



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Desarrollo de un carbón activado granular mediante activación física en un horno rotatorio**

**Juan Pablo López Valencia**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2014



# **Desarrollo de un carbón activado granular mediante activación física en un horno rotatorio**

**Juan Pablo López Valencia**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería Química**

Director:

Ph.D. Farid Chejne Janna

Línea de Investigación:

Materiales avanzados

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativa TAYEA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2014



*A mi papá Javier López y mi mamá Gladys  
Valencia, gracias totales.*



## **Agradecimientos**

Primero que todo agradezco a Dios, a mis padres, mi novia y mi hermano, ya que sin su apoyo incondicional no podría haber llevado a cabo mis estudios de posgrado.

A mi director de tesis, Profesor Farid Chejne, pues me permitió tener el honor de ser estudiante suyo.

A los compañeros que conocí durante todos los semestres de la maestría, que fueron de gran ayuda durante todo este tiempo.

A los integrantes del grupo TAYEA, por su apoyo, consejos y recomendaciones al momento de realizar la tesis.

A todos los que de alguna manera u otra tuvieron intervención en cada momento de esta maestría, pues siempre tuve presente sus palabras.





## Resumen

La cogasificación de carbón mineral con biomasa ha sido utilizada para producción de gas de síntesis para la generación energética, pero hasta el momento no se había evaluado esta opción como una forma de producir carbón activado. Muchos autores científicos aseguran la existencia de sinergia de dicha mezcla, pero también hay otros autores que la niegan.

Se evaluó la cogasificación de carbón mineral con bagazo de caña utilizando gases de combustión como agente gasificante para la producción de carbón activado con el fin de capturar  $\text{CO}_2$  como agente contaminante. También se realizó un estudio termogravimétrico con el fin de valorar la existencia o no de sinergia entre la biomasa y el carbón. Y se determinó la cantidad de  $\text{CO}_2$  que podría capturar los carbones activados producidos, utilizando adsorción dinámica y curvas de rotura.

**Palabras clave:** Carbón activado, cogasificación, sinergia, adsorción.

## Abstract

The cogasification of coal with biomass has been used for production of synthesis gas for power generation, but so far had not evaluated this option as a way to produce activated carbon. Many scientific authors assure the existence of synergy of said mixture, but there are also others who deny it.

The cogasificación with flue gases used as agent for the production of activated carbon to capture  $\text{CO}_2$  as a pollutant was evaluated. Thermogravimetric study was also conducted to assess the existence of synergy between biomass and coal. And the amount of  $\text{CO}_2$

that could be captured by the activated carbons using the dynamic adsorption and breakthrough curves.

**Keywords:** Activated carbon, cogasification, synergy, adsorption.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Marco teórico y estado del arte</b> .....	<b>5</b>
1.1 Carbón activado.....	5
1.1.1 ¿Cómo se produce el carbón activado? .....	6
1.1.2 Presentación del carbón activado.....	7
1.1.3 Precursores.....	9
1.1.4 Carbón activado y horno rotatorio .....	9
1.2 Horno rotatorio.....	10
1.2.1 Movimiento de los sólidos en un horno rotatorio.....	11
1.3 Captura de CO <sub>2</sub> .....	13
1.4 Cogasificación .....	16
<b>2. Producción de carbón activado</b> .....	<b>17</b>
2.1 Experimental.....	17
2.1.1 Materiales y preparación .....	17
2.1.2 Activación.....	18
2.1.3 Análisis termogravimétrico .....	20
2.1.4 Caracterización del producto obtenido .....	21
2.2 Resultados y discusión .....	21
2.2.1 Material precursor .....	22
2.2.2 Activación.....	23
2.2.3 Análisis termogravimétrico .....	31
2.2.4 Análisis cinético.....	40
<b>3. Adsorción de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>45</b>
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b> .....	<b>53</b>
<b>A. Anexo A: Curvas de Rotura</b> .....	<b>55</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>57</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1-1. Representación gráfica de la clasificación de los poros en un material adsorbente de acuerdo a la IUPAC [11]	5
Figura 1-2. Regímenes de movimiento de los sólidos dentro de un horno rotatorio [48]	11
Figura 1-3. Grupos funcionales básicos y ácidos de la superficie de un carbón activado [55].	14
Figura 2-1. Diagrama de flujo del proceso de producción de carbón activado mediante los gases de combustión.	19
Figura 2-2. Esquema del proceso de la producción de carbón activado.	20
Figura 2-3. Comportamiento del rendimiento de carbón activado producido con respecto al tiempo de la activación y a la proporción de carbón en la mezcla original.	24
Figura 2-4. Comportamiento del burn-off en la producción de carbón activado con respecto al tiempo de la gasificación y la proporción de carbón en la mezcla cruda.	24
Figura 2-5. Análisis de los gases generados en el proceso de activación en el analizador de gases HORIBA PG 250. a) NO <sub>x</sub> , b) SO <sub>2</sub> , c) CO, d) CO <sub>2</sub> .	25
Figura 2-6. Comportamiento de los resultados de los análisis próximos realizados a los carbones activados producidos en el horno rotatorio; a) Humedad residual, b) Material volátil, c) Carbono fijo, d) Cenizas.	26
Figura 2-7. Resultado de los análisis de índice de yodo realizados a los carbones activados producidos en el horno rotatorio a partir de la mezcla de carbón y biomasa.	29
Figura 2-8. Micrografías SEM: a) Bagazo de caña crudo, b) y c) partículas de carbón después de activar, d) y e) partículas de bagazo de caña después de activar.	30
Figura 2-9. Análisis termogravimétrico de la reacción de cogasificación de bagazo de caña y carbón mineral a una rampa de calentamiento de a) 5°C/min; b) 10°C/min; c) 20°C/min.	32
Figura 2-10. Primera derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo con una tasa de calentamiento de a) 5°C/min; b) 10°C/min; c) 20°C/min.	33
Figura 2-11. Ampliación de las etapas de la reacción de activación de las mezclas, a) pirolisis 5°C, b) gasificación 5°C, c) pirolisis 10°C, d) gasificación 10°C, e) pirolisis 20°C, f) gasificación 20°C.	34
Figura 2-15. Comparaciones de la velocidad de pérdida de masa de las tres mezclas gasificadas experimental y ponderado con rampa de calentamiento de 5°C/min. a) 25% carbón; b) 50% carbón; c) 75% carbón en la mezcla original.	36
Figura 2-16. Comparaciones de la velocidad de pérdida de masa de las tres mezclas gasificadas experimental y ponderado con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) 25% carbón; b) 50% carbón; c) 75% carbón en la mezcla original.	37

