

CAMBIOS ESTRUCTURALES DURANTE LA PIRÓLISIS Y LA GASIFICACIÓN DEL CARBÓN DE VENECIA CON CO₂ A ALTA PRESIÓN

Martín E. Gil, Wilson A. Ruiz & Fanor Mondragón
Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente
Instituto de Química – Universidad de Antioquia
w.a.ruiz@quimbaya.udea.edu.co

Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 10 de Diciembre de 2007

Resumen

Los procesos de pirólisis y la gasificación del carbón incluyen la descomposición de la red macromolecular del carbón, lo cual puede estar influenciado por efectos tales como la temperatura, la presión y la composición del gas de reacción. En la presente investigación se estudió el efecto de la presión en la pirólisis y la gasificación con CO₂ del carbón de Venecia. Se estudiaron los efectos de la presión tanto de las propiedades texturales del carbón por adsorción de gases (N₂ y CO₂), así como su caracterización morfológica por microscopía SEM. Los resultados indican que la producción de material volátil no tiene una variación significativa por efectos de presión y que los mayores cambios estructurales ocurren en la variación del volumen de microporo y el área superficial interna, los cuales disminuyen levemente con el aumento en la presión. Los experimentos de gasificación con CO₂ a 1 bar y 10 bar muestran que el carbón de Venecia presenta energías de activación alrededor de 250 kJ/mol y 163 kJ/mol respectivamente y que estas el modelo volumétrico modificado es el modelo mejor se ajusta a ambas presiones.

Palabras Clave: Pirólisis, Gasificación, Carbonizado.

Abstract

The process of coal pyrolysis and gasification coal comprises the decomposition of the coal macromolecular network, which can be influenced by the temperature, the pressure and the composition of the gas of reaction. In the present investigation, the effect of the pressure was studied in the process of pyrolysis and the gasification with CO₂ of Venecia coal. The pressure effect was studied to determine the effect of the changes of the textural properties in the adsorption of gases (N₂-CO₂) as well as the changes in morphology by SEM. The results indicate that the pressure does not have a significant effect in the production of volatile material and that the main structural change is in the micropore volume and the internal surface area, which decreases with the increase in the pressure. The Venecia coal gasification experiments with CO₂ at 1 bar and 10 bar showed activation energies of 250 kJ/mol and 163 kJ/mol respectively and that the best model that can be used to for both conversions at these pressures of reaction is the modified volumetric model.

Keywords: Pyrolysis, Gasification, Chars.

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de la gasificación del carbón cuando el material sólido es introducido en el reactor, debido a la alta temperatura del mismo, inmediatamente se presenta su descomposición térmica liberando el materia volátil la cual esta conformada por gases y materiales de bajo peso molecular. La parte que no se volatiliza permanece en forma sólida (carbonizado) la cual consiste de compuestos orgánicos de alto peso molecular en los cuales se encuentra embebida la materia mineral. Tanto el carbonizado como la materia volátil se encuentran en contacto con los gases oxidantes que dan lugar a la gasificación, tales como oxígeno, agua o dióxido de carbono. Las reacciones que se presentan en el reactor son de dos tipos. La materia volátil reacciona en fase homogénea con los agentes oxidantes mientras que para el carbonizado las reacciones son básicamente heterogéneas, o sea sólido-gas. Las reacciones heterogéneas son más lentas y por lo tanto la velocidad de la reacción en la gasificación estará determinada por la cinética de estas reacciones [Figueredo, J. L. and Kapteijn, F (1986)]. Para cada uno de estos tipos de reacciones se han desarrollado modelos específicos que permiten predecir las tendencias de composición y temperatura que se observan en un reactor. Por otro lado se ha observado que existen efectos en la reactividad durante la gasificación dependiendo de las condiciones de pirólisis aun para un mismo tipo de carbón [Megaritis, A. et al. (1998)].

La reacción de gasificación se puede explicar en términos de la conversión ($X=w/w_0$) con el tiempo, donde la velocidad global r puede hallarse por la relación de la pérdida en peso y dependerá del modelo utilizado y el orden de reacción elegido (n) como han sugerido varios autores [Wen, C. Y. (1968), Molina, A. y Mondragón, F. (1998)].

$$r = \frac{1}{w} \frac{dw}{dt} = k(1 - X)^n \quad (1)$$

Los modelos cinéticos que pueden emplearse para describir la pirólisis y la gasificación del carbón son principalmente el modelo de reacción volumétrica

$-\ln(1 - X) = k_v P_A^n t$, el modelo volumétrico modificado

$\ln(1 - X) = k_d t^b$, el modelo de control de difusión de gas

$1 - (1 - X)^{2/3} = k_D t$ y el modelo de núcleo menguante

$1 - (1 - X)^{1/3} = k_A t$.

