

## REACTIVIDAD DEL CARBÓN DE VENECIA EN LA COMBUSTIÓN A ALTA PRESIÓN

**Francisco Jiménez, Fanor Mondragón & Diana López**  
*Instituto de Química, Universidad de Antioquia.*  
*diana\_lopez@yahoo.com*

*Recibido para evaluación: 10 de Septiembre de 2007*

*Aceptación: 6 de Noviembre de 2007*

*Entrega de versión final: 16 de Noviembre de 2007*

### **Resumen**

Las tecnologías modernas de conversión térmica de carbón usan presiones altas, por esto es necesario conocer la cinética química de la combustión de carbón a las condiciones de presión y temperatura en que operan tales sistemas. En este estudio se prepararon carbonizados de un carbón Venecia y se realizaron pruebas de reactividad con aire en un analizador termogravimétrico presurizado. Se empleó un esquema no isotérmico y la presión se varió de 1 a 10 atm. Los datos de reactividad obtenidos se correlacionaron con la aproximación Coats-Redfern, Doyle y el método isoconversional. Se obtuvo información de parámetros cinéticos, perfiles de conversión y se propuso un mecanismo para la combustión de la muestra evaluada.

*Palabras Clave:* Combustión, alta presión, temogravimetría no isotérmica

### **Abstract**

The current technologies of coal thermal conversion use high pressures, for this reason it is necessary to describe the chemical kinetics of coal combustion at the pressure and temperature process operation conditions. In this study combustion of a coal char was performed in a high pressure thermogravimetric analyzer. A non-isothermal methodology in the range of pressure of 1 to 10 atm was employed. The reactivity data were correlated using the Coats-Redfern and Doyle approximations and with the isoconversional method. Information of kinetics parameters and conversion profiles were obtained and a mechanism model was proposed.

*Keywords:* Combustion, high pressure, non-isothermal thermogravimetric

## 1 INTRODUCCIÓN

La cinética del proceso de combustión de materiales carbonosos toma relevancia ante el desarrollo y optimización de aplicaciones para la generación de energía. Actualmente, el desarrollo de los procesos de gasificación y su potencial aplicación en la generación de electricidad por medio de integración a ciclos de potencia ha creado un interés particular en la determinación de la reactividad intrínseca de carbonizados. Sin embargo, las tecnologías para la conversión de energía requiere la determinación de parámetros cinéticos en condiciones de presurización (Sima-Ella et al., 2005).

El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona cambios de peso del carbonizado como función del tiempo y de la temperatura mientras la muestra se somete a un programa de calentamiento controlado. Convencionalmente se emplean pruebas isotérmicas y no isotérmicas. La selección del modo de calentamiento para la descripción cinética favorece al esquema no isotérmico. En teoría, el cálculo de la energía de activación y del factor de frecuencia se puede realizar con la información obtenida en un solo experimento a una velocidad de calentamiento determinada. En contraste, el esquema isotérmico no es muy atractivo dado la cantidad de experimentos que se requieren (Kizgut and Yimaz, 2004).

Entre las metodologías no isotérmicas se han desarrollado dos clasificaciones. En primera instancia se tienen las basadas en ajustes a modelos de reacción, las cuales buscan identificar el modelo cinético que gobierna la transformación térmica. Por otra parte están los métodos basados en el principio isoconversional, que permiten calcular la energía de activación con pruebas a varias velocidades de calentamiento en un esquema de cálculo que no impone conocer el modelo matemático del mecanismo de reacción. Las descripciones cinéticas no dependientes de modelos de reacción son suficientemente flexibles para permitir cambios en el mecanismo durante el curso de la reacción. Adicionalmente el uso de varias velocidades de calentamiento permite reducir las limitaciones de transferencia de calor (Lopez-Fonseca et al., 2005).

## 2 Experimentación

### 2.1 preparación del carbonizado

Se empleó como precursor del carbonizado un carbón Venecia de bajo contenido de cenizas y sin propiedades de ablandamiento e hinchamiento. La pirólisis se realizó a presión atmosférica a 900 °C en un horno horizontal bajo flujo de N<sub>2</sub> con tamaños de partícula del carbón entre 75 y 250 mm. El análisis próximo del carbón fresco se puede observar en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis próximo del carbón Venecia.