Figura 2-17. Comparaciones de la velocidad de pérdida de masa de las tres mezclas gasificadas experimental y ponderado con rampa de calentamiento de 20°C/min. a) 25% carbón; b) 50% carbón; c) 75% carbón en la mezcla original.	38
Figura 2-18. Valores de RMS para a) el proceso completo de activación y, b) para pirolisis, c) para gasificación.	39
Figura 2-19. Comparaciones de los valores obtenidos de a) y b) Energía de activación para pirolisis y gasificación utilizando modelo de contracción de cilindro y esfera respectivamente; c) y d) Factor pre-exponencial para pirolisis y gasificación utilizando modelo de contracción de cilindro y esfera respectivamente; e) y f) constante cinética para pirolisis y gasificación utilizando modelo de contracción de cilindro y esfera respectivamente	43
Figura 3-1. a) Diagrama de flujo del proceso de adsorción de CO <sub>2</sub> de manera dinámica y b) imágenes del montaje.	45
Figura 3-2. Curvas de rotura para la adsorción de CO <sub>2</sub> de dos diferentes muestras de carbón activado, con diferencia en la forma “S” de una curva de rotura estándar.	46
Figura 3-3. Cantidades de CO <sub>2</sub> adsorbido por en condiciones dinámicas por el carbón activado producido en el horno rotatorio. a) Carbón activado con 8 horas de gasificación, b) Carbón activado con 7 horas de gasificación.	48
Figura 3-4. Altura de Zona de Transferencia de Masa para cada los carbones activado producidos a) 8 horas de gasificación, b) 7 horas de gasificación.	49
Figura 3-5. Cantidades de CO <sub>2</sub> que saturan el carbón activado producido; a) 8 horas de gasificación, b) 7 horas de gasificación	51
Figura 4-1. Curvas de rotura para los carbones activado que les fue aplicado 7 horas de gasificación a 800°C.	55
Figura 4-2. Curvas de rotura para los carbones activado que les fue aplicado 8 horas de gasificación a 800°C.	56

## Lista de tablas

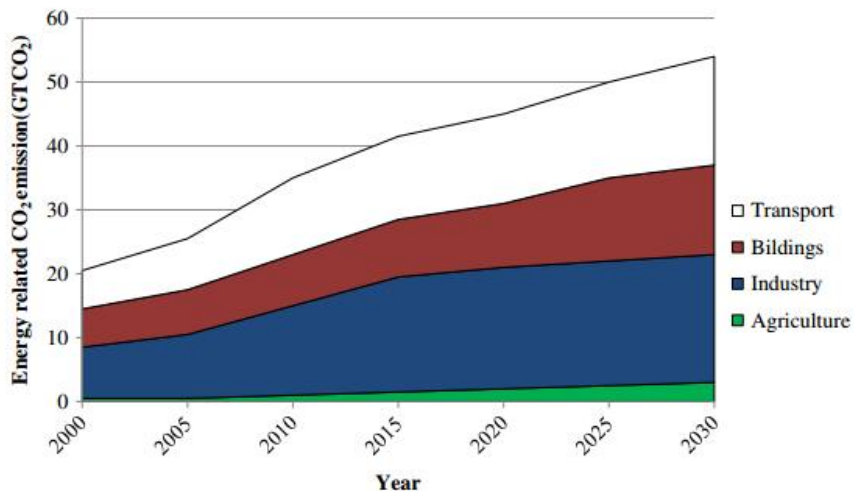
	<b>Pág.</b>
Tabla 1-1. Números de Froude para cada régimen de mezcla de los sólidos en un horno rotatorio [48].	12
Tabla 2-1. Resultados de los análisis próximo y último realizados al bagazo caña y al carbón mineral utilizados en la activación.	22
Tabla 2-2. Resultado del análisis químico de las cenizas del bagazo de caña y el carbón mineral.	22
Tabla 2-3. Concentración de los gases utilizados para la gasificación dentro de la termobalanza.	31
Tabla 2-4. Funciones de $g(x)$ utilizadas para las reacciones de estado sólido.	42
Tabla 2-5. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de contracción de cilindro para la pirolisis y la gasificación.	42
Tabla 2-6. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de contracción de esfera para la pirolisis y la gasificación.	42
Tabla 2-7. Coeficientes de correlación lineal de las líneas obtenidas con los dos modelos utilizados, contracción de cilindro y contracción de esfera.	43
Tabla 3-1. Resultados de adsorción de CO <sub>2</sub> en régimen dinámico de las muestras gasificada a 7 y 8 horas.	50