Los modelos de núcleo no reactivo y el modelo de núcleo menguante son los preferidos por su sencillez matemática.

En la presente investigación, se estudió los cambios estructurales por efectos de la presión en la pirólisis y la gasificación del carbón de Venecia con CO_2 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los procesos de pirólisis y gasificación se realizaron en un reactor de lecho fijo el cual se muestra en la Figura 1.

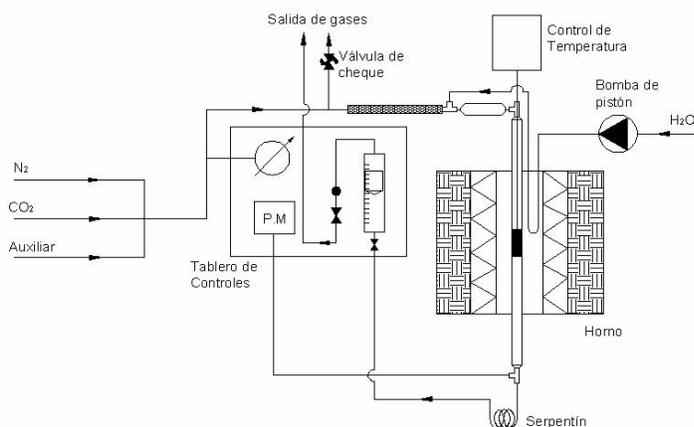


Figura 1. Esquema del reactor de lecho fijo a alta presión

En el proceso de pirólisis se elimina humedad, los volátiles y los alquitrans existentes en el carbón. Esta etapa se realizó bajo flujo de nitrógeno; a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$. El tiempo de la isoterma a esta temperatura fue de una hora para presiones de reacción de 1, 5, 10, 20 y 30 bares.

Las reacciones de gasificación se realizaron a 1 bar y 10 bar con CO_2 . Inicialmente se purga el sistema con nitrógeno ($50\text{ mL}/\text{min}$) y se calienta la muestra de carbón a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de reacción ($850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ ó $940\text{ }^\circ\text{C}$). El tiempo de isoterma a esta temperatura reacción varió entre 15 min y 45 min al cabo de los cuales se suspendió la reacción y se determinó la conversión.

Caracterización de los carbonizados: la determinación de área superficial se realizó en un sortómetro ASAP 2010 (Micromeritics) por adsorción de N_2 a 77K con el método BET y para la adsorción de CO_2 a 273K con

el método Dubinin–Radushkevich (DR). La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) se empleó para obtener las micrografías de los carbonizados después de los procesos de pirólisis y gasificación. El análisis próximo para determinar humedad, material volátil, carbono fijo y ceniza de los carbonizados se realizó empleando un equipo de análisis termogravimétrico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de la presión en el rendimiento del carbonizado en el proceso de pirólisis del carbón de Venecia (% carbonizado) se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la presión en la pirólisis del carbón de Venecia.

	Presión* (1 bar)	Presión (30 bar)
Conversión	46.7±1.0	46.5±1.0
H-MV (%)	3.3	4.4±0.3
CF (%)	86.9	82.0±0.7
Ceniza (%)	9.7	13.4±0.8

* Semicoque obtenido en el reactor horizontal con tubo de cuarzo

Como se puede observar la variación de la presión de 1 bar a 30 bar no altera el porcentaje de carbonizado obtenido el cual es aproximadamente constante. El carbonizado obtenido en cada uno de los experimentos anteriores se caracterizó por su análisis próximo presentando que los porcentajes correspondientes a humedad y a material volátil (H-MV) se deben posiblemente gases adsorbidos durante el manejo del carbonizado a las condiciones ambientales del laboratorio. Al comparar el porcentaje de ceniza en el experimento a presión atmosférica en un tubo de cuarzo (sin arena) y en el reactor de acero inoxidable se observó un aumento del 3.7% para la muestra que estuvo en contacto con la arena de cuarzo. Esto se debe posiblemente a pequeñas partículas de arena que se adhieren a las partículas de carbonizado. Este valor permanece aproximadamente constante para todos los experimentos.

