

Efecto de la oxidación de un carbón bituminoso sobre la reactividad y el desarrollo de área superficial en la activación

Nayibe Guerrero*, Diana López**, Pilar García***

*Escuela de Materiales, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia A.A.3840, Medellín. nnguerre@unalmed.edu.co

**Instituto de Química, Universidad de Antioquia. A.A.1226, Medellín

***Escuela de Química, Universidad Nacional de Colombia. A.A.3840, Medellín

RESUMEN

El efecto de la oxidación sobre la activación con vapor de H₂O y CO₂ de un carbón bituminoso colombiano se estudió por medio de modelos cinéticos existentes y de mediciones del área superficial.

En los experimentos isotérmicos con vapor

de H₂O, el mejor ajuste se encontró con el modelo volumétrico, según el cual la energía de activación E_a y el factor de frecuencia A^* para las muestras de carbón fresco y oxidado fueron, respectivamente: $E=189.9$ kJ/mol, $A^*=45982$ s⁻¹ y $E_{ox}=198.6$ kJ/mol, $A^*_{ox}=113778$ s⁻¹. Con base en estos valores el estudio mostró que la oxidación tiene poco efecto sobre la reactividad del carbón en vapor de H₂O, pero tiene un efecto considerable sobre el desarrollo de área superficial en la activación. Igual efecto se observó para la activación con CO₂.

ABSTRACT

Through existing kinetic models and surface area measurements, the oxidation effect upon activation with steam and CO₂ from a bituminous Colombian coal was studied. The best correlation was found with volumetric model for isothermal experiments carried out with steam, the activation energy E_a and the frequency factor A^* for raw and oxidized coal samples given for this model were $E=189.9$ kJ/mol, $A^*=49021$ s⁻¹ and $E_{ox}=198.6$ kJ/mol, $A^*_{ox}=120571$ s⁻¹ respectively. These values suggest that oxidation has a little effect upon coal reactivity with steam, but it has a considerable effect on surface area development during activation. Similar effect was found with CO₂ activation.

NOMENCLATURA

A	Área [m ² /g]
A *	Factor de frecuencia. [s ⁻¹]
C	Carbón no oxidado
C _{ox}	Carbón oxidado
E	Energía de activación [kJ/mol]
k	Constante de velocidad [s ⁻¹]
t	Tiempo (s)
x	Conversión
T	Temperatura [°C ó K]

1. INTRODUCCIÓN

Los carbones del rango bituminoso experimentan una fase plástica en la etapa de carbonización que puede promover la aglomeración y la coquización. El comportamiento plástico limita el desarrollo de la estructura porosa y dificulta la entrada de gases en la activación [1].

En diferentes investigaciones se ha encontrado que la oxidación del carbón antes de la carbonización permite reducir o eliminar las propiedades plásticas y obtener un carbonizado con un desarrollo apropiado de la estructura porosa. Adicionalmente, en la activación de un carbón preoxidado se puede lograr un aumento significativo en el área superficial con respecto al mismo proceso sobre un carbón sin oxidar. [2] [3].

La oxidación trae consigo cambios importantes en las propiedades físicas y químicas del carbón. Físicamente se consigue eliminar la plasticidad y se favorece el desarrollo de una textura porosa y químicamente se aumentan los grupos oxigenados con una disminución de los grupos alifáticos que son las estructuras más vulnerables en la oxidación [2, 4-6].

En cuanto al efecto de la oxidación sobre la reactividad en la activación se ha encontrado que en general hay un aumento en las velocidades de gasificación de las partículas con la oxidación, aunque otros autores plantean que en algunos casos la oxidación puede inhibir la reactividad del carbón [1, 7].

Diferentes estudios también coinciden en que la oxidación modifica la estructura porosa del carbón e incide en la activación porque permite desarrollar mayor área superficial y mayor volumen de poros. Este aumento se hace mayor al incrementar el grado de preoxidación del carbón (Chan M, 1999 #51; Patrick, 1995 #34; Pajares J, 2001 #10).