## Introducción

El cambio climático es uno de los temas que más relevancia ha tomado en la humanidad recientemente [1], el aumento en la temperatura de la superficie terrestre es uno de los efectos más notables del calentamiento global, la cual ha aumentado cerca de 1.2°C desde la década de 1980 a la década del 2000. Una de las causas del calentamiento es la acumulación de gases de efecto invernadero, los cuales retienen parte de la energía emitida por la superficie terrestre hacia el espacio exterior, después de haber sido calentada por la radiación solar [2], [3]; los gases de efecto invernadero más abundantes en la atmosfera son el vapor de agua, el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y O<sub>3</sub> [1].

De todos estos gases, el que más contribuye para el calentamiento global, por ser el más abundante en la atmosfera, es el CO<sub>2</sub>. Anualmente se emiten 30 billones de toneladas de este gas a la atmosfera por procesos donde se queman combustibles fósiles como las plantas eléctricas, industrias químicas y petroquímicas, refinerías, industrias del acero y del cemento, contribuyendo así con el 64% del efecto invernadero [1], [4], [5].

**Figura 4.** Índice de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> por sectores, 2000-2030 [1].



Se calcula que para el 2030, el planeta tierra necesitara 55% más de energía primaria con respecto al 2005, lo que incrementara las emisiones del CO<sub>2</sub> en un 57% [6].

Existen diferentes tecnologías para reducir la cantidad de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmosfera; la adsorción, absorción, criogenia, membranas, microbiológica entre otros [4]. La adsorción tiene beneficios como su bajo requerimiento de energía, costos y simplicidad de su aplicabilidad [5]; pero presenta algunas limitaciones como la baja selectividad de los adsorbentes para el CO<sub>2</sub>, baja eficiencia en la remoción, regeneración y reutilización del adsorbente [4]. Como adsorbente sólidos se puede utilizar el carbón activado, zeolitas, silicatos mesoporosos, alúmina y óxidos metálicos.

Estos adsorbentes deben tener características como alta área superficial, una cinética rápida, una alta selectividad para el CO<sub>2</sub>, condiciones de regeneración, estabilidad en los ciclos de adsorción-desorción, tolerancia a impurezas y un bajo costo. El carbón activado con respecto a la captura del CO<sub>2</sub> presenta una alta estabilidad térmica, una favorable cinética de adsorción, alta capacidad de adsorción a presiones altas, y la desorción para regenerarse se puede llevar a cabo con vacío [7].

El carbón activado es el término que se le da a un grupo de materiales adsorbentes, los cuales tienen una gran área superficial y una alta porosidad [8], [9]. Las aplicaciones del carbón activado varían desde el tratamiento de aguas residuales, aplicaciones en la industria alimenticia y farmacéutica, tratamiento de efluentes gaseosos, almacenamiento de gases, en la minería, como soporte para catalizador entre otros [10]–[13].

El carbón activado se puede obtener utilizando como precursor la madera, la coraza del coco, carbón mineral y en los últimos años se ha incrementado el interés por lograr transformar los subproductos de la industria o agroindustria en materiales porosos como el carbón activado; aportando características diferentes al producto final provenientes del material inicial y del método de activación [14], [15].

Teniendo en cuenta lo anterior la intención de este trabajo es desarrollar un método por el cual se pueda obtener un carbón activado a partir de la mezcla de biomasa y carbón mineral usando como agente activante los gases generados por la combustión de



propano, dándole así continuidad a la investigación que se ha realizado en el grupo de investigación TAYEA.

El objetivo general planteado es estudiar la producción de carbón activado granular en horno rotatorio a partir de biomasa, carbón y mezcla de estos dos utilizando gases de combustión. Para lograr esto, los objetivos específicos propuestos fueron: Realizar pruebas experimentales en un horno rotatorio debidamente acondicionado para la toma de muestra, análisis de gases y temperatura del proceso; caracterizar los precursores y el producto obtenido del proceso realizado en el horno rotatorio con gases activantes obtenido de la combustión de material orgánico; evaluar la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los carbones activados producidos y la influencia de los factores de la activación como la composición, tipo de precursor y el tiempo de la activación en la adsorción.

Este trabajo de investigación consta de 4 capítulos, donde en el capítulo 1 se hace una introducción al marco teórico y una revisión del estado del arte, sobre que es, como se hace y qué características tiene el carbón activado, horno rotatorio y movimiento de los sólidos dentro del horno rotatorio, captura de  $\text{CO}_2$ , y cogasificación.

