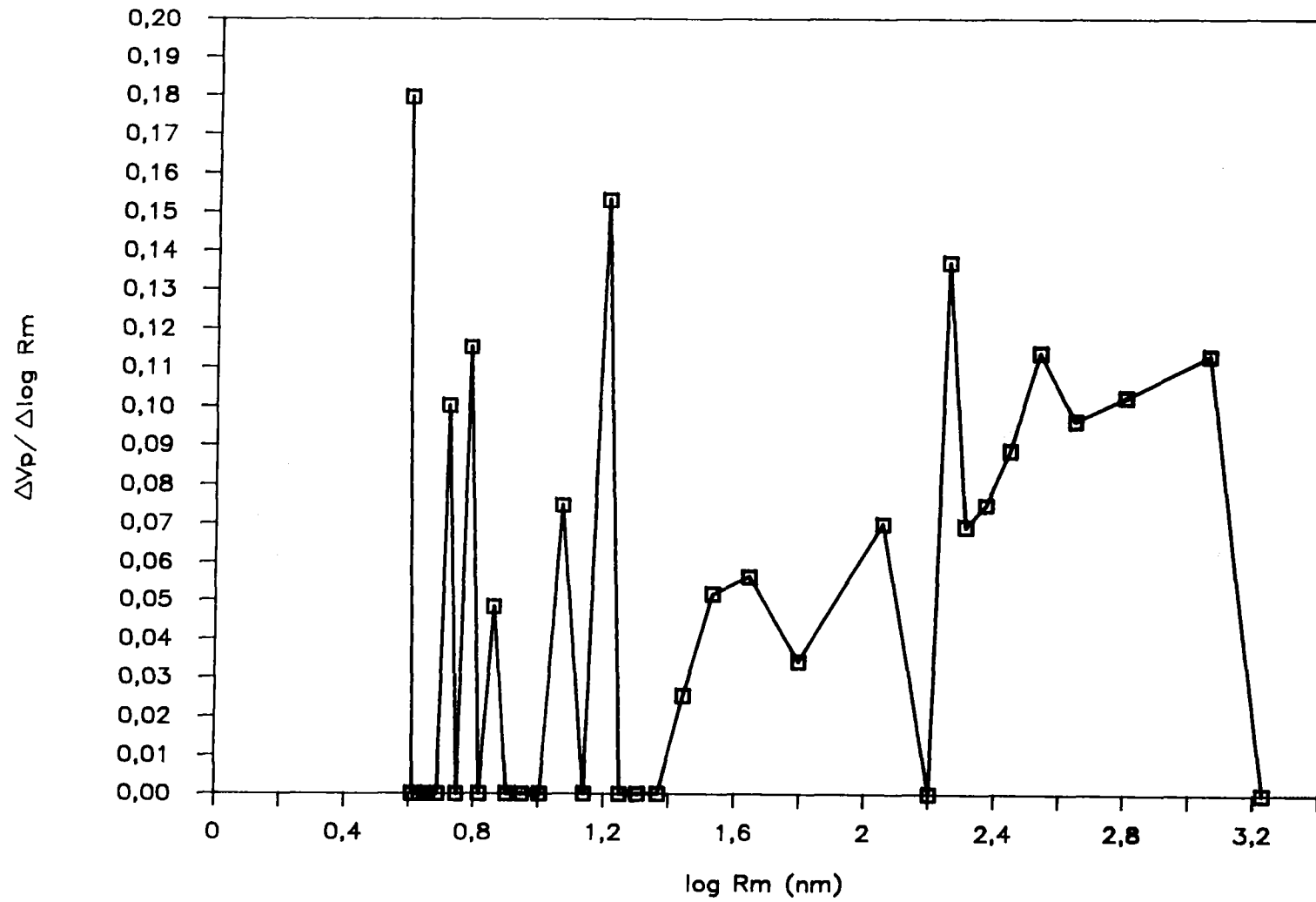


Figura A.7.- Porosimetría de mercurio en la muestra KDP.

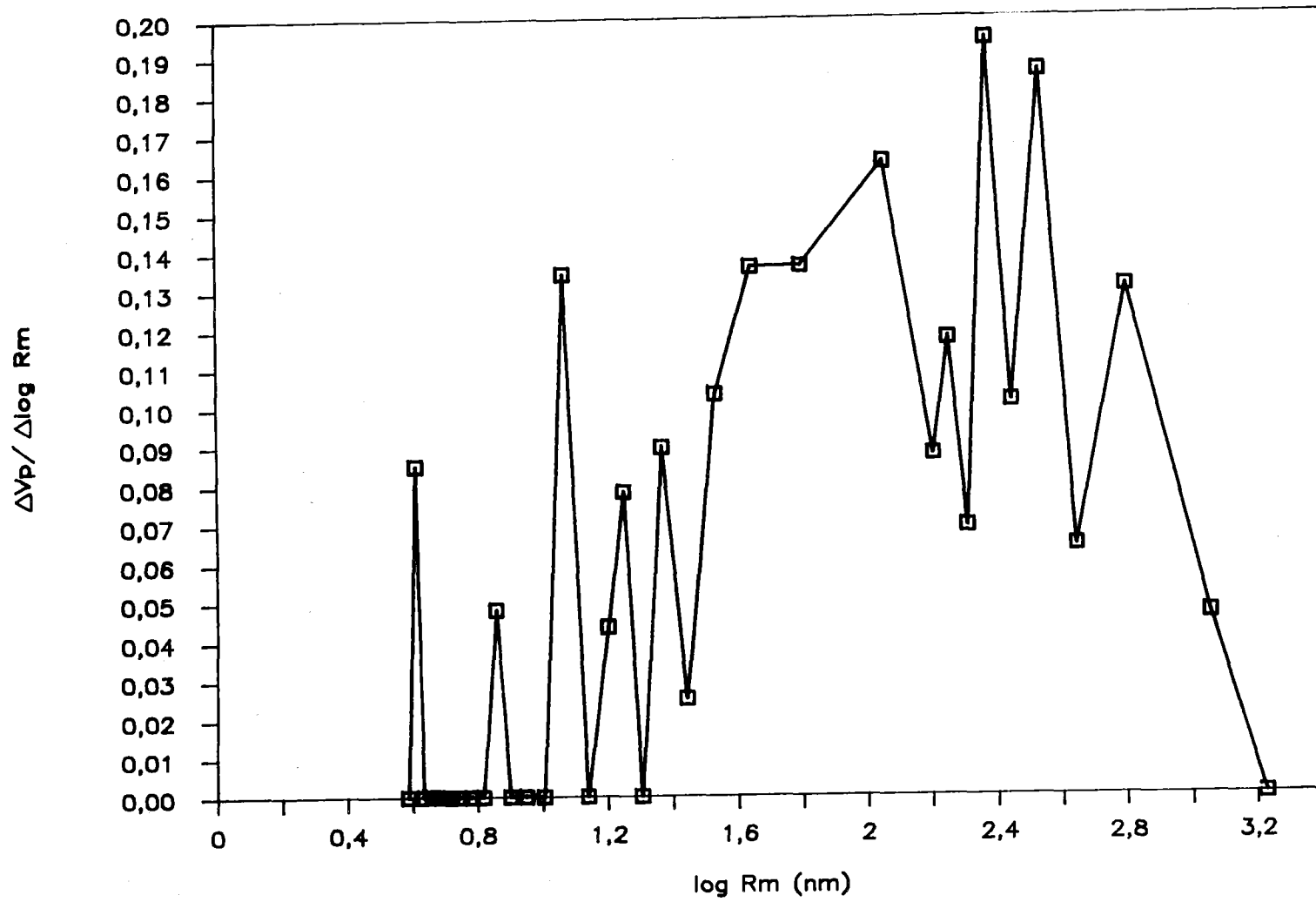


Figura A.8.- Porosimetría de mercurio en la muestra HDP.

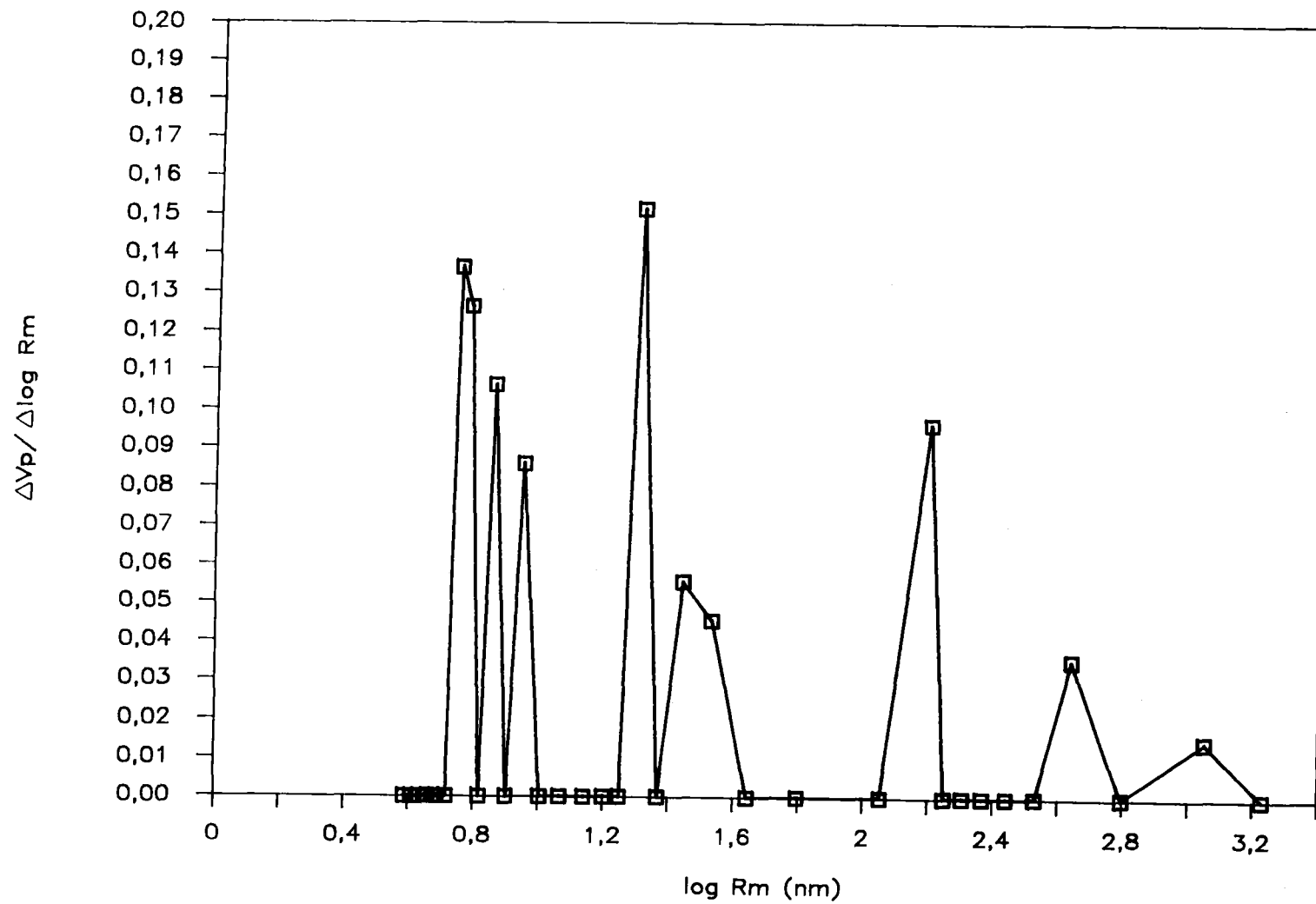


Figura A.9.- Porosimetría de mercurio en la muestra D5DP-A.