Efecto de la presión en el área superficial y volumen de microporo. El efecto de la presión del nitrógeno durante la pirólisis en el área superficial se presenta en la Tabla 2. Debido a que el tamaño de los poros presentes en un carbonizado son muy pequeños la adsorción de N₂ no es el método más recomendable

para su caracterización. Dado que el área superficial determinada con N₂ por el método de BET fue muy pequeña (3.5 m²/g) se empleó en este caso el CO₂ (método DR). La molécula de CO₂ que puede penetrar los poros que se encuentran en la región de los microporos. Una variación muy amplia entre las adsorciones de N₂ y CO₂ es un indicativo de la naturaleza microporosa del material.

Tabla 2. Área superficial y volumen de microporo para los carbonizados de Venecia obtenidos a alta presión y presión atmosférica

P (bar)	DR (m ² /g)	VM (m ³ /g)
1*	442.5	0.1721
1	540.6	0.2166
10	475.2	0.1904
20	457.1	0.1832
30	429.5	0.1721

* Pirólisis en horno horizontal en un tubo de cuarzo.

Como se puede apreciar en la Tabla 2, a pesar de que los rendimientos no tienen variaciones apreciables al cambiar la presión entre 1 y 30 bares, la estructura de los poros si se ve afectada por la presión. Para los experimentos realizados en el reactor de acero inoxidable, en los cuales los gases calientes pasan a través del lecho de carbón, el área superficial determinada por D-R cambia de 540 m²/g a 430 m²/g, lo cual significa una variación de aproximadamente el 20% del área microporosa del material carbonizado por el cambio de la presión en el rango indicado. La adsorción de N₂ no se presenta debido a que son valores muy bajos y el método BET para estos rangos de porosidad no es reproducible.

En general puede observarse de la Tabla 2 que el volumen de microporo (VM) de los carbonizados disminuye con el aumento de la presión. El efecto de la presión aumenta los tiempos de residencia de los alquitranes dentro de las partículas de carbón, lo cual conllevaría a una mayor aglomeración del material carbonoso, aunque el contenido carbono fijo en este caso no varió de forma significativa.

Por otro lado, las variaciones en la morfología de las muestras de carbonizado obtenidas a varias presiones fueron analizadas por microscopía SEM. En la Figura 2 se presentan algunas de las micrografías de los carbonizados del carbón de Venecia obtenidos a presiones de 1 bar y 30 bar respectivamente. Las

partículas de carbón presentan bordes angulosos lo cual sugiere que las partículas conservan su forma después de la pirólisis, donde las variaciones más apreciables son puntuales y son aparentemente debidas a cambios en los diferentes macerales que componen la muestra. A pesar de que la microporosidad del carbonizado cambia por efecto de la presión, es difícil hablar de cambios morfológicos significativos que puedan ser apreciados en la escala de 10 μm .

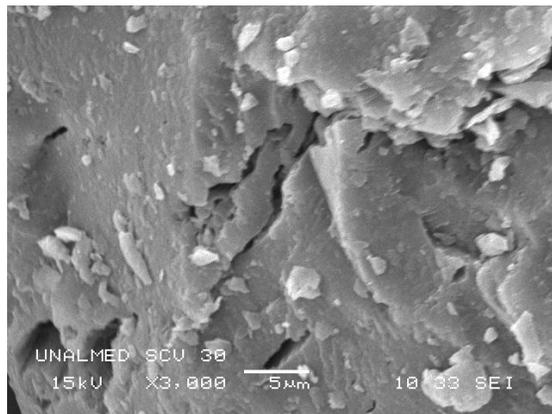
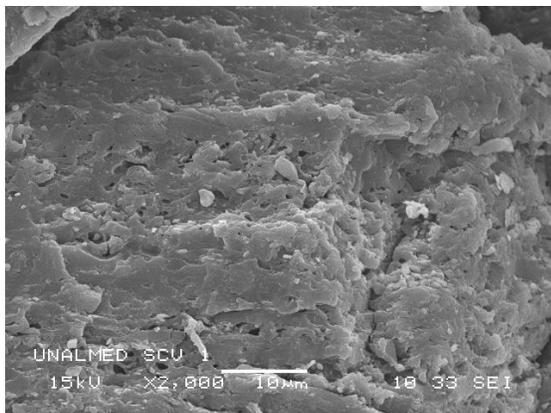


Figura 2. Micrografías (SEM) de los carbonizados de Venecia obtenidos a una atmósfera de presión (SCV 1) y a 30 bares de presión (SCV 30).

Gasificación en CO_2 . Los resultados de los experimentos de gasificación con CO_2 a 1 bar y a 10 bar de presión a temperaturas de 850°C, 900°C y 940°C se presentan en la Figura 3 y 4 respectivamente. En las Figuras 3 y 4 se observa que la variación de la temperatura de 850°C a 950°C tiene un efecto marcado en la conversión del carbonizado. Igualmente, la reacción de conversión aumenta significativamente al aumentar la presión de reacción.