En este trabajo se estudia el efecto de la oxidación de un carbón aglomerante sobre la reactividad y el desarrollo de área superficial durante la activación con vapor de H₂O y CO₂. Para lograr este objetivo se hace uso de modelos cinéticos de reacción y de mediciones del área superficial.

2. METODOLOGÍA

El carbón objeto de estudio proviene de la mina La Jagua (Cesar) y ha sido clasificado como carbón bituminoso alto en volátiles C (Tabla 1). Este carbón fue seleccionado para la presente investigación porque en estudios previos se ha demostrado que desarrolla altas áreas superficiales en la activación cuando se oxida previamente [11-13].

▪ Preparación de las muestras

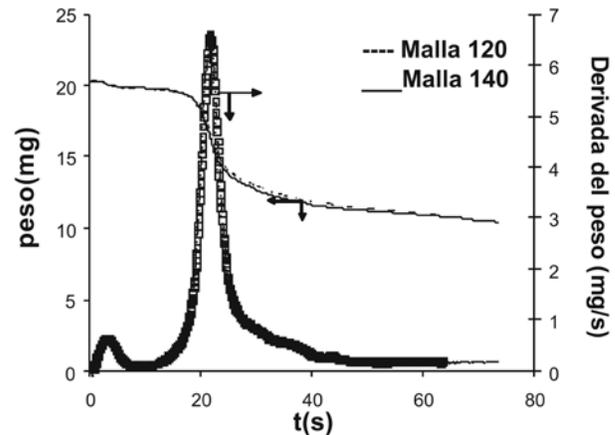
La muestra de carbón obtenida por muestreo de canal, se llevó a un tamaño promedio de partícula de 2.5 μ g. Posteriormente fue molida y tamizada para separar en tamaños de malla 100, 120, 140 y 170. Para descartar efectos difusionales y garantizar control químico en el estudio cinético, se hicieron análisis termogravimétricos en atmósfera de CO₂ sobre el retenido de la malla 120 (0.125-0.149mm) y 140 (0.105-0.125mm). En la Figura 1 puede observarse la superposición de los perfiles lo que indica que a partir de la malla 120, la conversión del carbón de La Jagua es independiente del tamaño de partícula.

▪ Oxidación

De acuerdo con un trabajo experimental previo de oxidación, con aire en un horno de convección libre,

utilizando de 3 a 6 g de muestra en cajas de petri, se pudo determinar que el máximo nivel de oxidación se obtenía a las 18 h a una temperatura de 200 °C. El mayor grado de oxidación se estableció con base en análisis elemental y de FTIR, los cuales no se presentan en este trabajo.

Figura 1. Efecto del tamaño de partícula en la reactividad



▪ Caracterización de las muestras

Sobre la muestra de carbón con tamaño de partícula entre 0.125 y 0.149 mm (malla 120) [7], [2] se realizaron los análisis correspondientes a la caracterización, como sigue:

Tabla 1. Propiedades del carbón de La Jagua

Muestra de carbón	C	C _{ox}
Análisis próximo_{slc}* (%p/p)		
Materia volátil	43.80	39.78
Carbono fijo	53.70	57.09
Cenizas _{secas}	2.44	3.16
Análisis elemental_{slc}		
C	82.47	75.25
H	5.83	3.73
N	1.28	1.52
O _{por diferencia}	9.28	18.41
S	1.13	1.08
Otras propiedades		
Índice de Hinchamiento	1.0	0
Área BET (m ² .g ⁻¹)	2.6	3.1
Área DR (m ² .g ⁻¹)	161.28	197.64
Área DA (m ² .g ⁻¹)	197.81	210.93

*slc: Seco, libre de cenizas

El análisis próximo se realizó en un analizador termogravimétrico TGA 2950 de TA-Instrumentes homolo-

gando el método ASTM. El análisis elemental se realizó bajo la norma ASTM D5373-02 en un analizador elemental CHN-600 marca LECO serial 500. El índice de hinchamiento se midió según la norma ASTM D720 y el área superficial se midió por adsorción de N_2 a 77 K y adsorción de CO_2 a 298 K en un equipo de Micromeritics ASAP 2010. Los resultados correspondientes se muestran en la Tabla 1.