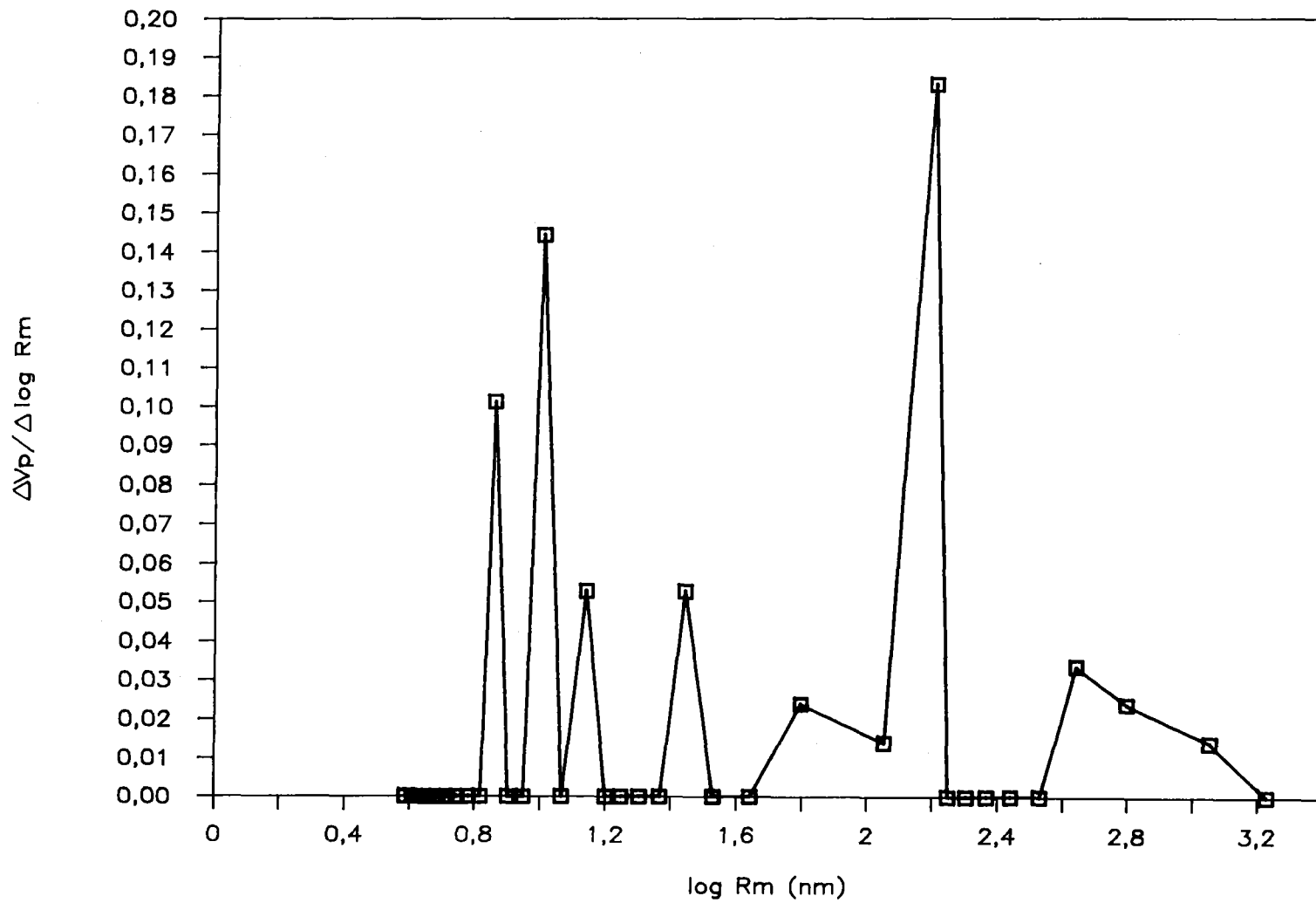


Figura A.10.- Porosimetría de mercurio en la muestra B2DP-A.

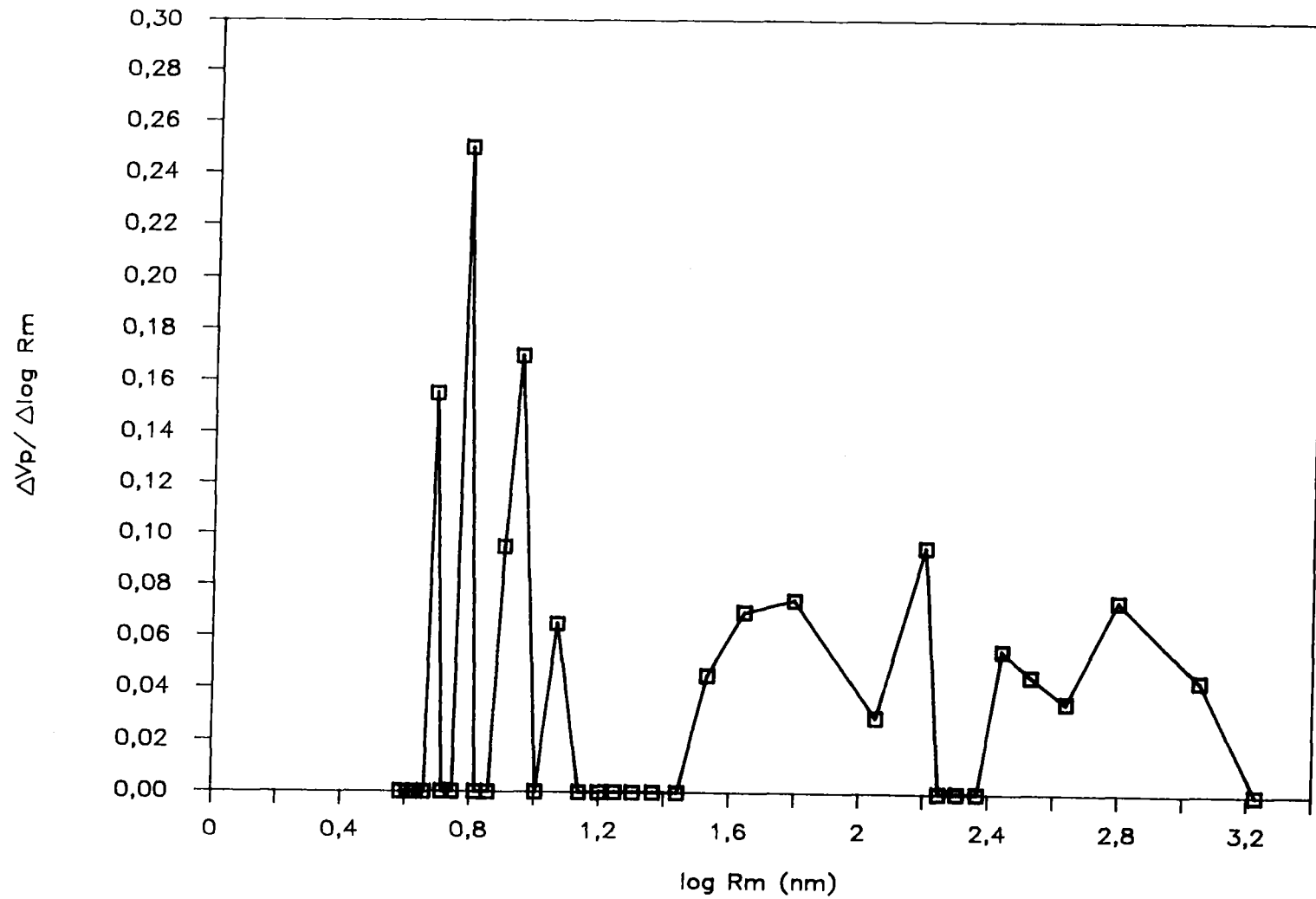


Figura A.11.- Porosimetría de mercurio en la muestra ADP-A.