El capítulo 2 presenta el esquema de las pruebas realizadas, los equipos, los materiales, los análisis hechos, para la producción de carbón activado. También se expone la manera y los resultados del análisis termogravimétrico para la verificación de la sinergia y un análisis cinético de la gasificación realizada.

En el capítulo 3 se presenta el procedimiento utilizado para la determinación de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los carbones activados producidos en el capítulo anterior mediante adsorción dinámica, curvas de rotura y zona de transferencia de masa.

Y en el capítulo 4 se exponen las conclusiones del presente trabajo y las recomendaciones para futuros trabajos.



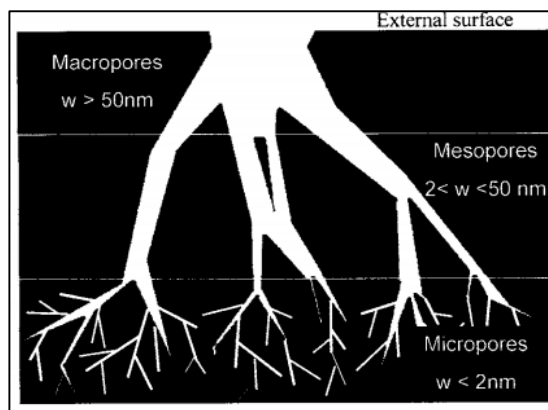
# 1. Marco teórico y estado del arte

## 1.1 Carbón activado

El carbón activado es un término que se le da a un amplio grupo de materiales carbonosos adsorbentes, los cuales han desarrollado una elevada porosidad y alta área superficial. Comercialmente, los carbones que más se utilizan son aquellos cuya área superficial se encuentra entre los 800 y 1500 m<sup>2</sup>/g, lo que le permite ser utilizado en una variedad de aplicaciones como el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales, decoloración de azúcar, en la industria alimenticia y farmacéutica, tratamiento de efluentes gaseosos, almacenamiento de gases, en la industria minera, como soporte de catalizador, entre otras [8]–[13], [16], [17].

El 90% del área superficial de los carbones activados se debe a los microporos, que son aquellos poros con diámetro inferior a los 2 nm, aquellos poros con diámetro entre 2 y 50 nm se denominan mesoporos y los que poseen un diámetro superior a 50 nm son macroporos .[11], [17].

**Figura 1-1.** Representación gráfica de la clasificación de los poros en un material adsorbente de acuerdo a la IUPAC [11]



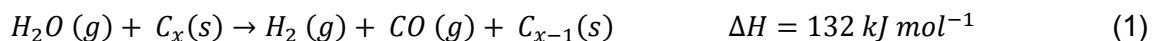
### 1.1.1 ¿Cómo se produce el carbón activado?

El carbón activado se puede producir a partir de cualquier material que tenga un alto contenido de carbono y baja proporción de material inorgánico. Se han utilizado precursores como la madera, la coraza de coco, carbón mineral y en los últimos años, se ha incrementado el interés por buscar en los subproductos de la industria y agroindustria como nuevos precursores para el desarrollo de materiales porosos como el carbón activado [8], [14], [15], [17], [18].

Sin importar el precursor utilizado para la producción de carbón activado, la activación del material inicial se puede llevar a cabo de dos maneras diferentes, las que se denominan activación química y activación física [11], [17], [18]. Los dos métodos de activación son antecedidos por una etapa de carbonización, por la cual se libera el material volátil, aumenta el carbono fijo y se desarrolla una porosidad primitiva [17].

En la activación química se impregna la materia prima con un agente químico, un deshidratador (por lo general  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ , hidróxidos alcalinos), posteriormente se realiza una carbonización (pirólisis) a altas temperaturas y por último un lavado al producto final para eliminar el exceso del agente deshidratador; siendo este tipo de activación la menos amigable con el medio ambiente [19].

La activación física es químicamente una gasificación parcial del material carbonoso con un agente oxidante, que puede ser el vapor de agua,  $CO_2$ , aire o una mezcla de estos, siendo los más utilizados los dos primeros [8], [11]. Las reacciones que se llevan a cabo en la gasificación, son en su mayoría endotérmicas.



Como las reacciones son endotérmicas, se hace necesaria la adición de energía; la cual se puede hacer por la combustión de parte del material carbonoso a activar (autotérmico), o de los gases producidos en la gasificación como el  $CO$  y  $H_2$  [20]–[22].

Se ha encontrado que llevar a cabo las etapas de carbonización y de gasificación en simultánea, es decir un solo proceso de activación, beneficia la obtención de carbones activados con mayor microporosidad y área superficial; es preferible al momento de activar partículas de gran tamaño y también se obtiene mayores rendimientos [23], [24].

El empleo de  $\text{CO}_2$  o vapor de agua como agente activante condiciona los parámetros de operación y las características del producto final. La velocidad de reacción cuando se utiliza el  $\text{CO}_2$  es menor que cuando se gasifica con vapor de agua [25]. Una demostración de esto, fue la activación del mismo precursor y en las mismas condiciones, con tal de obtener valores similares de rendimiento y de área superficial, la gasificación con vapor de agua tomo 6 horas, mientras que utilizando el  $\text{CO}_2$  el tiempo de activación fue de 24 horas [26]. Otra diferencia al momento de utilizar los dos gases es la distribución de los tamaños de poro, específicamente el  $\text{CO}_2$  puede alcanzar nuevos sitios y desarrolla nueva microporosidad, mientras que el vapor de agua ensancha los microporos; si se utiliza una mezcla de estos dos gases, la microporosidad es más uniforme que cuando se utiliza vapor de agua [27], [28].