Parámetro	(%)
Humedad	6.7
Materia volátil	44.4
Carbono fijo	45.3
Ceniza	3.6
Índice de hinchamiento	0.0
Valor Calorífico (Cal/g)	6072

### 2.2 Análisis termogravimétrico

Las pruebas de combustión no isotérmicas se llevaron a cabo en una balanza termogravimétrica de alta presión CAHN TG-2151, se realizaron pruebas de combustión en aire sintético (20% de O<sub>2</sub>) empleando 30 mg de muestra en un portamuestra de cuarzo. Para los análisis no isotérmicos las velocidades de calentamiento fueron 5, 7.5, 10 y 15 °C/min con un flujo del gas de reacción de 100 cc/min. La presión total del sistema se varió de 1 a 10 atm y la presión parcial de oxígeno se mantuvo constante.

### 2.3 Ecuaciones básicas del análisis no isotérmico

La combustión de carbón en aire es una reacción para la cual la expresión cinética se puede expresar por la siguiente ecuación diferencial.

$$\frac{d\sigma}{dt} = k(T) f(\sigma) \quad (1)$$

Donde  $\sigma$  es la conversión másica fraccional normalizada y  $t$  es el tiempo. La forma de la función  $f(\sigma)$  depende del modelo de reacción que controla el proceso global y  $k(T)$  representa la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (1) e integrando la expresión resultante se tiene la ecuación (3):

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) dT = \frac{AEa}{R\beta} \int_0^x \frac{\exp(x)}{x^2} \\ &= \frac{AEa}{R\beta} p(x) \end{aligned} \quad (3)$$

Donde  $g(a)$  es la forma integral del modelo de reacción. La función  $p(x)$  es la integral de temperatura.  $\beta$  es la velocidad de calentamiento ( $dT/dt$ ) y  $x$  la variable de integración ( $Ea/RT$ ).

La ecuación (3) no tiene solución analítica. Las aproximaciones a  $p(x)$  más empleadas han sido las debidas a Coats-Redfern y Doyle. La primera consiste en retener los primeros términos de una expansión asintótica de  $p(x)$  y la segunda se basa en una relación lineal observada entre el  $\ln(p(x))$  y  $x$ .

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta Ea} - \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

$$\ln g(\alpha) = \ln\left(-\frac{AEa}{\beta R}\right) - 5.33 - 1.052\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (5)$$

Las ecuaciones (4) y (5) representan las leyes de velocidad basadas en las aproximaciones de Coats-Redfern y Doyle respectivamente. Estas ecuaciones permiten identificar el mecanismo del proceso al representar gráficamente el logaritmo natural de la forma integral de diferentes funciones de conversión

en función del inverso de la temperatura. La correlación con el mejor coeficiente de regresión proporciona el modelo de reacción. En este esquema solo se requiere de un experimento a una velocidad de calentamiento constante. Sin embargo, se ha encontrado que los parámetros cinéticos pueden variar significativamente con la velocidad de calentamiento, lo que introduce ambigüedades en valor de la energía de activación (Lopez-Fonseca et al., 2005).

Los métodos de ajuste basados en el principio isoconversional reducen las inconsistencias de emplear una sola velocidad de calentamiento. En su utilización, las ecuaciones (4) y (5) se expresan en función de la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) y de la temperatura con lo que se hace innecesario especular en cuanto a la función de conversión  $g(a)$ .

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Identificación del modelo de reacción

La Figura 1 muestra los perfiles de conversión del carbonizado Venecia a diferentes velocidades de calentamiento para 1, 5 y 10 atm. La tabla 2 muestra los valores de las temperaturas a la máxima velocidad de pérdida de peso ( $T_p$ ). Se observa un incremento en los valores de  $T_p$  con la velocidad de calentamiento, a valores fijos de presión, relacionado con el efecto de la variación de temperatura en los fenómenos de transporte durante la descomposición térmica.