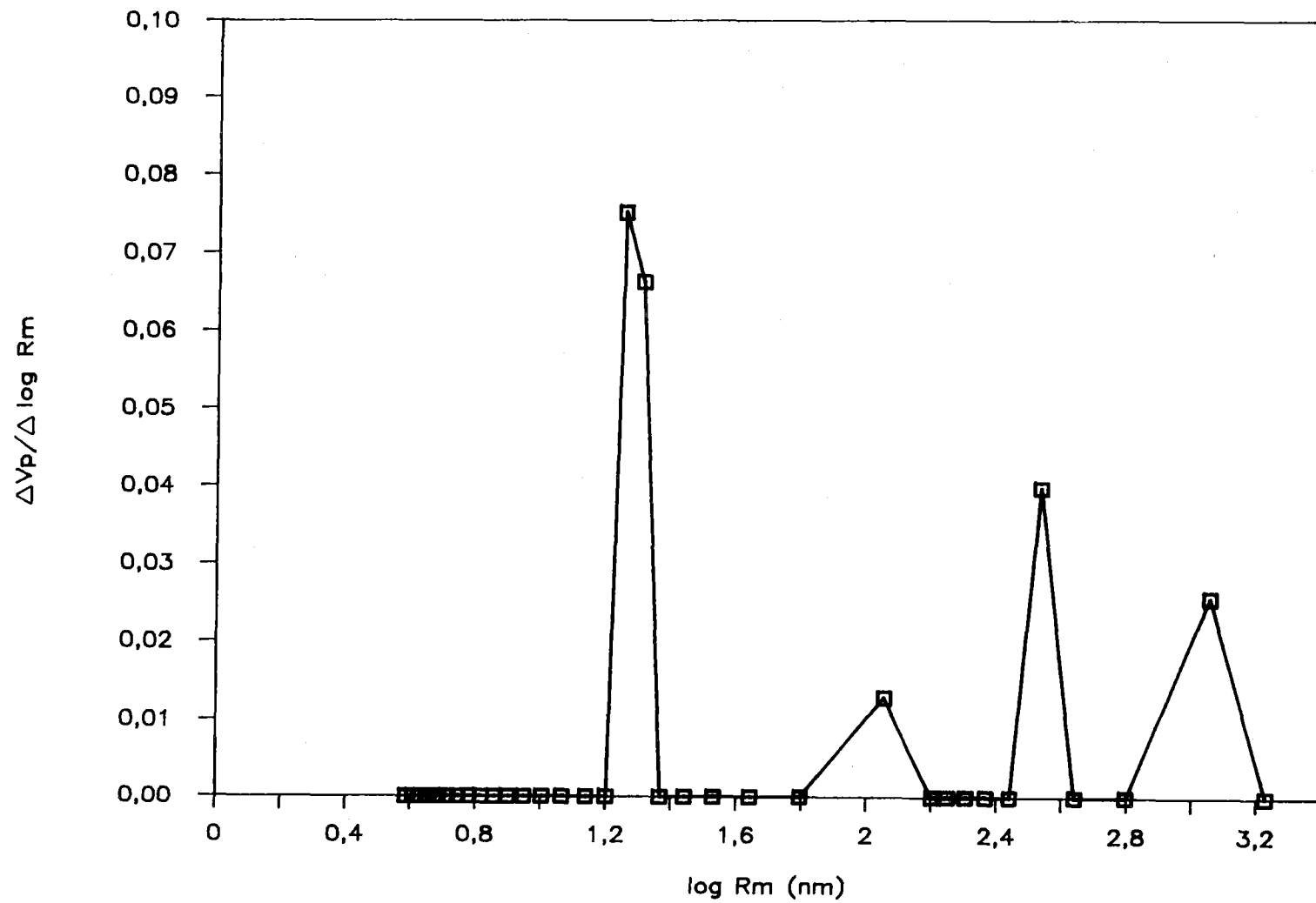


Figura A.12.- Porosimetría de mercurio en la muestra D5DP-0.

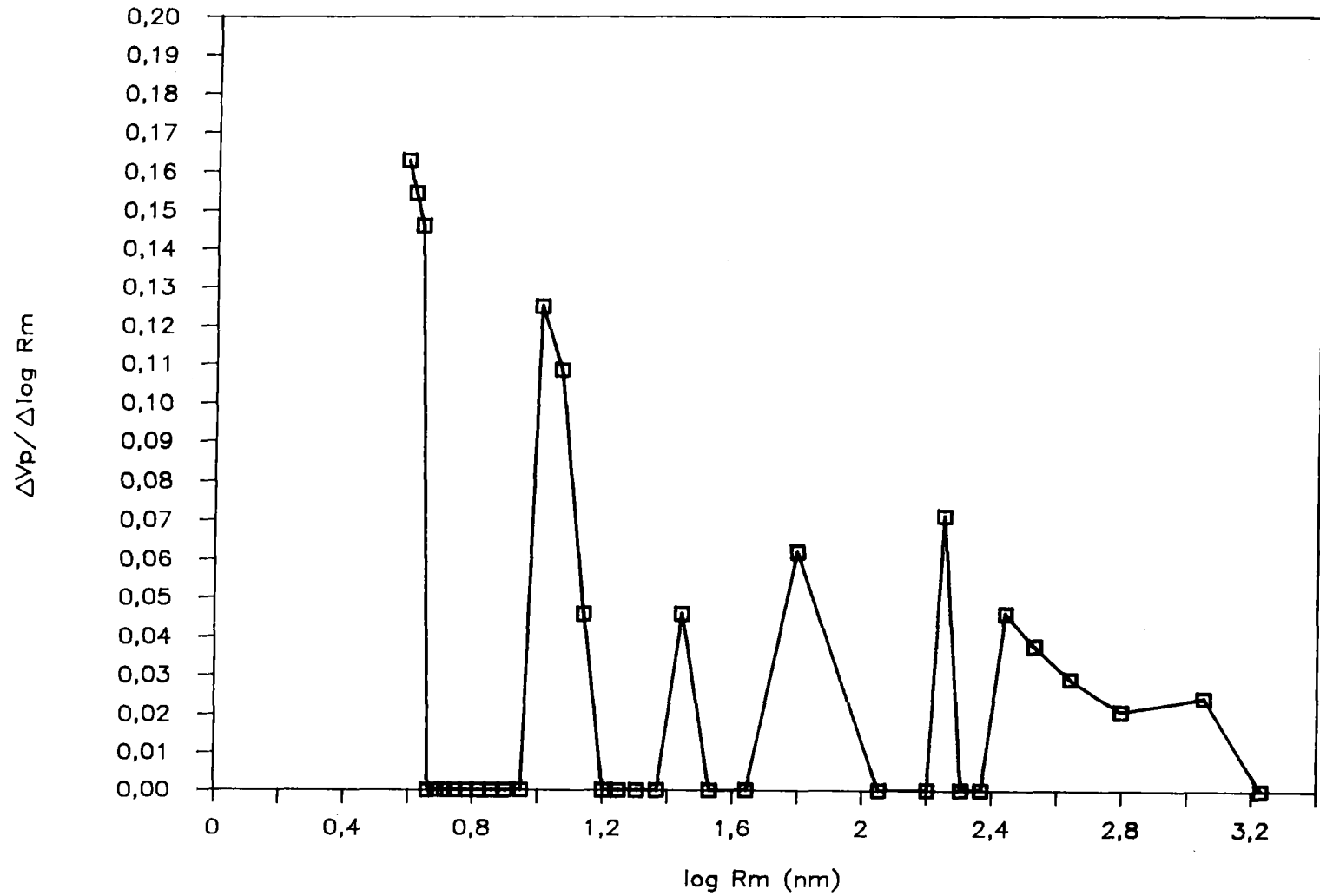


Figura A.13.- Porosimetría de mercurio en la muestra B2DP-0.

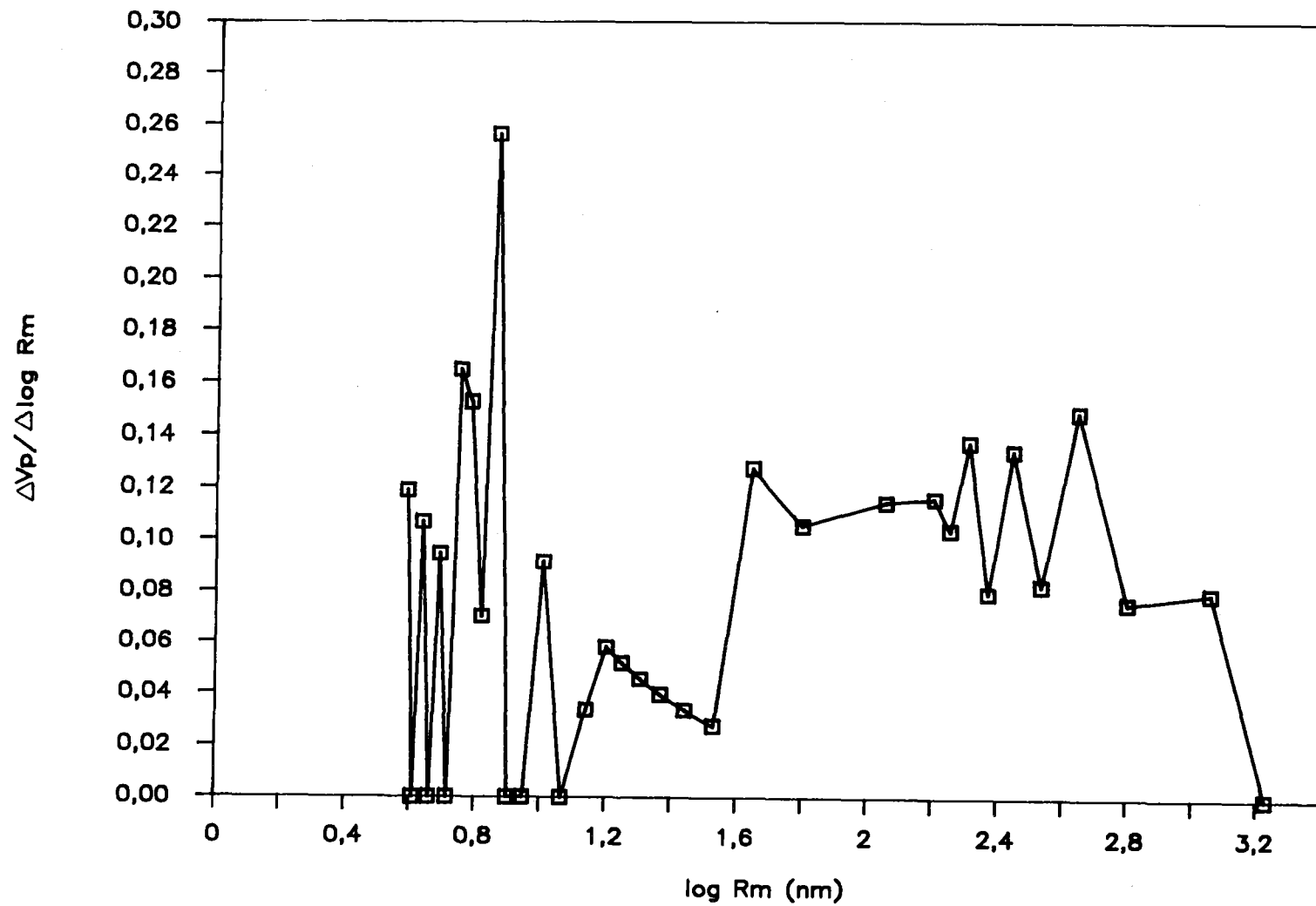


Figura A.14.- Porosimetría de mercurio en la muestra HDP-0.