▪ Activación

Se hicieron experimentos de activación isotérmicos con vapor de H_2O y CO_2 en un reactor horizontal de lecho fijo para muestras de carbón oxidado y no oxidado. El reactor consiste de un tubo de cuarzo de 90 cm de largo y 2.5 cm de diámetro, inmerso en un horno que posee tres controladores de temperatura adaptados a lo largo de este. Para la reacción se emplearon aproximadamente 1.5 g de muestra que se depositaban en una cápsula de cuarzo, la que a su vez se ubicaba en el centro del tubo. La activación de la muestra con vapor de H_2O se hizo a 800, 850 y 900 °C en tiempos de 1/6, 1, 2 y 3 horas. Para generar el vapor para la reacción, antes de entrar al reactor se hizo pasar gas N_2 a través de un burbujeador que contenía H_2O a 80 °C. La activación con CO_2 se hizo con gas puro a 900 °C en tiempos de 1/3, 1, 2 y 3 h. En cada caso, el flujo de gas se mantuvo en 100 ml/min y el gas de reacción se introdujo desde que se inició el calentamiento de la muestra de carbón.

Con CO_2 se realizaron también experimentos no isotérmicos en un analizador termogravimétrico TGA 2950 de TA instruments para el carbón oxidado y no oxidado, calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 900°C en el gas de reacción a velocidades de calentamiento de 10, 15, 20 y 25 K/min.

3. MODELOS DE REACCIÓN

Con el fin de determinar las constantes cinéticas que describen el proceso de activación, se utilizó el modelo volumétrico, el modelo volumétrico modificado y el modelo de núcleo decreciente. Estos modelos son adecuados cuando se trata de describir la reactividad en términos del tiempo y de la conversión [14] y son útiles cuando se considera control químico de la velocidad de reacción. A continuación se hace una breve descripción de estos y se presentan las ecuaciones correspondientes para cada uno de ellos.

▪ Modelo volumétrico

Este modelo se conoce comúnmente como modelo homogéneo y en él se asume que el gas reacciona con el carbonizado en todos los sitios posibles, tanto dentro como fuera de la superficie de la partícula [13-15].

$$x = 1 - \exp(-k) \quad \text{Ec.1}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad \text{Ec.2}$$

▪ Modelo volumétrico modificado

Este modelo fue propuesto por Kasaoka *et al* en 1985 [16] y es una modificación al modelo homogéneo, que incluye un nuevo parámetro, el poder del tiempo, denotado por b [16, 17].

$$x = 1 - \exp(-at^b) \quad \text{Ec.3}$$

$$k = \frac{dx}{dt} = a^{\frac{1}{b}} b (1-x) [-\ln(1-x)]^{(b-1)/b} \quad \text{Ec.4}$$

▪ Modelo de núcleo decreciente

Este modelo asume que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y las cenizas. De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que avanza la reacción [15, 18, 19]

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}} = \frac{t}{\tau} = K_s t \quad \text{Ec.5}$$

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados correspondientes a la conversión de las activaciones con vapor de H_2O y con CO_2 se muestran en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Como es de esperarse, la conversión aumenta con la temperatura y con el tiempo de reacción. En el caso de las activaciones con vapor de H_2O , se tienen mayores conversiones para la muestra oxidada C_{ox} (Figura 2b), que para la muestra no oxidada C (Figura 2a), lo cual implica que la oxidación del carbón favorece la activación del carbón con vapor H_2O .

La Figura 3 muestra que en las activaciones con CO_2 se presentan las mismas tendencias que con vapor de H_2O . Inicialmente la variación de la conversión con el tiempo es más lenta en la activación de la muestra no oxidada, pero luego se incrementa significativamente con el tiempo de reacción.