La identificación del modelo de reacción parte de evaluar diferentes funciones de conversión en las ecuaciones (4) y (5), para este propósito la Tabla 3 muestra los modelos más comunes y ampliamente empleados para mecanismos de reacción de sistemas sólido-gas (4).

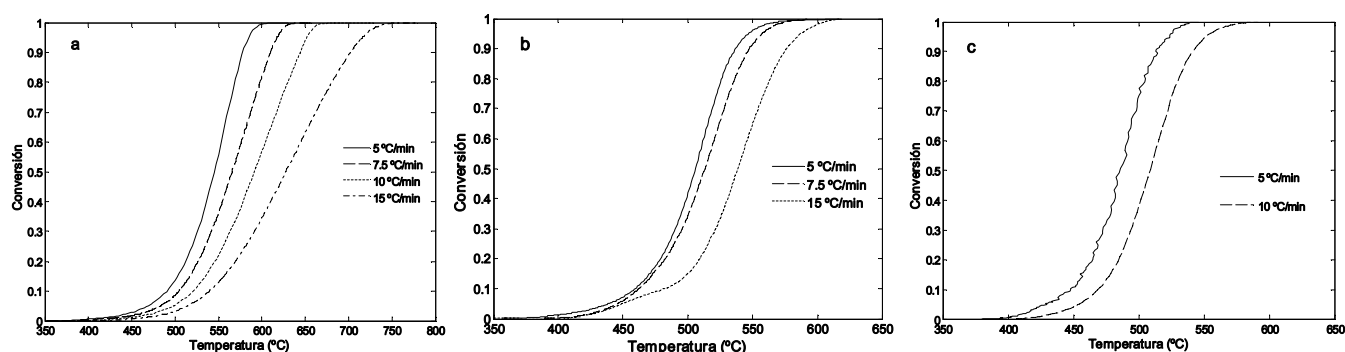


Figura 1. Perfiles de conversión para la combustión del carbonizado Venecia a diferentes velocidades de calentamiento y a diferentes presiones: a: 1.0 atm; b: 5 atm y c: 10 atm.

**Tabla 2.** Temperaturas de descomposición máxima

°C/min	1 atm	5 atm	10 atm
5	561.7 (1.162)	512.3 (2.166)	491.6 (2.287)
7.5	583.5 (1.846)	522.0 (2.695)	
10	612.5 (2.031)		515.8 (3.538)
15	637.9 (2.271)	543.4 (5.017)	

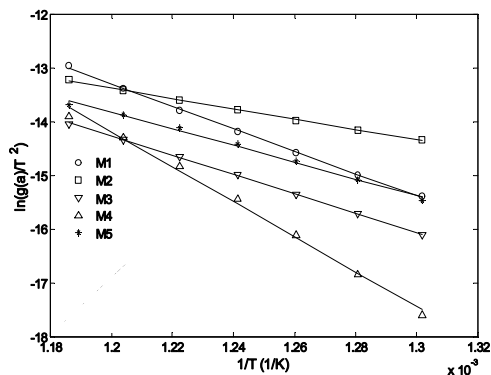
Temperatura en °C, los valores en paréntesis son las velocidades máximas de descomposición en mg/min

Los modelos de reacción de la Tabla (3) (Vlaev et al., 2003) se evaluaron en las ecuaciones de ajuste para las aproximaciones de Coats-Redfern y Doyle. La Figura 2 muestra la gráfica para el caso de la velocidad de calentamiento de 5 °C/min y la ecuación (4), a este valor de b tanto la ecuación (4) como la ecuación (5) condujeron al modelo M3 como el que describe el mecanismo del proceso de conversión para la combustión del carbonizado evaluado.