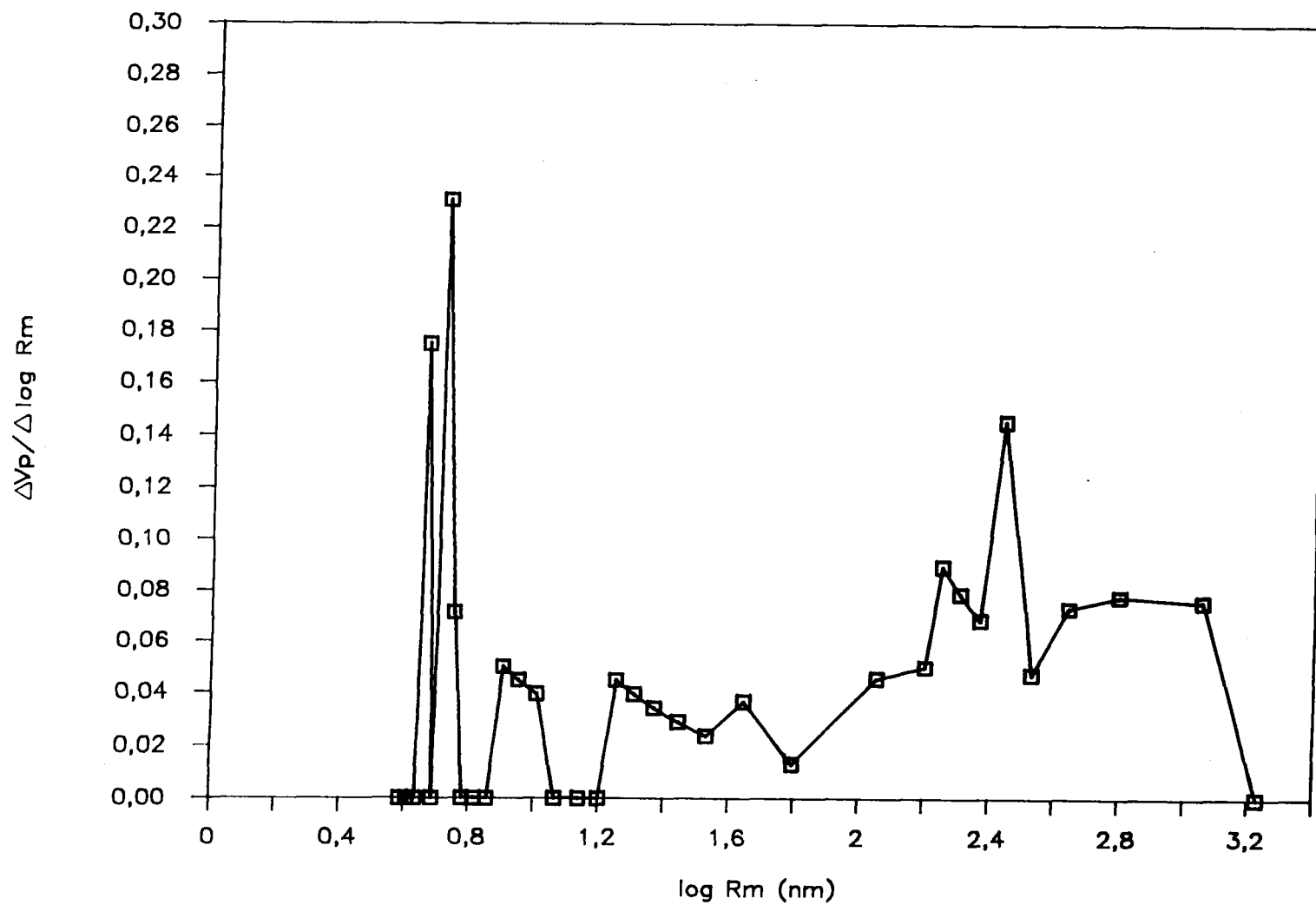


Figura A.15.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA1.

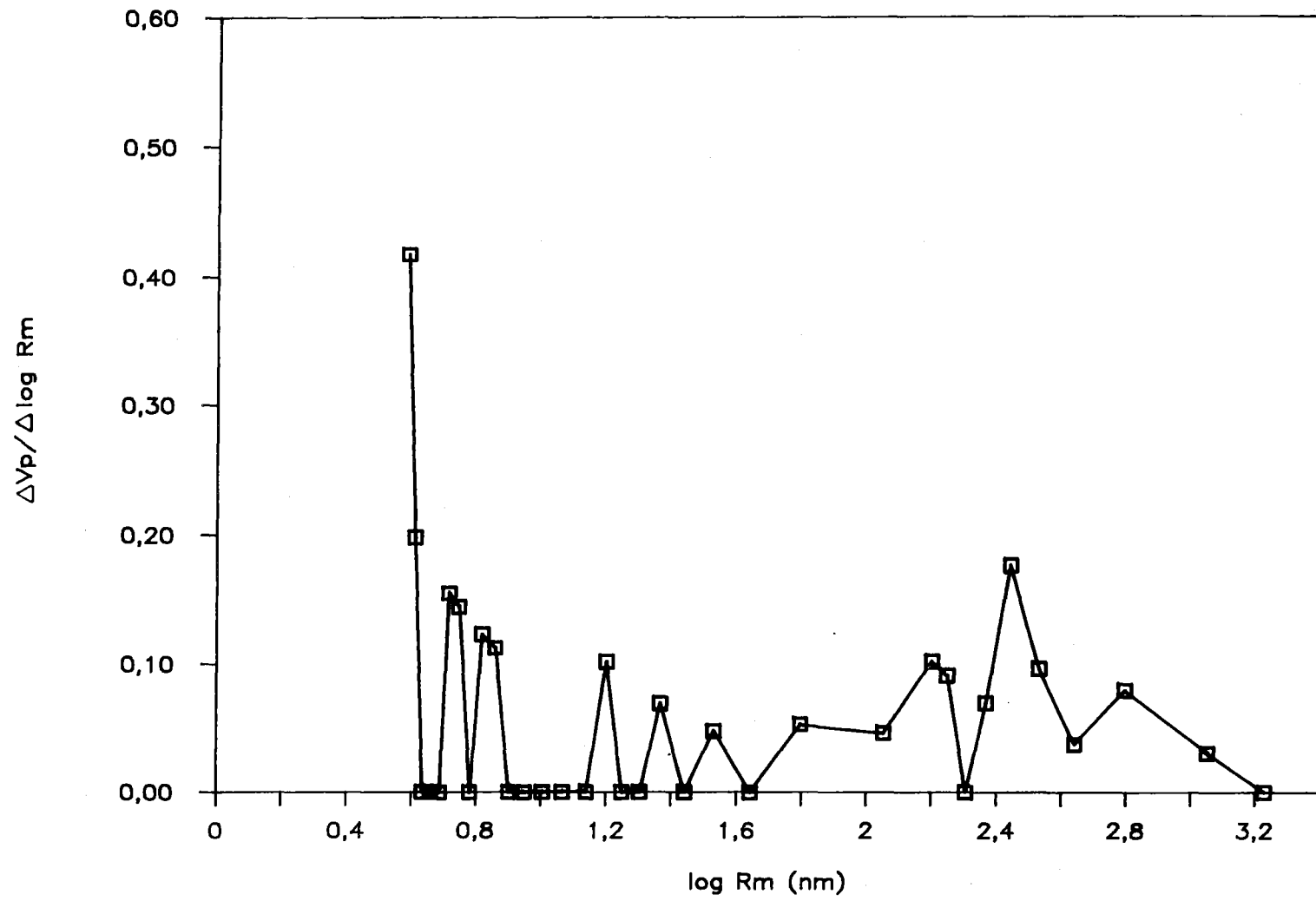


Figura A.16.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA2.

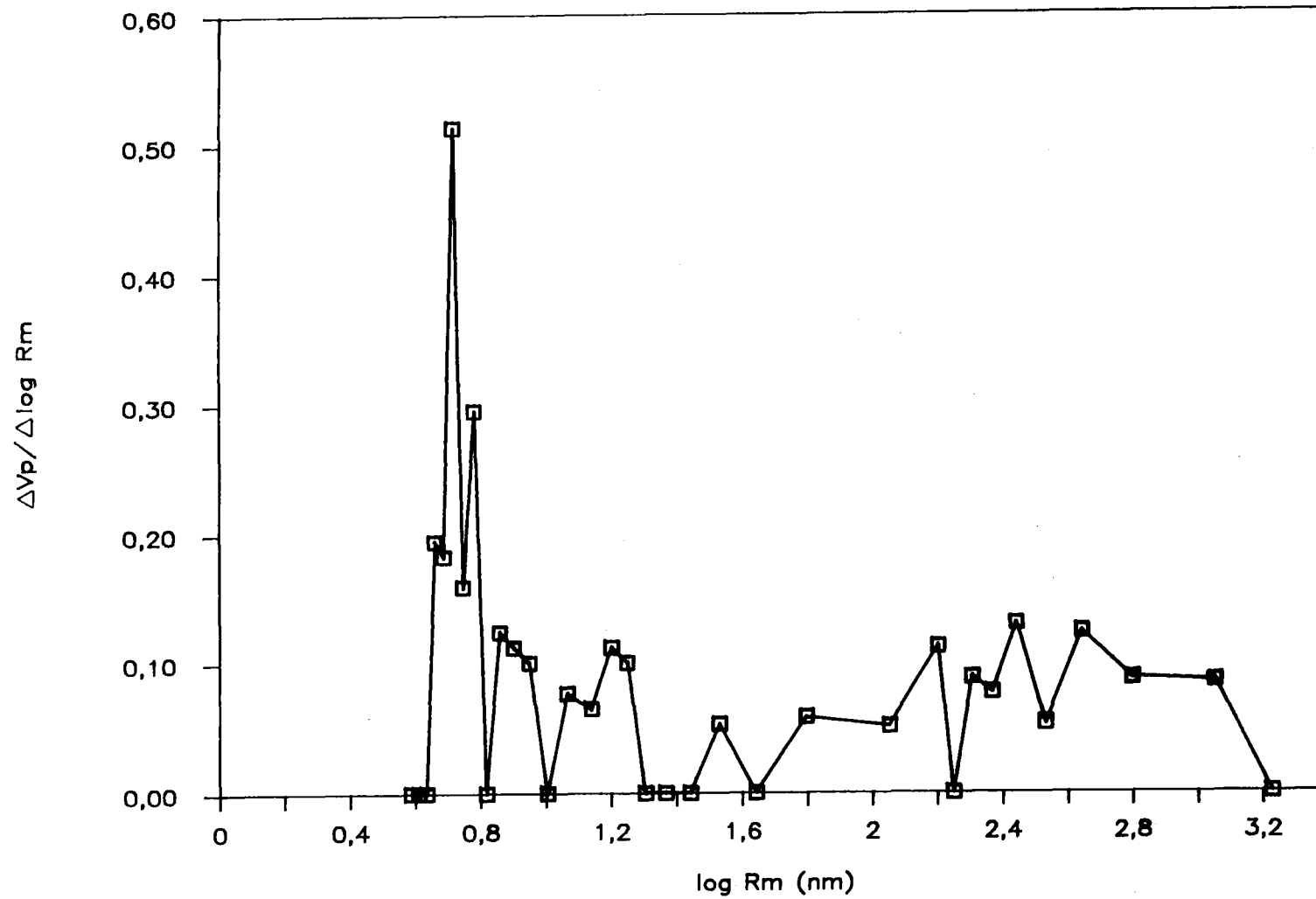


Figura A.17.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA3.