Los gases de combustión, cuyos compuestos mayoritarios son el  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y en trazas el  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , han sido muy poco utilizados para la obtención de carbón activado. Utilizando gases de combustión como agente activante, Li et al, desarrollo carbón activado utilizando como precursor coque, encontraron que a concentraciones de vapor de agua superiores al 50% no se obtiene un mayor área, similar ocurre cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  está al 20% [25]. En el grupo TAYEA, se llevó a cabo activación de carbón mineral con gases de combustión, y se encontró una reducción de los componentes minoritarios como el  $\text{NO}_x$  y el  $\text{SO}_2$ , se obtuvo área superficial similar a la obtenida con  $\text{CO}_2$  puro, pero volumen inferior [23].

### **1.1.2 Presentación del carbón activado**

El carbón activado tiene varias presentaciones, cada una tiene aplicaciones en las cuales se desempeña mejor que otra presentación. La más deseada por su alta densidad, dureza mecánica, regeneración y reutilización es el carbón activado granular (GAC). Para

desarrollar los pellets o gránulos de carbón activado se puede utilizar un aglomerante o se puede hacer por compresión sin la aplicación de este.

Los materiales lignocelulósicos (biomasa) duros son buenos precursores para el GAC por su alta dureza, pero son difíciles de comprimir [29]; sin embargo los materiales ligeros deben ser mezclados con aglomerantes para darles dureza y elevar su densidad. Mediante la compresión caliente de carbón activado, se pueden eliminar los mesoporos que se presentaban inicialmente, los microporos con diámetro superior a 1 nm se contraen disminuyendo su volumen aumentando el volumen de los microporos cuyo diámetro es inferior a 1 nm [30]. La compresión del precursor crudo, y su posterior activación, a niveles bajos de burn-off hay formación prioritaria de microporos [29].

Activar el material pelletizado presenta la desventaja de activar partículas tan grandes, cuando se activa partículas grandes se puede desarrollar una menor área y un menor volumen de poro y el tiempo de activación aumenta [25], [31], [32]. El área superficial del carbón activado y la fuerza mecánica se relacionan inversamente [33], también es importante mencionar que cuando se aumente la densidad del carbón activado, la fuerza mecánica disminuye [13]. La presión de compactación afecta el área superficial del pellet pero no la fuerza mecánica de este, por el contrario si lo hace la cantidad de aglomerante adicionada, ya que beneficia la fuerza del monolito y no muestra efecto negativo en el área superficial, esto cuando se utilizó carboximetil celulosa (CMC) o alcohol polivinílico (PVA) [34]. Cuando se utiliza arcilla como aglomerante, la cantidad adicionada de esta si afecta el área superficial del adsorbente [10].

Se ha empleado como aglomerante el jarabe de maíz, la melaza de azúcar, alquitrán de carbón, aceite vegetal [24], [35], [36]. La melaza de azúcar y el aceite vegetal afectan negativamente el área, pero la melaza aumenta el volumen de microporos mientras que el aceite disminuye este aspecto en el carbón activado [24], [36].

### 1.1.3 Precursores

Para la producción de carbón activado se ha utilizado diferentes subproductos agroindustriales (biomasa, biosólidos) que no presentan beneficios aparentes para el generador y que por el contrario hace necesario procesos de disposición. Elementos como bagazo de caña, cascara y paja de arroz, cascara de diferentes productos, semilla y madera han sido utilizados como precursores de carbón activado [15]. Los subproductos agrícolas se pueden dividir en 2 subgrupos, uno de materiales suaves y baja densidad y un segundo grupo de materiales duros [35].

Otra desventaja de algunos productos biomásicos a parte de la baja dureza y densidad, es el alto contenido de volátiles y cenizas y el bajo contenido de carbono fijo. La cantidad de material volátil promedio es del 70%, una proporción de carbono fijo del 15% y un contenido de material mineral cercano al 8%, y puede alcanzar hasta 35% [37], [38].

La diferencia cuando se activa biomasa o carbón mineral es básicamente los rendimientos, la velocidad de activación y el área superficial. La pérdida de masa es mayor en la biomasa que en los carbones y en estos últimos la pérdida de masa es mayor cuando el carbón es de bajo rango [39], [40]. La cantidad de material mineral en los elementos lignocelulósicos afecta negativamente la superficie; la cantidad de material mineral no varía entre el precursor y el carbón activado final [41], este material mineral provoca una disminución en el volumen de los poros, pero no afecta la velocidad de activación [42].

### 1.1.4 Carbón activado y horno rotatorio

Varias activaciones se han realizado en equipos o procedimientos semejantes a un horno rotatorio, estas activaciones se han hecho a partículas previamente aglomeradas [36], [43], [44], ya que es mejor utilizar partículas grandes en un horno rotatorio, porque en la operación de un horno rotatorio se genera mucho polvo [41]. Con el fin de comparar un reactor de lecho fijo con un reactor rotatorio, se realizó una co-pirolisis de neumático con carbón mineral, encontrándose que los factores que más influyen en los rendimientos son la temperatura final, el tamaño y tipo de reactor, la tasa de calentamiento; aunque con respecto al char no se observó efecto alguno de sinergia [45].