Figura 2. Conversión en la activación con vapor de H₂O. a. Carbón sin oxidar (C); b. Carbón oxidado (C_{ox})

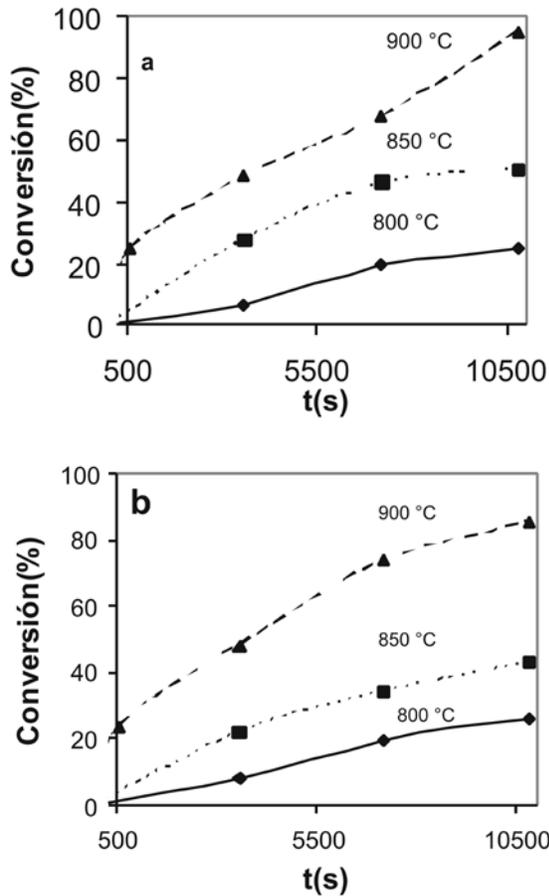
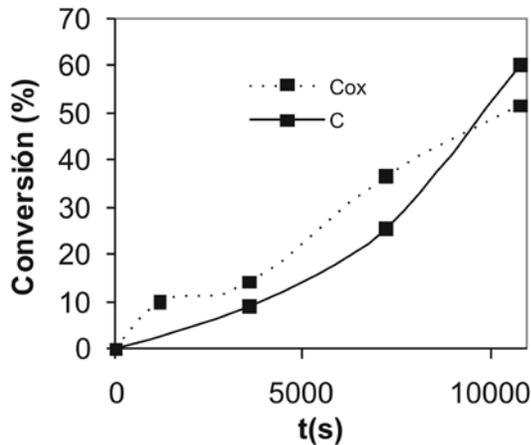
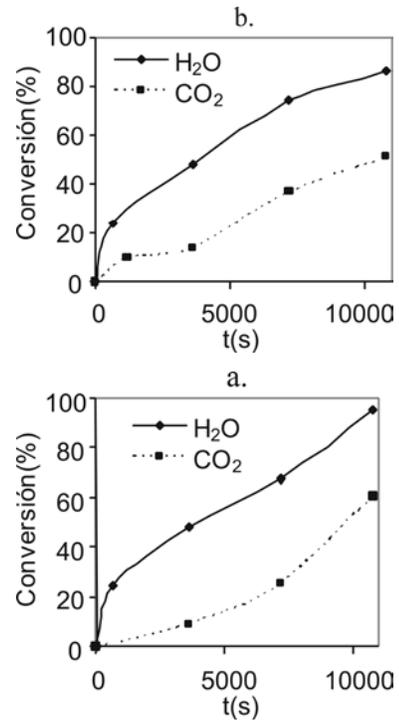


Figura 3. Conversión en la activación con CO₂



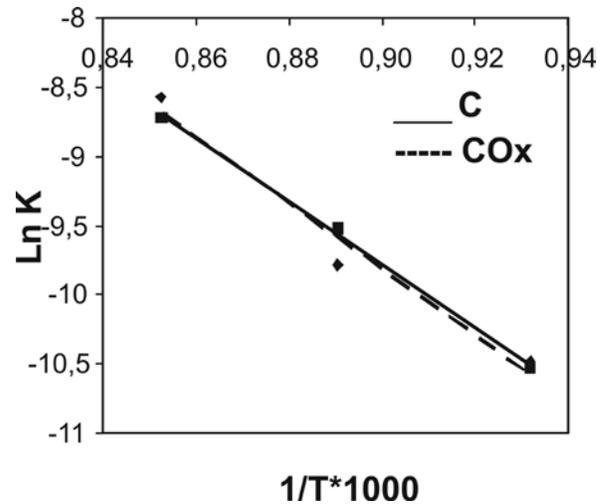
En la Figura 4 se compara la conversión de carbono por activación con vapor de H₂O y con CO₂ a 900 °C para la muestra sin oxidar (Figura 4a) y para la muestra oxidada (Figura 4b). En general, se observa que tanto para la muestra oxidada como para la muestra sin oxidar la activación con vapor de H₂O presenta mayor conversión que la activación con CO₂, lo cual muestra diferencias de reactividad con respecto al agente activante, tal como ha sido reportado en la literatura.