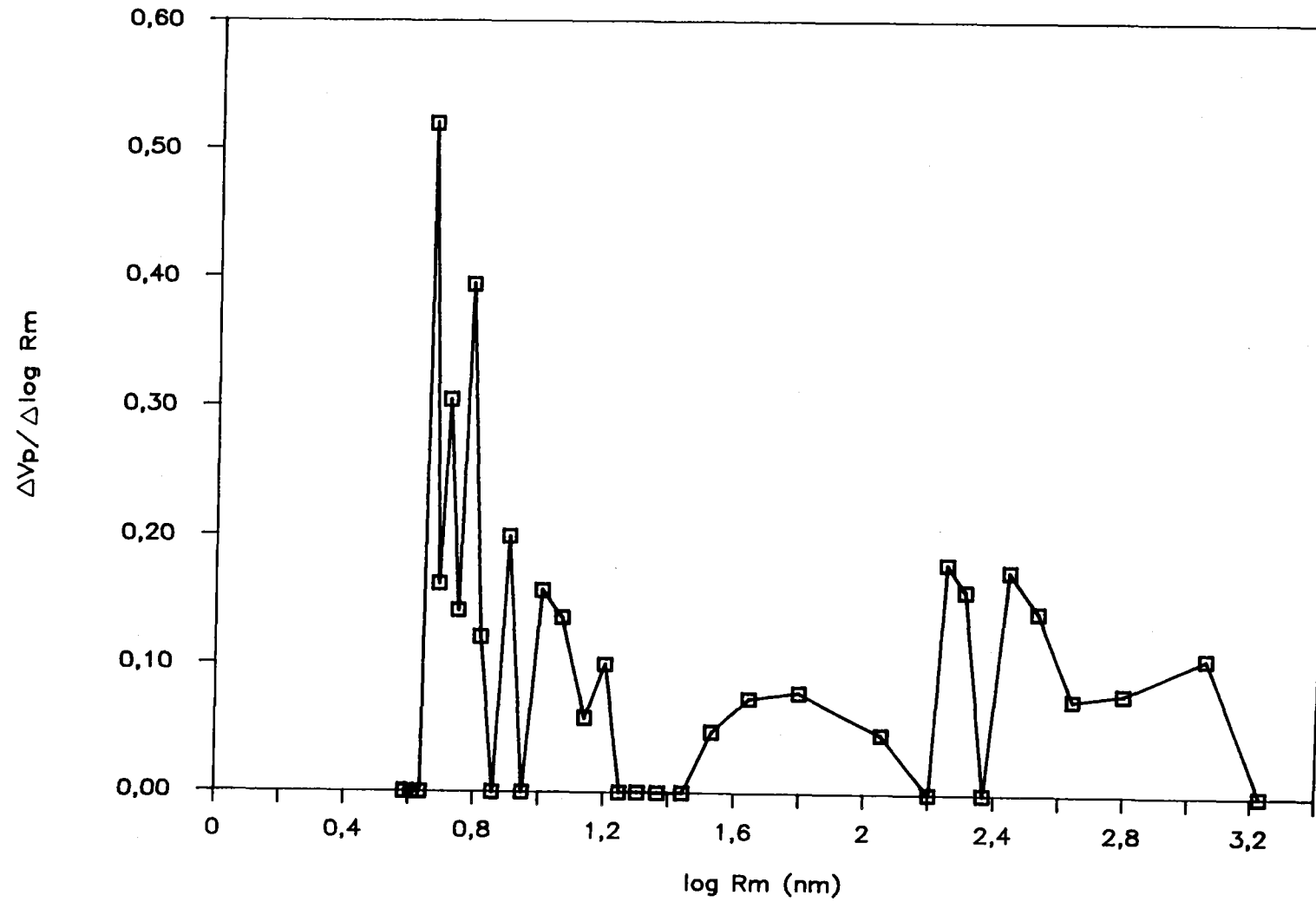


Figura A.18.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA4.

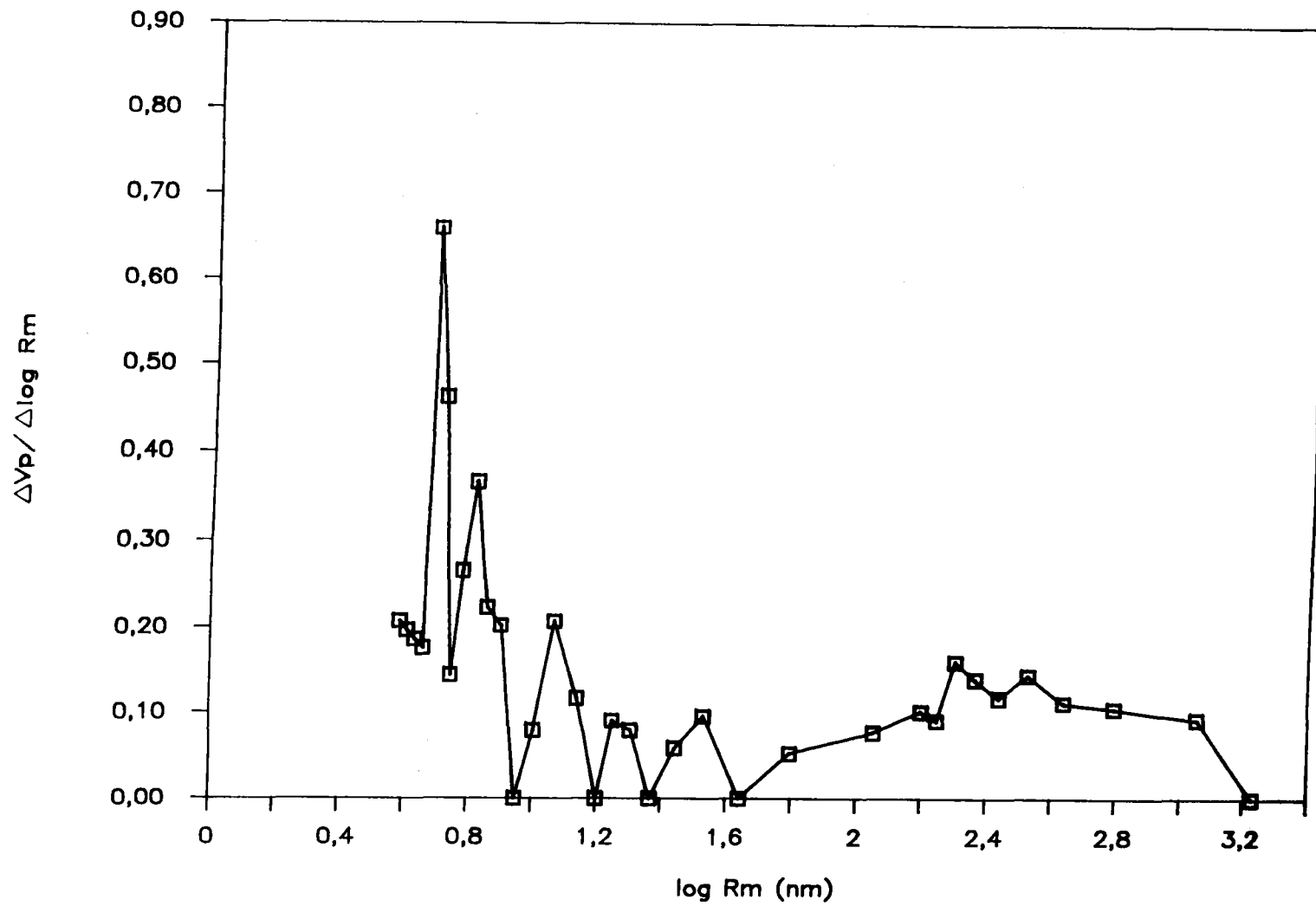


Figura A.19.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA5.

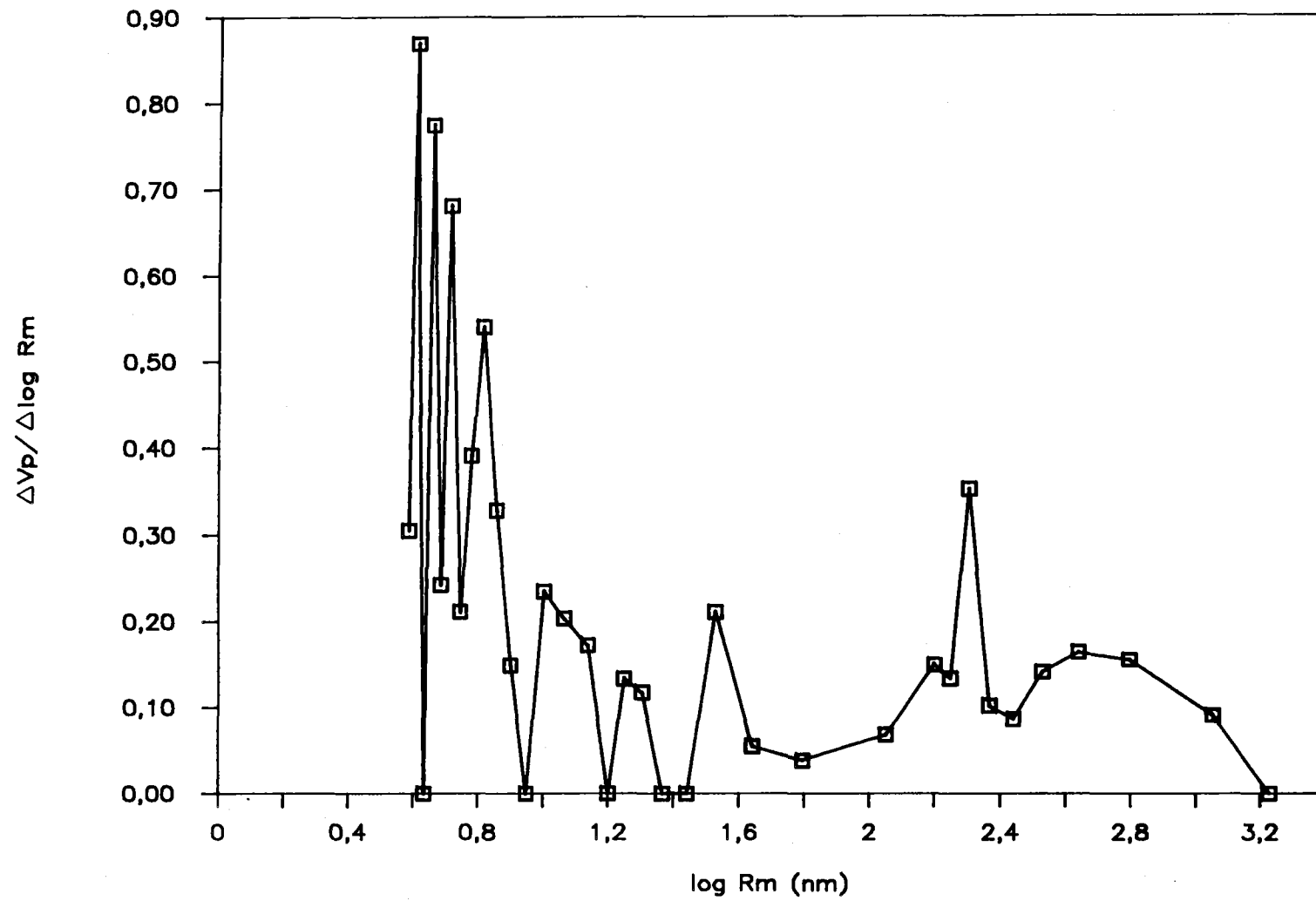


Figura A.20.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA6.