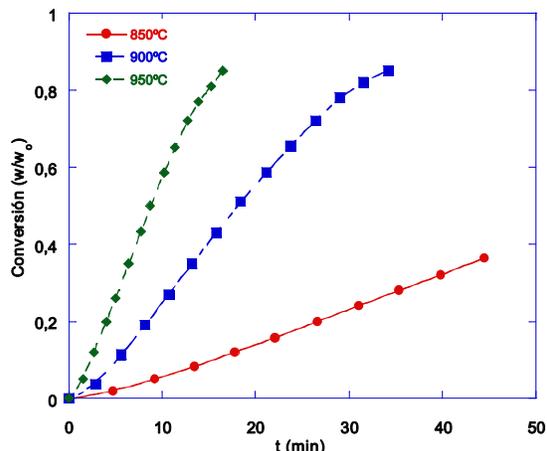


Figura 3. Conversión del carbón con CO_2 a 1 bar de presión en TGA.

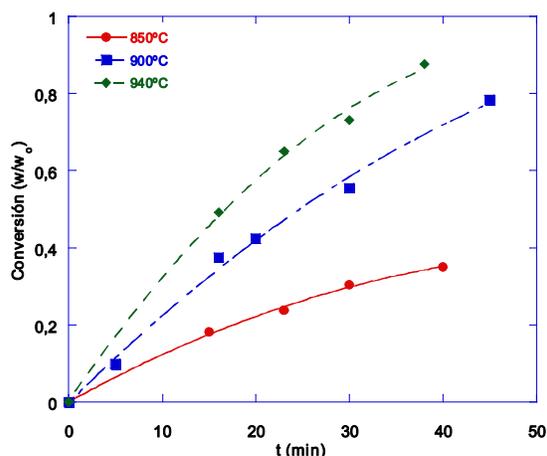


Figura 4. Conversión del carbón con CO_2 a 10 bares de presión en el reactor de alta presión.

Los resultados de energías de activación aparente y el factor preexponencial se presentan en la Tabla 3 calculados con los diferentes modelos. En general, las energías de activación están en el rango reportado (220-260 kJ/mol) al igual que los A en el orden de 10^4 - 10^6 (s^{-1}) para la gasificación con CO_2 a un bar de presión [Thomas H. F. (2003), Roberts, D. G. (2000), Soo Lee, J. et. al. (1996)]. De la Tabla 3 se puede observar que el efecto de la presión incide notablemente en la disminución del valor de la energía de activación y factor preexponencial (k_0). A alta presión, las colisiones entre las moléculas con la superficie de reacción es mayor lo cual se refleja en la disminución de la energía de activación aparente.

Tabla 3. Energías de activación (E_a) y factor preexponencial (k_0) para la gasificación del carbón de Venecia en CO₂

Presión	E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)
1 Bar		
ln (1-X) vs t	166	3.8x10 ⁴
ln (1-X) vs t ^b	249	3.2x10 ⁶
1-(1-X) ^{2/3} vs t	236	1.0x10 ⁷
1-(1-X) ^{1/3} vs t	251	2.8x10 ⁷
10 Bar		
ln (1-X) vs t	101	1.47
ln (1-X) vs t ^b	161	1.9x10 ³
1-(1-X) ^{2/3} vs t	147	721.7
(1-X) ^{1/3} vs t	165	2.9x10 ³

A partir de los modelos cinéticos de reacción empleados, para una presión de 1 se observa que el modelo volumétrico modificado y el de la partícula menguante se ajustan a las conversiones del carbonizado de Venecia.

En el caso de alta presión, el mejor ajuste se logró con el modelo de reacción volumétrico [ln (1-X)], el cual esta de acuerdo con la morfología de las partículas (Figura 5) durante el proceso de conversión aunque algunos autores señalan que el modelo de la partícula menguante [1-(1-X)^{1/3}] es el que mejor se ajusta con el aumento de la presión del sistema (hasta 25 bar) [Ahn, D. H. et al. (2001)]

La Figura 5 muestra las micrografías SEM del carbonizado obtenido a 10 bar de Venecia (SCV 10) y después de gasificado a 10 bar con CO₂ por tiempo de 15 (SCV 1015) y 45 (1SCV 1045) minutos respectivamente. Puede observarse de la Figura 5 que a medida que la reacción transcurre, la partícula aparentemente conserva su tamaño original lo que significaría que esta se va consumiendo internamente aumentando la porosidad y la superficie expuesta a los gases de reacción hasta formar grietas más amplias, lo cual puede validar el modelo cinético de reacción volumétrico ya mencionado.