Figura 4. Conversión con vapor de H₂O y con CO₂, T=900 °C. a. C, b. Cox.



En la Figura 5 se presenta las gráficas de Arrhenius para el modelo volumétrico de reacción en la activación con vapor de H₂O. Puede apreciarse, la gran similitud entre la cinética del carbón original y el carbón oxidado.

Figura 5. Gráfica de Arrhenius para el modelo volumétrico de reacción en la activación con vapor de H₂O.



En la Tabla 3 se resumen los resultados de la correlación obtenida para todos los modelos aplicados. De los modelos utilizados tanto el modelo volumétrico como el de núcleo decreciente exhiben una buena correlación de los datos experimentales, pero el mejor ajuste se presenta con el modelo volumétrico para describir la activación del carbón de La Jagua.

El uso de este modelo resulta más adecuado puesto que para las muestras del carbón estudiado, fue mucho mayor el área superficial interna (correspondiente a las medidas de porosidad) que el área superficial externa de las partículas. De esta manera puede decirse que las reacciones ocurrieron en la superficie interna de los poros o a través de todo el volumen de la partícula.

Además de esto la velocidad global de activación es independiente del tamaño de partícula como se pudo observar en la Figura 1.

Para efectos de comparación entre las muestras, se calcula el valor correspondiente de k obtenido a partir del modelo volumétrico que se consigna en la Tabla 3 como $k_{volumétrico}$. Los valores de E_a y las constantes de velocidad k , indican que la reactividad de la muestra sin oxidar es semejante a la de la muestra oxidada, sin embargo el factor pre-exponencial A^* sugiere que el número de sitios reactivos puede ser mayor en la muestra oxidada, lo que podría asociarse con los grupos oxigenados generados durante la oxidación.

Tabla 3. Parámetros cinéticos en la activación con vapor de H₂O

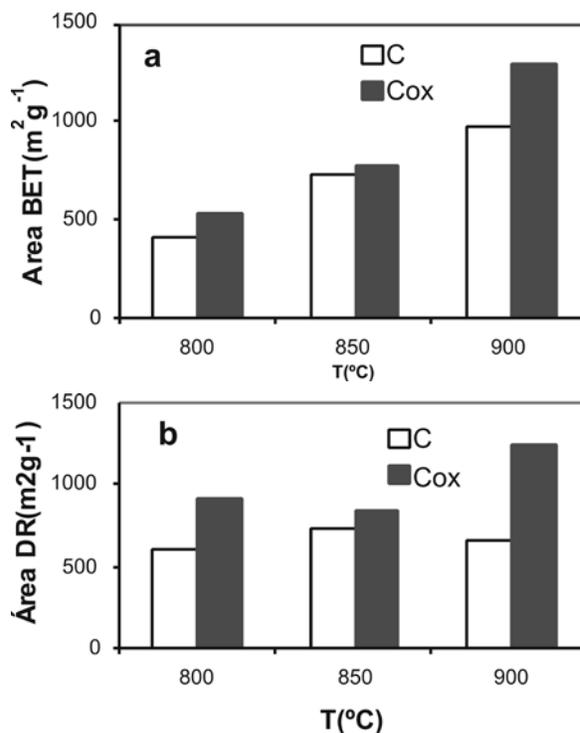
Muestra	C		C _{ox}	
	E	A*	E _{ox}	A* _{ox}
Volumétrico	190	45982	198	113778
R ² (ajuste)		0.9981		0.9665
k _{volumétrico} (850 °C)		6.68x10 ⁻⁵		7.05x10 ⁻⁵
Volumétrico Modificado	161	2542	185	28739
R ²		0.9421		0.8347
Núcleo Decreciente	177	3565	183	6451
R ²		0.9979		0.9695