**Tabla 3.** Expresiones algebraicas de los mecanismos de reacción mas comunes en reacciones sólido-gas

Mecanismo	Símbolo	f(α)	g(α)
Reacción química, 1° orden	M1	1 - α	-ln(1 - α)
Nucleación aleatoria,	M2	2(1 - α) [-ln(1 - α)] <sup>0.5</sup>	[-ln(1 - α)] <sup>0.5</sup>
Reacción de superficie	M3	2(1 - α) <sup>0.5</sup>	1 - (1 - α) <sup>0.5</sup>
Control difusional, uno	M4	1/2α	α <sup>2</sup>
Control difusional, dos	M5	[-ln(1 - α)] <sup>-1</sup> [α + (1 - α)]	ln(1 - α)

El criterio de selección se basó en el parámetro estadístico R2, los mejores valores fueron 0.9995 y 0.9996 para la aproximación de Coats-Redfern y Doyle respectivamente. El modelo M3 representa un proceso en el cual la velocidad de reacción global está limitada por la reacción de superficie entre las fases sólida y gaseosa.



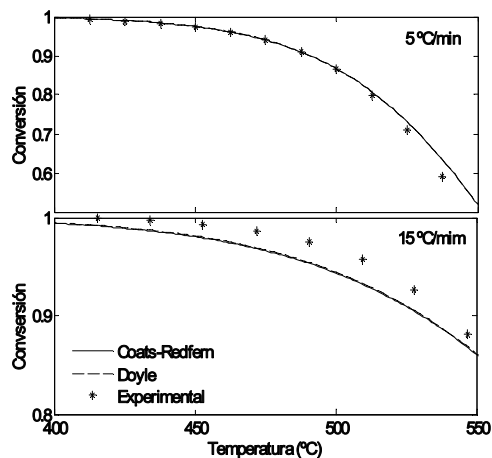
**Figura 2.** Ajuste de los modelos de reacción con la ecuación (4)

La tabla 4 contiene los parámetros cinéticos a 1 atm. Los valores de Ea y A para cada aproximación son similares a una velocidad de calentamiento dada. Igualmente ambos parámetros tienden a disminuir con la velocidad de calentamiento.

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos para el carbonizado Venecia a 1 atm usando la aproximación de Coats-Redfern y Doyle

β (°C/min)	Coats-Redfern		Doyle	
	Ea (kcal/mol)	Ln (A)	Ea (kcal/mol)	Ln(A)
5	35.17	18.4	36.48	19.5
7.5	29.78	14.8	31.44	16.2
10	25.94	12.1	27.90	13.9
15	20.85	8.70	23.18	11.0

Como se observa en la Figura 3, experimentos basados en una sola velocidad de calentamiento afectan la forma de la curva de temperatura vs conversión y por lo tanto los valores de los parámetros cinéticos. En este caso a 550 °C, cerca del 50 % del carbonizado ha reaccionado cuando se emplea 5 °C/min mientras que solo un 12 % del material inicial reacciona cuando la velocidad de calentamiento es de 15 °C/min. Para tratar de resolver esto, se emplea una variable estadística, la raíz cuadrada del error medio (RMS), para determinar la velocidad de calentamiento que proporciona los valores óptimos de Ea y A.



**Figura 3.** Comparación de los datos experimentales con las curvas calculadas a partir de la aproximación de Coats-Redfern y Doyle para 5 y 15 °C/min.

Los valores calculados del RMS para ambas aproximaciones no mostraron diferencias significativas. Sin embargo, con respecto a las velocidades de calentamiento, se observó un mínimo entre 5 y 7.5 °C/min (0.9664 y 0.9662 respectivamente). Dado que las velocidades de calentamiento bajas favorecen la

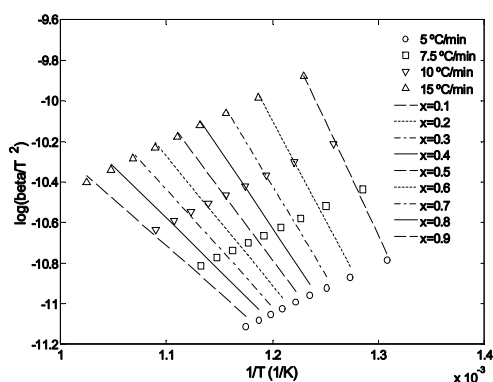
transferencia de calor entre las partículas, se asume que 5 °C/min es una velocidad de calentamiento apropiada junto con la aproximación de Coats-Redfern para estimar los parámetros cinéticos de la combustión del carbonizado Venecia:  $E_a = 35.17$  kcal/mol y  $\ln(A)=18.4$ . De igual forma se obtuvieron los parámetros cinéticos para la combustión a 5 y 10 atm (ver Tabla 5). Ambos parámetros aumentaron con la presión, mostrando una tendencia a la disminución en la reactividad, consistente con resultados isotérmicos previos.