## 1.2 Horno rotatorio

El horno rotatorio es sencillamente un recipiente cilíndrico horizontal, el cual rota sobre su eje. El horno rotatorio ha estado fuertemente ligado a la industria cementera, aunque actualmente muchas otras industrias utilizan este tipo de reactores, como en la reducción de óxidos de minerales, recuperación de cal hidratada, recuperación de residuos peligrosos, calcinación de coque, entre otras. Esta variedad de aplicaciones se debe a que su alimentación de sólidos puede variar entre sólidos en solución acuosa y sólidos secos con diferente tamaño de partícula [46], [47].

Existen variedad de reactores donde se presenta contacto gas – sólido-; como lo son los reactores de lecho móvil, lecho fluidizado, lecho fijo, lecho de sólidos arrastrados en los cuales los sólidos se dispersan en el gas. En el horno rotatorio el gas se difunde a través de la superficie y posteriormente a los espacios vacíos del lecho, lo que hace que la velocidad de reacción disminuya; por este motivo el horno rotatorio se emplea en procesos de gas – sólidos en los cuales la transferencia de calor son controladoras del proceso [46], [47].

En los reactores de lecho fluidizado el espacio vacío puede estar entre el 60 – 90%, aunque la transferencia de calor es alta, se necesita mucha energía para mantener el lecho fluidizado, por tal razón los sólidos deben ser alimentados con un tamaño partícula pequeño; es por esto que una de las desventajas es la producción de polvo. Por el contrario, en los reactores de lecho fijo, se debe seleccionar cuidadosamente el tamaño de partícula de los sólidos para garantizar así un espacio vacío adecuado; normalmente partículas grandes pueden tener un espacio vacío del 45%; presenta la desventaja de una baja eficiencia térmica. Los hornos rotatorios presentan un movimiento de sólidos tipo flujo pistón, se puede alimentar partículas de tamaño intermedio, aunque genera polvo por el movimiento de los sólidos, y presenta desventajas como una baja eficiencia térmica y un alto costo de construcción [46], [47].

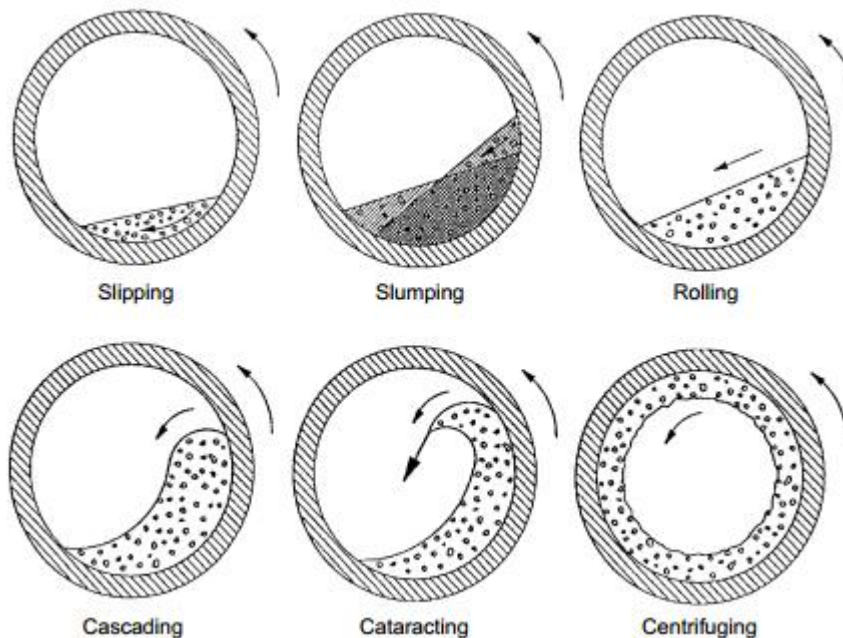


### 1.2.1 Movimiento de los sólidos en un horno rotatorio

Los sólidos dentro del horno rotatorio tienen dos movimientos, un mezclado rotacional y un mezclado axial (cuando el cilindro está inclinado). El mezclado axial, se debe a una convección global y causa el movimiento de los sólidos desde la entrada hasta la salida del cilindro. El mezclado transversal incluye mecanismos en escala más local. Ambos mezclados o movimientos se ven influenciados por la velocidad de rotación de forma positiva [48].

Dependiendo del diámetro interno del cilindro y de la frecuencia de rotación los sólidos presentan un régimen de movimiento transversal. En la figura 1-2 se muestra los tipos de regímenes.