Para los experimentos no isotérmicos con CO₂, las conversiones resultaron muy bajas para todas las velocidades de calentamiento, lo que corrobora la baja reactividad del carbón de La Jagua con CO₂ para temperaturas hasta de 900 °C. A partir de los experimentos isotérmicos se encontró una mayor reactividad de las muestras oxidadas.

La Figura 6 presenta la variación del área con la temperatura de reacción para una hora de activación con vapor de H₂O. En general se puede decir que la mesoporosidad (Figura 6a) aumenta con la temperatura de reacción y el efecto tiende a ser mayor en la muestra oxidada. Aparentemente el vapor de H₂O estaría desarrollando mesoporosidad tanto en la muestra no oxidada como en la muestra oxidada. Con respecto al desarrollo de microporosidad (Figura 6b), se puede

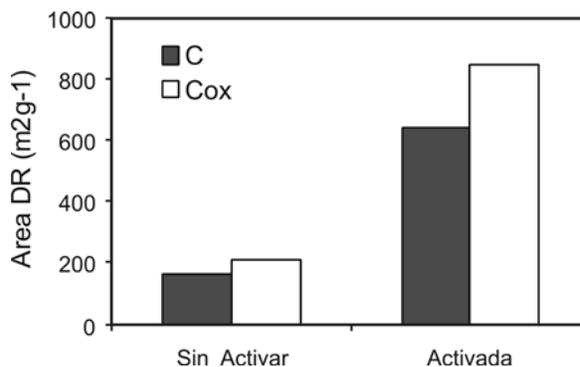
observar que al aumentar la temperatura de reacción el vapor de H₂O tiene poco efecto en la muestra no oxidada, mientras que en la muestra oxidada tiene un efecto diferenciado en el desarrollo de microporosidad para la mayor temperatura de reacción.

Figura 6. Efecto de la oxidación sobre el área superficial en las activaciones con vapor de H₂O para t=1h. a. Área BET, b. Área DR



La oxidación también aumenta el área superficial cuando se activa con CO₂ como se ve en la Figura 7. La activación con CO₂ promueve principalmente el desarrollo de la microporosidad, al comparar los valores medidos en N₂ y en CO₂ para las activaciones con CO₂.

Figura 7. Efecto de la oxidación sobre el área superficial en las activaciones con CO₂ para t=1h.



En la tabla 4 se muestran algunas mediciones adicionales del área superficial y solo se reporta información para el carbón oxidado, ya que el precursor siguió el mismo comportamiento.

Según estas mediciones, encontró que para conversiones por debajo del 20% para el carbón precursor y el oxidado, son mayores las áreas medidas en CO₂ que las áreas medidas en N₂, tanto para los carbonizados obtenidos en las activaciones con vapor de H₂O como para los obtenidos en las activaciones con CO₂. Esta información sugiere que para bajas conversiones y ambos tipos de muestra, se desarrolla un carbonizado principalmente con carácter microporoso independientemente del agente activante utilizado. También se encontró que para conversiones por encima del 40% se logra obtener altas áreas superficiales, cercanas y superiores a 1000 m²g⁻¹ y en los casos en los que se midió fueron mayores los valores medidos en N₂ que en CO₂, lo que indica que para conversiones superiores al 40% se desarrolla principalmente la mesoporosidad.

Tabla 4. Mediciones de área superficial para el carbón oxidado.