**Tabla 5.** Parámetros cinéticos a 5 °C/min, aproximación de Coats-Redfern.

	1 atm	5 atm	10 atm
$E_a$ (kcal/mol)	35.17	38.05	43.59
$\ln(A)$	18.36	21.47	25.95

### 3.1 Método isoconversional

Las líneas de la Figura 4 permiten determinar el perfil de la energía de activación vs la conversión. Las variaciones de  $E_a$  con  $\alpha$ , se pueden observar en la Tabla 6. Los valores de Energía de activación disminuyen con la conversión en un rango de valores amplio lo que presume un proceso en varios pasos. Sin embargo, el valor promedio de  $E_a$  es 36.7 kcal/mol, el cual es comparable con 35.2 kcal/mol obtenido por el esquema dependiente del modelo para 1 atm.



**Figura 4.** Líneas isoconversionales para la combustión de carbonizado Venecia a 1 atm.

Para los demás valores de presión se encuentra 32.9 y 29.4 kcal/mol para 5 y 10 atm respectivamente. Estos datos no son consistentes con lo mostrado en la tabla 5, los ajustes se dificultan por las pocas velocidades de calentamiento evaluadas y por las fluctuaciones en los termogramas debido a la presurización.

**Tabla 6.** Perfil de energía de activación según el método isoconversional a 1 atm

Conversión	$E_a$ (kcal/mol)
0.1	55.3
0.2	48.8
0.3	43.3
0.4	38.8
0.5	35.0
0.6	31.6
0.7	28.5
0.8	25.6
0.9	23.0

## CONCLUSIONES

Se evaluaron diferentes esquemas para la obtención de parámetros cinéticos de la combustión en aire de un carbonizado Venecia. Tanto la aproximación de Coats-Redfern como la de Doyle ajustaron bien los datos experimentales, permitiendo definir un modelo de reacción en el cual la reacción de superficie limita el proceso global (tabla 3, M3). Para las combustiones realizadas a 1 atm se obtuvo una energía de activación de 35.17 kcal/mol, la cual fue consistente con lo obtenido con el método isoconversional. Los resultados a presiones superiores a la atmosférica son inconsistentes entre ambas metodologías, lo cual se atribuye principalmente a condiciones de operación y ruido en el termograma inherente al uso de condiciones de presurización. La pertinencia de estas metodologías para correlacionar pruebas presurizadas, continúa siendo objeto de investigación.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS e ISAGEN la financiación del proyecto 1118-06-17573. F.J. agradece a COLCIENCIAS e ISAGEN por la financiación del convenio de pasantía 8790-028-06.

## REFERENCIAS

- [1] Kizgut, S. and Yimaz, S. 2004. Characterization and non-isothermal decomposition kinetics of some Turkish bituminous coals by thermal analysis. En: Fuel Processing Technology. Vol 85. pp. 103-111.
- [2] Lopez-Fonseca, R., Elizundia, U., Landa, I., Gutierrez-Ortiz, M. A. and Gonzalez-Velasco, J. R. 2005. Kinetic analysis of non-catalytic and Mn-catalysed combustion of diesel soot surrogates. En: Applied Catalysis B-Environmental. Vol 61. pp. 150-158.

- [3] Lopez-Fonseca, R., Landa, I., Gutierrez-Ortiz, M. A. and Gonzalez-Velasco, J. R. 2005. Non-isothermal analysis of the kinetics of the combustion of carbonaceous materials. En: *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*. Vol 80. pp. 65-69.
- [4] Sima-Ella, E., Yuan, G. and Mays, T. 2005. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars. En: *Fuel*. Vol 84. pp. 1920-1925.
- [5] Vlaev, L. T., Markovska, I. G. and Lyubchev, L. A. 2003. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. En: *Thermochimica Acta*. Vol 406. pp. 1-7.