**Figura 1-2.** Regímenes de movimiento de los sólidos dentro de un horno rotatorio [48]



A velocidades de rotación muy altas, se observa un régimen de *Centrifuging* donde los sólidos cubren toda la superficie interna del cilindro. En los regímenes de *Cataracting* y *Cascading*, los cuales ocurren también a altas velocidades de rotación, la altura del lecho se sube y cae sobre la superficie. Estos tres regímenes, son raramente observables por la atrición de los sólidos. Por el contrario, a velocidades de rotación bajas, el lecho se mueve en régimen *Slipping* en el cual el lecho se desliza sobre la pared; al aumentar las

revoluciones se pasa a un régimen de *Slumping* en el cual la parte más alta del lecho se vuelve inestable y cae por la pendiente; y a mayor velocidad de rotación el régimen se denomina *Rolling*, donde se involucra un estado de descarga estable. Todos estos regímenes dependen del número rotacional Froude  $Fr$  [48].

$$Fr = \omega^2 R/g \quad (4)$$

En la siguiente tabla se relaciona el número de Froude con el modo de mezclado transversal

**Tabla 1-1.** Números de Froude para cada régimen de mezcla de los sólidos en un horno rotatorio [48].

<b>Modo</b>	<b>Froude</b>
Slipping	$Fr < 1.0 \times 10^{-5}$
Slumping	$1.0 \times 10^{-5} < Fr < 0.3 \times 10^{-3}$
Rolling	$0.5 \times 10^{-3} < Fr < 0.2 \times 10^{-1}$
Cascading	$0.4 \times 10^{-1} < Fr < 0.8 \times 10^{-1}$
Cataracting	$0.9 < Fr < 1$
Centrifuging	$Fr > 1.0$

## 1.3 Captura de CO<sub>2</sub>

La captura del CO<sub>2</sub> presente en los gases de combustión, es cercano a los  $\frac{3}{4}$  de costo total de la captura de carbón. Los tres métodos más populares por los cuales se puede reducir la cantidad de CO<sub>2</sub> liberada al ambiente son: la captura en la precombustión, captura en la postcombustión y la oxicomcombustión [4].

En cuanto a la captura del CO<sub>2</sub>, entre las tecnologías existentes, se encuentra la absorción de CO<sub>2</sub> la cual se basa en la reacción del gas con un solvente que generalmente es una solución acuosa de una amina. Un proceso criogénico el cual es el más utilizado comercialmente, y comprende de una etapa de compresión y enfriamiento incluyendo varias etapas previas. También se puede utilizar la tecnología de membrana, utilizando membranas semipermeables las cuales pueden separar el gas por varios mecanismos de solución/difusión, adsorción/difusión, tamiz molecular y transporte iónico. Las anteriores tecnologías presentan inconvenientes como la degradación y regeneración del solvente, mezcla de gases que interfieren en el proceso, baja pureza del CO<sub>2</sub> obtenido, altos costos de operación, corrosión de equipos [4].

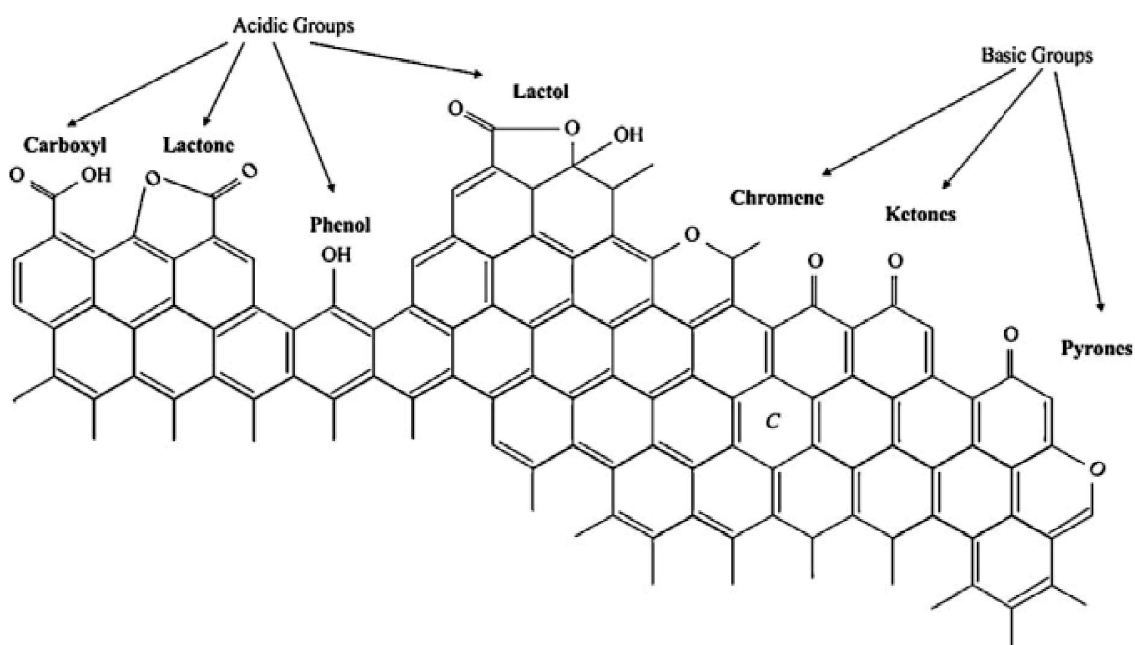
La adsorción se basa en las interacciones entre el gas y la superficie del adsorbente, por medio de fuerzas intermoleculares. Aspectos como la temperatura, presión parcial del gas, fuerzas superficiales y la porosidad del adsorbente influyen en la cantidad de gas que puede ser adsorbido [4].