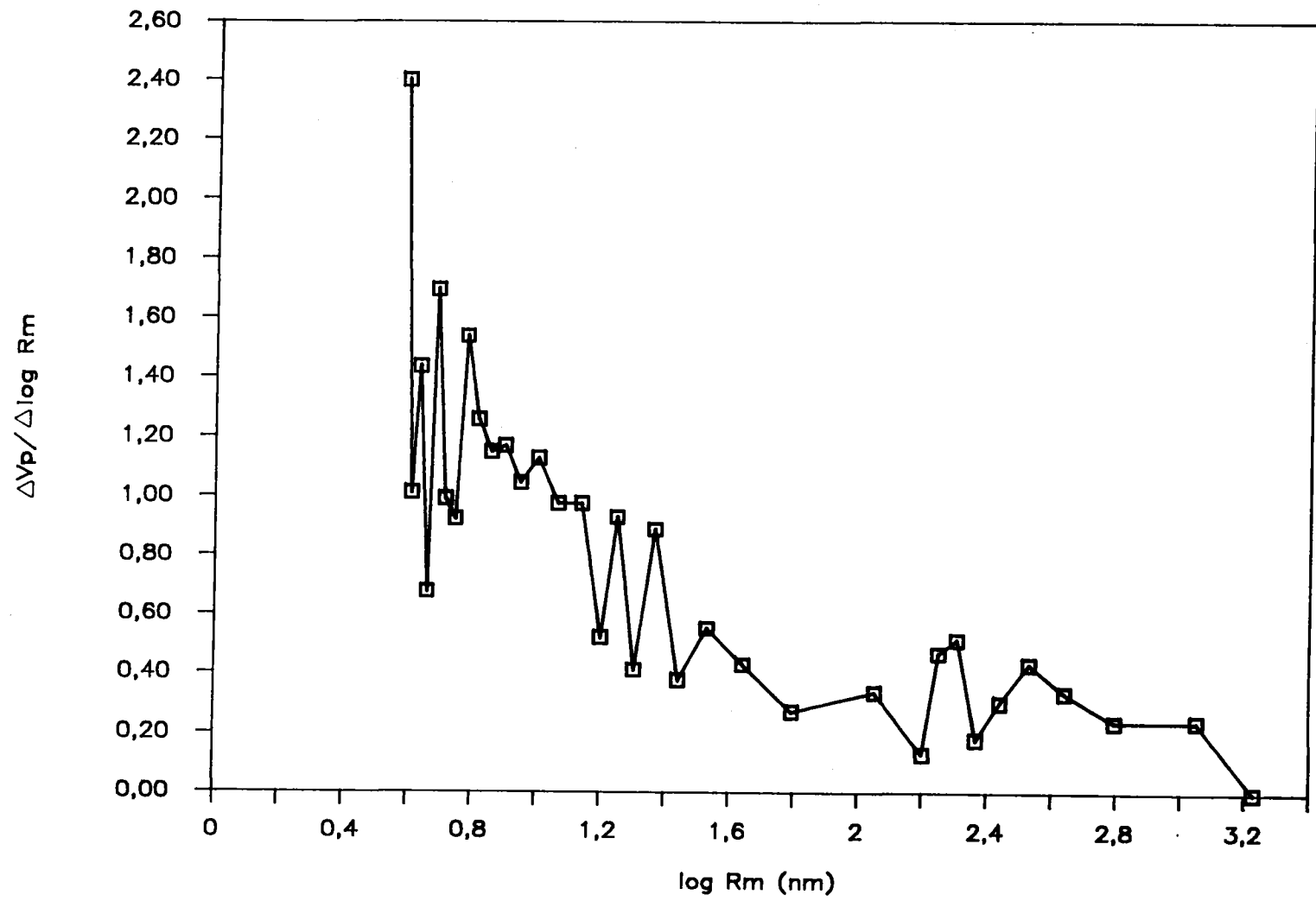


Figura A.21.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA7.

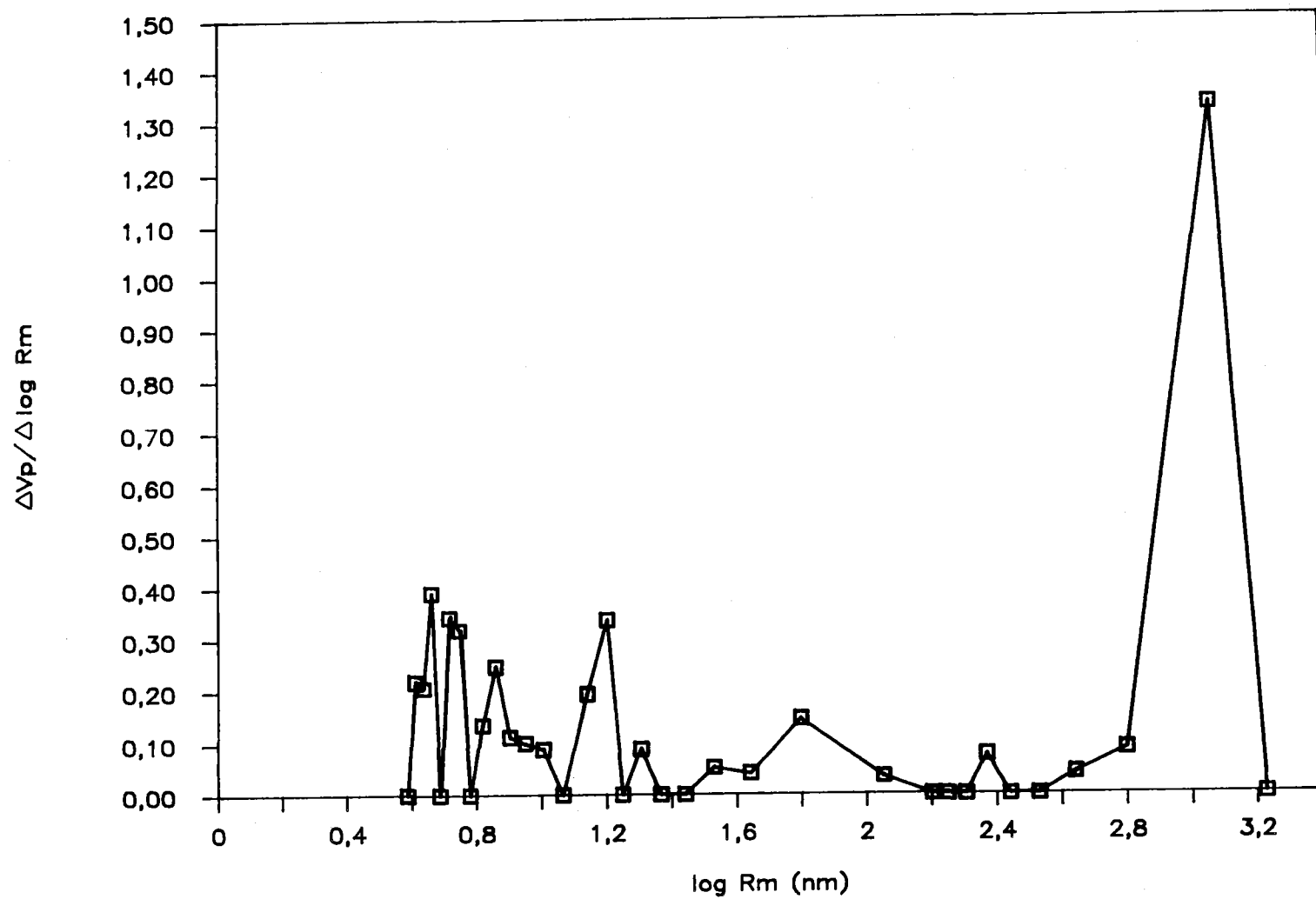


Figura A.22.- Porosimetría de mercurio en la muestra Norit.