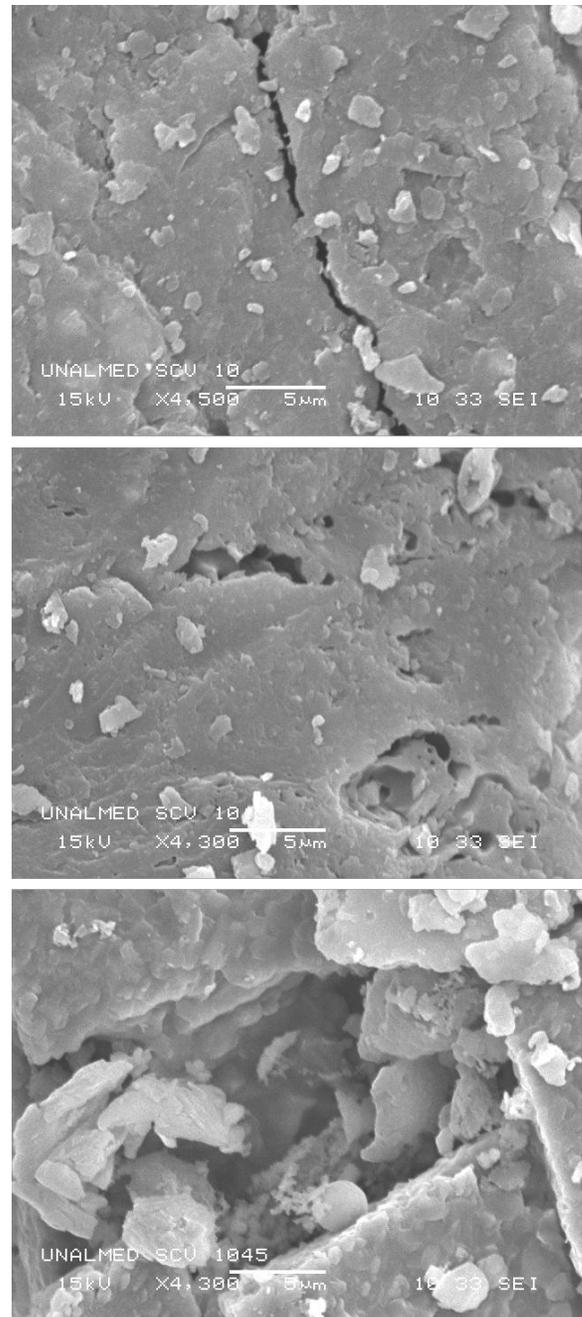


Figura 5. Micrografías (SEM) de los carbonizados de Venecia pirolizado (SCV 10) gasificado en CO₂ a 10 bar y 900°C a 15 (SCV 1015) y 45 (1SCV 1045) minutos de reacción respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Los resultados indican que durante la pirólisis la presión afecta principalmente el volumen de microporo y área superficial interna del material carbonoso. Por otro lado los experimentos de gasificación con CO₂ a 1 y

10 bar de presión indican que las energías de activación aparente y los factores preexponenciales disminuyen conforme se aumenta la presión del sistema y que de los modelos empleados en la determinación de las energías de activación, el modelo de reacción volumétrico $[\ln(1-X)]$ presenta el mejor ajuste y éste está de acuerdo con el cambio estructural de la morfología de las partículas determinado con SEM.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a Conciencias, ISAGEN E.S.P. y la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto 1118-06-17573 “*Gasificación del Carbón en Lecho Fluidizado Presurizado*”.

6. REFERENCIAS

- [1] Figueredo, J. L. and Kapteijn, F. (Eds). 1986. Carbon and Coal Gasification. Dordrecht, NATO ASI Series No. 105
- [2] Megaritis, A. et al. 1998. Energy & Fuels 12: pp 144-151
- [3] Wen, C. Y. 1968. Ind. Eng. Chem. 60 (9): pp 34-54
- [4] Molina, A. y Mondragón, F. 1998. Fuel 77: 1831 P
- [5] Thomas H. F. 2003. Energy & Fuels, 17: pp 423-432
- [6] Roberts, D. G. 2000. Energy & Fuels, 14: pp 483-489
- [7] Soo Lee, J. et al. 1996. Energy (5): pp 343 – 352
- [8] Ahn, D. H. et al. 2001. Fuel 80: pp 1651-1658