Agente Activante	T (°C)/ t (s)	Conversión (%)	Área superficial(m ² g ⁻¹)	
			N ₂ (BET)	CO ₂ (DR)
H ₂ O	800-1	7,82	523,8	921,9
	850-1	22,02	767,0	844,2
	900-1	48,36	1297,4	1242,4
	900-3	85,82	1870,6	-----
CO ₂	900-1	14,17	632,9	847,8
	900-3	51,38	1853,5	-----

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Es importante anotar que este trabajo es una primera aproximación a lo que se proyecta en un trabajo futuro para completar la información con conversiones intermedias a las aquí obtenidas. Sin embargo, cabe resaltar que los valores de E_a encontrados están en el rango de los que han sido reportados en la vasta literatura en el tema.
- La cinética en la activación con vapor de H₂O es escasamente modificada con la oxidación.
- El carbón de La Jagua es un carbón microporoso, que al ser activado con vapor de H₂O ó con CO₂, desarrolla todos los tipos de porosidad dependiendo de las condiciones de activación.
- En general, se observa que la reactividad en la activación es mayor con vapor de H₂O que con CO₂, teniendo en cuenta que para las mismas condiciones de reacción se tienen mayores conversiones con vapor de H₂O que con CO₂.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Teng H, H.A., y Hsu Y., *Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation: Influence of coal oxidation*. Carbon. 1997. Vol 35 (N° 2): p. 275-283.
- [2]. Bansal R, P.J.C.T., Mahamud M, Fuertes A, Parra J, Pajares J, *Preparation of active carbons from coal Part I. Oxidation of coal*. Fuel processing technology, 1996. 47: p. 119-138.
- [3]. Bansal R, P.J., Parra J, Pis J, De Sousa J., *Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons*. Carbon . 1996. 34.: p. 783-787.
- [4]. Küçükbayrak S, Y.S., *Influence of oxidation in aqueous medium on the structure and properties of lignites*. Fuel, 2000. 79: p. 777-783.
- [5]. Pietrzak R, W.H., *Low temperature oxidation of coals of different rank and different sulphur content*. Fuel, 2003. 82: p. 705-713.
- [6]. Saldarriaga Ospina, L.F., *Evolución de compuestos de bajo peso molecular en pirolisis de carbones colombianos, efecto de la materia mineral y la oxidación*. 1995.
- [7]. Alvarez T, F.A., Pis J y Ehrburger., *Influence of coal oxidation upon char gasification reactivity*. Fuel, 1994. 74: p. 729-735.
- [8]. Chan M, J.J., Pourkashanian M, y Williams, A, *The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure*. Fuel, 1999. 78: p. 1539-1552.
- [9]. Patrick, J.W., *Porosity in carbons*, in *Porosity in carbons*. Carbon research group, Department of Chemical engineering, University of Technology, University of Technology, Loughborough, Leicestershire.1995.
- [10]. Pajares J, P., J Ruiz B., y Pis J., *Study of porous development in pyrolysis obtained from a low-volatile coal*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis., 2001. 58-59.: p. 873-886.
- [11]. Alzate C y Lopera. N., *Activación de carbones colombianos previamente oxidados*. 2000. Universidad Nacional de Colombia.
- [12]. Aristizábal I y Restrepo I., *Susceptibilidad de algunos carbones colombianos a la oxidación inducida*. 1998.
- [13]. Arenas, E., *Evolución del área superficial durante la gasificación de carbonizados*. 2002.
- [14]. Molina A y Mondragón .F., *Reactivity of coal gasification with steam and CO₂*. Fuel, 1998. 77: p. 1831-1839.

- [15]. Levenspiel, O., *Ingeniería de las reacciones químicas*, Reverté, Editor. 1978. p. 729-735.
- [16]. Kasaoka S, Sakata.Y., y Tong C., *Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam*. International chemical engineering., 1985. 25(1).
- [17]. Bonelli P, O.J., Cassanello M, y Cukierman A., *CO₂ gasification of Argentinean coal chars: II. A kinetic characterization*. Fuel processing technology, 2001. 74:
- [18]. Agnew J, Y.D., y Zhang D, *Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies*. Fuel., 1998. 77(11): p. 1209-1219.
- [19]. Everson R, Neomagus.H., A Kasaini H, y Njapha D. *Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam*. Fuel, 2006. 85: p. 1076-1082.