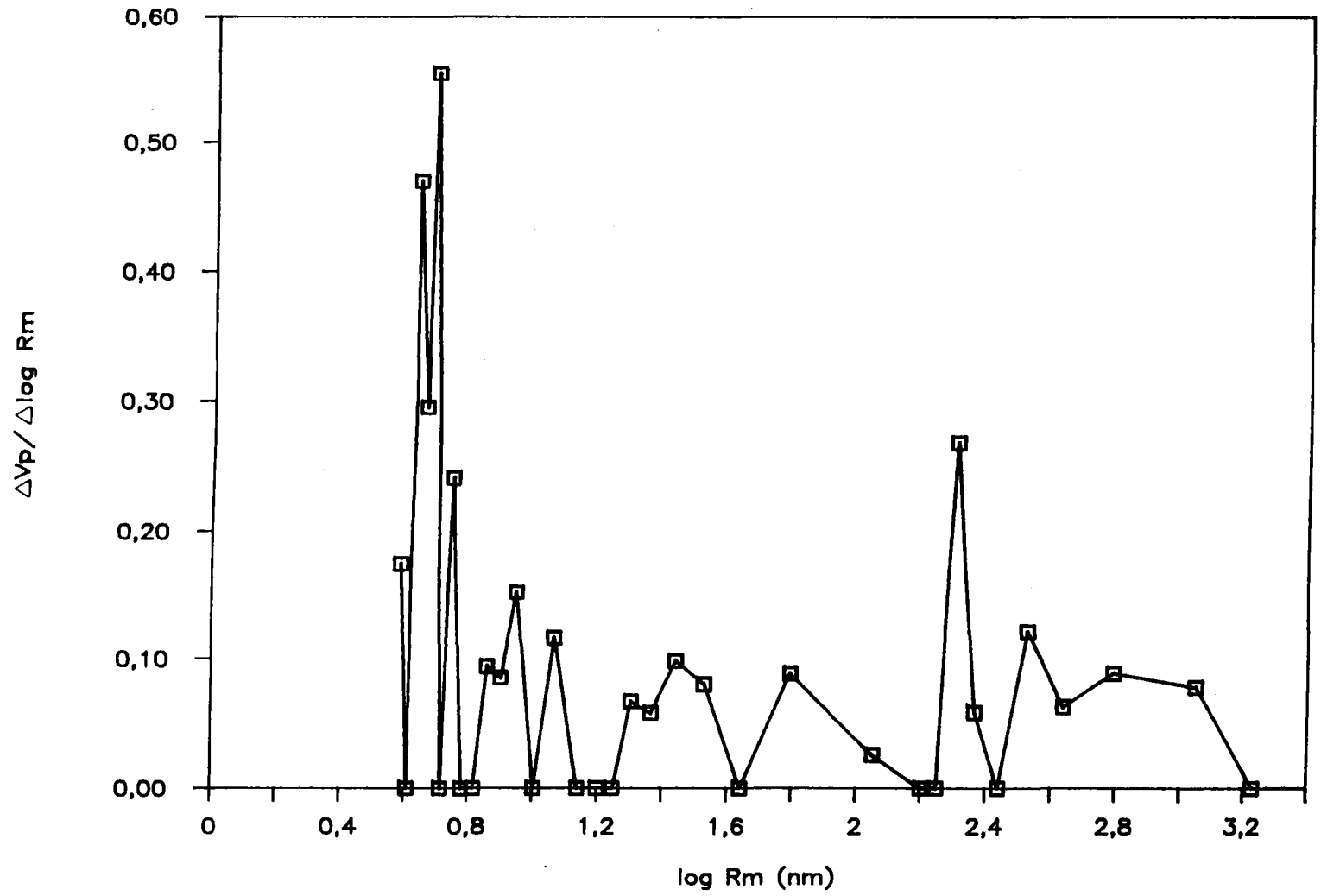


Figura A.23.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA2-0.

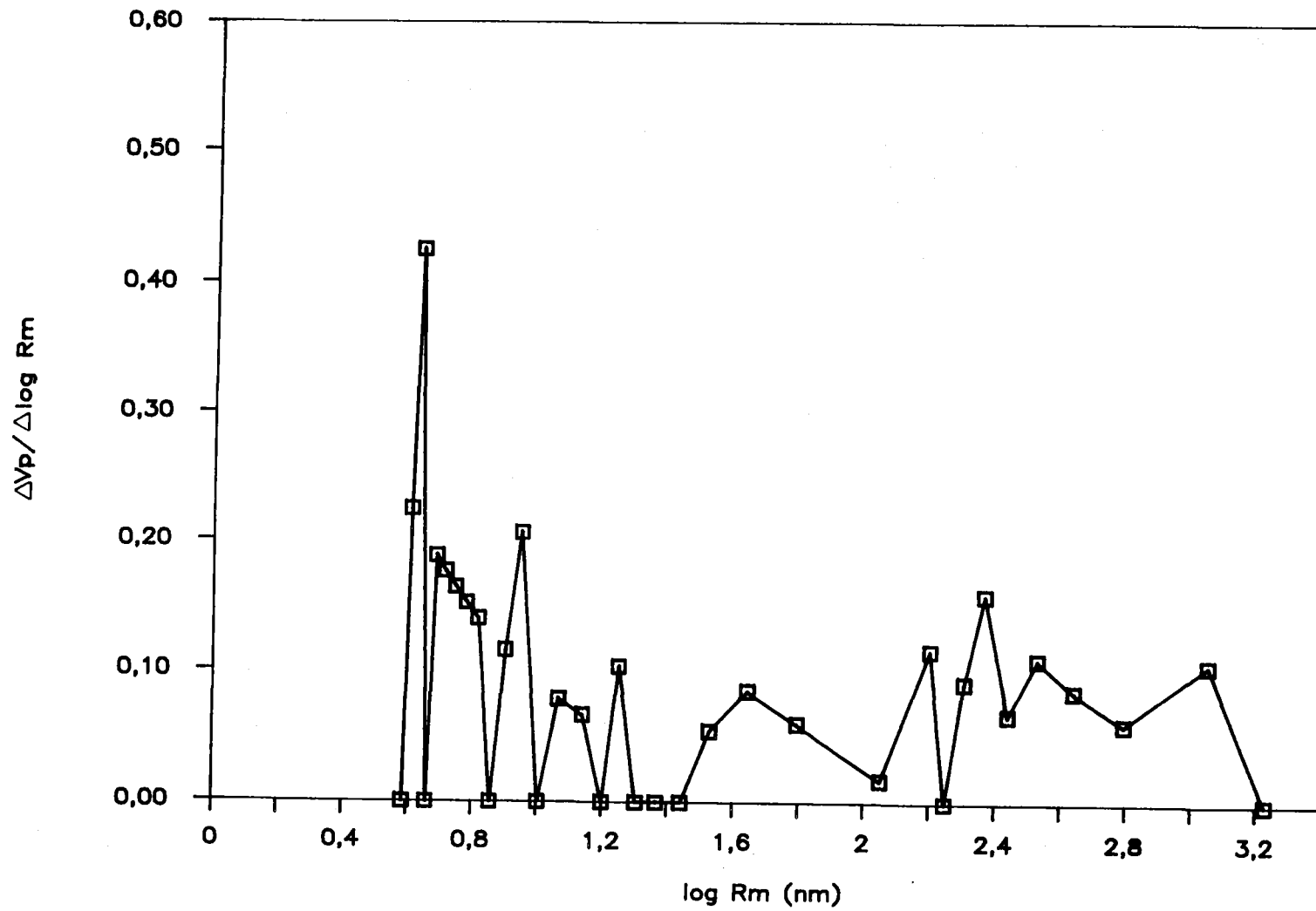


Figura A.24.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA6-S1.

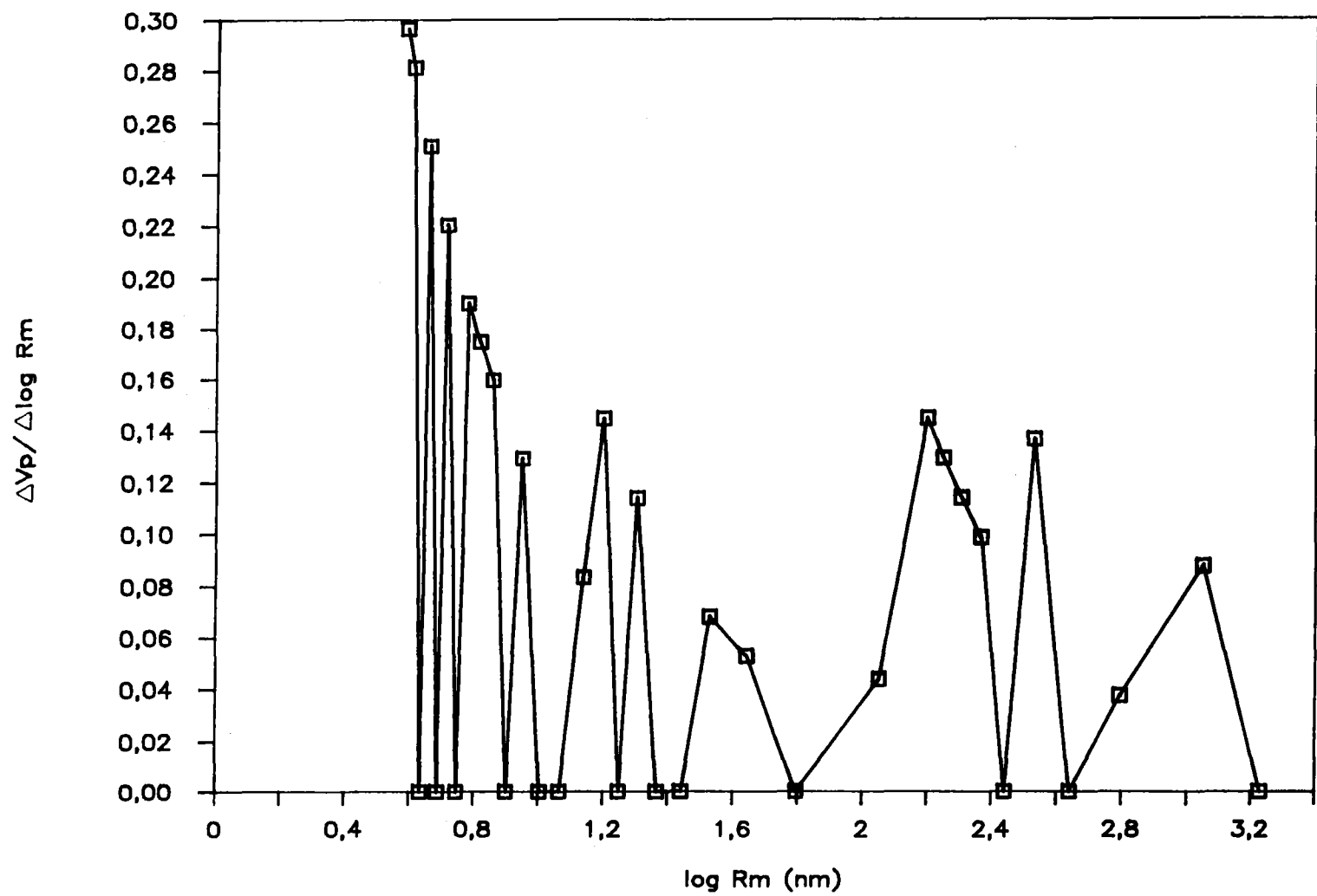


Figura A.25.- Porosimetría de mercurio en la muestra HA6-S2.

TABLA B.1

**Valores de reactividad en aire de los carbones activos
conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en agua)**

Carbón	Cr (%)	R_T (mg/mg.h)				
		733K	743K	753K	763K	773K
HA1	2,59	0,40	0,58	0,86	1,19	1,66
HA2	2,72	1,38	1,63	1,94	2,26	2,65
HA3	2,50	2,12	2,71	3,14	3,67	4,34
HA4	2,72	8,27	8,37	8,50	8,63	8,76
HA5	2,79	10,70	10,74	10,77	10,79	10,82
HA6	2,87	12,79	12,80	12,81	12,81	12,82
HA7	2,71	12,98	13,36	13,72	14,17	14,60
Norit	2,31	12,92	13,03	13,05	13,39	13,65

1987

TABLA B.2

**Valores de reactividad en aire de los carbones activos
conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en etanol)**

Carbón	Cr (%)	R_T (mg/mg.h)				
		733K	743K	753K	763K	773K
HA1	2,74	0,36	0,45	0,56	0,73	0,94
HA2	2,38	0,48	0,57	0,68	0,82	0,98
HA3	3,16	0,56	0,66	0,79	0,93	1,10
HA4	2,00	5,44	5,58	5,76	5,88	6,12
HA5	2,64	8,16	8,39	8,55	8,96	9,27
HA6	2,74	11,10	11,19	11,30	11,41	11,50
HA7	2,50	12,93	13,51	14,14	14,64	15,18
Norit	2,29	12,15	12,65	13,10	13,86	14,55

TABLA B.3

**Valores de reactividad en aire de los carbones activos
conteniendo Cr (cromato amónico disuelto en agua)**

Carbón	Cr (%)	R _T 733K
		(mg/mg.h)
HA1	2,59	1,73
HA2	2,72	7,69
HA3	2,50	8,64
HA4	2,72	9,31
HA5	2,79	11,50
HA6	2,87	12,08
HA7	2,31	13,19
Norit	2,71	13,09

TABLA B.4

**Valores de reactividad de los carbones minerales
desmineralizados y pirolizados en aire**

Carbón	Cenizas (%)	R _T (mg/mg.h)				
		733K	743K	753K	763K	773K
D5DP	3,0	0,14	0,18	0,23	0,31	0,41
A1DP	1,5	0,18	0,22	0,29	0,37	0,44
C16DP	3,0	0,24	0,30	0,42	0,51	0,69
B2DP	1,7	0,32	0,42	0,55	0,73	0,93
C12DP	0,5	0,38	0,53	0,65	0,86	1,11
ADP	1,3	0,33	0,45	0,60	0,80	1,06
KDP	2,6	0,35	0,48	0,64	0,88	1,15
HDP	2,2	0,57	0,75	0,98	1,40	1,78

TABLA B.5

Valores de reactividad en aire de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en etanol)

Carbón	Cr (%)	R_T (mg/mg.h)				
		733K	743K	753K	763K	773K
D5DP	1,85	0,13	0,17	0,22	0,30	0,40
A1DP	2,73	0,21	0,27	0,35	0,44	0,56
C16DP	2,34	0,24	0,30	0,42	0,51	0,69
B2DP	2,73	0,28	0,37	0,49	0,63	0,80
C12DP	2,80	0,28	0,39	0,54	0,78	1,09
ADP	2,83	0,60	0,82	1,19	1,61	2,16
KDP	3,16	0,59	0,82	1,12	1,61	2,26
HDP	2,79	2,99	4,19	5,70	7,37	8,32

TABLA B.6

Valores de reactividad en aire de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados conteniendo Cr (cromato amónico disuelto en agua)

Carbón	Cr (%)	R_T 733K (mg/mg.h)
D5DP	1,63	0,12
A1DP	2,82	0,21
C16DP	2,51	0,31
B2DP	2,44	0,29
C12DP	2,31	0,27
ADP	2,12	0,52
KDP	2,14	0,44
HDP	1,83	0,96

TABLA B.7

Valores de reactividad en aire de los carbones activos conteniendo Mo

Carbón	Mo (%)	R_T (mg/mg.h)				
		733K	743K	753K	763K	773K
HA1	2,20	2,92	4,79	6,14	7,53	8,87
HA2	2,97	5,73	7,07	7,81	8,41	8,95
HA3	2,83	5,96	7,24	8,46	9,07	9,68
HA4	2,90	6,42	7,54	8,63	9,45	10,42
HA5	2,99	7,36	8,67	10,11	10,43	10,68
HA6	2,77	8,06	9,39	10,64	10,85	11,02
HA7	2,70	9,78	11,63	11,70	11,80	11,99
Norit	3,00	9,39	10,04	10,48	11,18	11,70

TABLA B.8

Valores de reactividad en aire de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados en aire conteniendo Mo

Carbón	Mo (%)	R_T (mg/mg.h)				
		733K	743K	753K	763K	773K
D5DP	2,14	0,40	0,50	0,66	0,96	1,42
A1DP	2,24	0,37	0,51	0,73	1,21	1,63
C16DP	2,83	0,78	0,93	2,05	2,81	3,51
B2DP	2,35	0,69	0,89	1,17	2,41	2,61
C12DP	1,03	0,40	0,58	0,84	1,15	1,60
ADP	3,16	4,26	6,08	7,01	8,65	8,82
KDP	3,03	7,23	8,16	9,45	9,59	9,68
HDP	3,57	9,59	9,73	10,10	10,38	10,75

TABLA B.9

**Valores de reactividad en CO₂ de los carbones activos
conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en agua)**

Carbón	Cr (%)	R _T (mg/mg.h)				
		773K	803K	823K	853K	873K
HA1	2,59	0,13	0,24	0,35	0,59	0,82
HA2	2,72	0,14	0,25	0,36	0,60	0,83
HA3	2,50	0,17	0,30	0,44	0,72	0,99
HA4	2,72	1,48	1,58	1,65	1,73	1,78
HA5	2,79	2,10	2,16	2,02	2,24	2,27
HA6	2,87	2,45	2,47	2,48	2,49	2,50
HA7	2,55	3,91	4,10	4,25	4,39	4,49
Norit	2,71	2,27	2,45	2,52	2,75	2,87

TABLA B.10

**Valores de reactividad en CO₂ de los carbones activos
conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en etanol)**

Carbón	Cr (%)	R _T (mg/mg.h)				
		773K	803K	823K	853K	873K
HA1	2,74	0,12	0,23	0,36	0,64	0,93
HA2	2,38	0,13	0,25	0,38	0,66	0,94
HA3	3,16	0,15	0,28	0,42	0,73	1,04
HA4	2,00	0,69	0,92	1,17	1,36	1,51
HA5	2,64	1,49	1,61	1,68	1,81	1,89
HA6	2,74	2,27	2,32	2,35	2,39	2,42
HA7	2,50	2,51	2,64	2,72	2,85	2,94
Norit	2,29	2,55	2,59	2,61	2,65	2,67

TABLA B.11

**Valores de reactividad en CO₂ de los carbones minerales
conteniendo Cr (nitrato de cromo disuelto en etanol)**

Carbón	Cr (%)	R _T (mg/mg.h)				
		773K	803K	823K	853K	873K
D5DP	0,03	0,08	0,15	0,27	0,39	
A1DP	0,03	0,08	0,15	0,29	0,43	
C16DP	0,09	0,17	0,27	0,48	0,66	
B2DP	0,09	0,22	0,35	0,68	0,86	
C12DP	0,07	0,15	0,27	0,53	0,83	
ADP	0,26	0,52	0,78	1,38	1,46	
KDP	0,31	0,58	0,85	1,45	1,77	
HDP	0,94	1,52	1,96	2,27	2,36	

TABLA B.12

**Valores de reactividad en aire de los carbones activos
conteniendo Cr (cromato amónico disuelto en agua)**

Carbón	Cr (%)	R _T 733K (mg/mg.h)
HA1	2,59	1,73
HA2	2,72	7,69
HA3	2,50	8,64
HA4	2,72	9,31
HA5	2,79	11,50
HA6	2,87	12,08
HA7	2,31	13,19
Norit	2,71	13,09

TABLA B.13

Valores de reactividad en CO_2 de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados conteniendo Cr (cromato amónico disuelto en agua)

Carbón	Cr (%)	R_T 773K (mg/mg.h)
D5DP	1,63	0,03
A1DP	2,82	0,03
C16DP	2,51	0,06
B2DP	2,44	0,04
C12DP	2,31	0,02
ADP	2,12	0,19
KDP	2,14	0,08
HDP	1,83	0,20

TABLA B.14

Valores de reactividad en CO_2 de los carbones activos conteniendo Mo

Carbón	Mo (%)	R_T (mg/mg.h)				
		773K	803K	823K	853K	873K
HA1	2,20	1,12	1,70	2,18	2,44	2,60
HA2	2,97	1,33	1,89	2,34	2,59	2,74
HA3	2,83	1,56	2,03	2,38	2,62	2,77
HA4	2,90	1,68	2,20	2,56	2,77	2,83
HA5	2,99	1,82	2,47	2,88	3,00	3,01
HA6	2,77	2,01	2,58	2,96	2,99	3,06
Norit	2,70	1,63	2,47	3,12	3,45	3,66

TABLA B.15

Valores de reactividad en CO₂ de los carbones minerales desmineralizados y pirolizados conteniendo Mo

Carbón	Mo (%)	R _T (mg/mg.h)				
		773K	803K	823K	853K	873K
D5DP	2,10	0,29	0,56	0,86	1,39	1,56
A1DP	2,24	0,30	0,40	0,70	1,00	1,17
C16DP	2,83	0,57	0,91	1,17	1,60	1,70
B2DP	2,35	0,45	0,75	1,04	1,51	1,63
Q12DP	1,03	0,25	0,39	0,56	0,95	1,18
ADP	3,16	1,47	1,99	2,41	2,48	2,57
KDP	3,03	1,64	2,64	2,72	2,80	2,90
HDP	3,57	2,10	2,83	2,92	3,00	3,11

1977

reproducido por el autor con autorización de la editorial
de los derechos reservados

1977

1977

1977	1977	1977	1977	1977	1977
1977	1977	1977	1977	1977	1977
1977	1977	1977	1977	1977	1977
1977	1977	1977	1977	1977	1977
1977	1977	1977	1977	1977	1977
1977	1977	1977	1977	1977	1977
1977	1977	1977	1977	1977	1977

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de la fecha, constituido por:

- D. Antonia Emilia Rodríguez
- D. Juan José Rodríguez Jiménez
- D. Angel Lineros Solano
- D. Antonia José López Peinado
- D. Inmaculada Fernández Morales

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don Francisco Carrasco Mann se acordó por Unanimidad otorgar la calificación de 7pto cum laude y para que conste, se extiende firmada por los componentes del Tribunal, la presente diligencia.

Granada, a 25 de Noviembre de 1922.

El Secretario,

I. Fernández

El Presidente,

A. García Rodríguez
El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

Juan J. Rodríguez Jiménez

Angel Lineros

Antonia López Peinado