Se recomienda que un adsorbente adecuado para la captura de CO<sub>2</sub> debe tener un alta área superficial, una cinética rápida, una alta selectividad por el CO<sub>2</sub>, buenas condiciones de regeneración, una estabilidad de los ciclos de adsorción-desorción, una alta tolerancia a impurezas y por supuesto un bajo costo [49]. Uno de los adsorbentes que más se utiliza para la captura de CO<sub>2</sub> es el carbón activado por su gran capacidad adsorptiva y tolerancia al vapor de agua de los gases de combustión, alta estabilidad térmica, favorable cinética de adsorción, alta capacidad de adsorción a altas presiones, aunque presenta inconvenientes como la baja capacidad de adsorción a condiciones medias, diferentes precursores tienen diferente porosidad, se puede envenenar con impurezas como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> [49], [50].

Se ha convergido en que una de las características importantes que influyen en la adsorción del  $\text{CO}_2$ , es la microporosidad del carbón activado, por encima del área superficial de este, condiciones de operación (presión) y la química de la superficie del adsorbente [7], [50]–[53]. Sin embargo, esta última es comúnmente modificada para que tenga mayor proporción de grupos funcionales básicos y que aporten pH alcalino al carbón activado [5], [51], [54],

La química de la superficie del carbón activado depende mucho de los átomos heterogéneos que se encuentran presente en dicha superficie, átomos como el nitrógeno, azufre, oxígeno, hidrogeno y fosforo se pueden encontrar en el carbón activado [55]. Tanto el método de activación (en activación química) como el precursor influyen en los átomos y su configuración en la superficie del carbón activado [26], [29], [56].

**Figura 1-3.** Grupos funcionales básicos y ácidos de la superficie de un carbón activado [55].



La supresión de grupos funcionales oxigenados, como el carboxílico, fenoles, carbonilos, quinonas, lactonas son los que le dan el carácter ácido a la superficie y son generados cuando dicha superficie es oxidada con vapor de agua o  $\text{CO}_2$ . Mientras que el carácter

básico del carbón activado se debe a los electrones de los enlaces  $\pi$  ( $\pi$ ) que atraen los protones; dichos electrones pueden actuar como una base de Lewis, haciendo que la superficie del carbón activado atraiga los protones en una solución [55].

La modificación de la superficie del carbón se puede llevar a cabo por diferentes métodos, un método empleado es la descomposición de los grupos funcionales ácidos, los cuales se degradan a temperaturas superiores a los 700°C, generalmente usando una atmosfera inerte como el  $N_2$  y He o en ocasiones utilizando  $H_2$  [57], [58]. Otro de los métodos más empleados es la impregnación con amoníaco o un compuesto orgánico que contenga  $N_2$  en forma de amina o imida; este tratamiento resulta en la eliminación de los grupos oxigenados y en la incorporación de grupos nitrogenados [34], [55], [58], [59].

Los carbones activados modificados para tener una mejor capacidad de capturar  $CO_2$ , pueden presentar una disminución en su superficie e incluso disminución en el volumen de poro, pero son aquellos carbones activados que poseen mayor proporción de microporos que meso y macróporos y que tienen grupos funcionales básicos y/o nitrogenados los que presentan mayor afinidad por el  $CO_2$ , que carbones activados con mayor área superficial, y sin estas características, haciéndolas de suma importancia para la captura de este gas [5], [7], [50]–[54], [58]–[60].

## 1.4 Cogasificación

La activación consiste principalmente en una gasificación parcial de algún material carbonoso, tal como se había comentado en uno de los subcapítulos previos. Dicha gasificación consiste de dos etapas, una pirolisis del material precursor y la gasificación del char obtenido de dicha pirolisis. Esta gasificación es la etapa más lenta de las dos [61], muchos estudios se han enfocado en la interacción de la biomasa y el carbón durante su gasificación, más específicamente de la interacción de los char en este paso; algunos autores reportan efectos sinérgicos entre los componentes de la biomasa y el carbón, mientras otros solo reportan efectos aditivos.

En un análisis termogravimétrico de la cogasificación con vapor de coque y bagazo de caña, se encontró que la velocidad de pérdida de masa es proporcional al contenido de bagazo en la mezcla en la etapa de pirolisis, esta efecto se le endilga a los minerales alcalinotérreos de la biomasa, como el potasio [61], [62], otros atribuyen esta sinergia a la cantidad de hidrogeno y oxigeno en la biomasa produciendo radicales de H y OH, también se encontró que el char obtenido contiene altas cantidades de K lo que indica de una posible interacción entre el potasio liberado y el char producido [63].

Otro estudio indica que la adición del carbón durante una copirolysis, aumenta la cantidad del char obtenido, y que las interacciones entre los sólidos suceden entre los 390-800°C [64]; y que la porosidad del char remanente es mayor que cuando se gasifica solo el carbón [65]. Puede que el efecto no se observe en la cantidad del char obtenido, pero si en la cantidad y calidad de los gases producidos, como por ejemplo cuando se gasificó madera con lignita, que al aumentar la proporción de lignita se aumentó la concentración de hidrogeno disminuyendo la del metano [66], o que la cogasificación aumenta la producción de gases y la concentración de hidrogeno en comparación con los valores esperados por separado [67].

## **2. Producción de carbón activado**

En este capítulo se presenta el proceso de la producción de carbón activado mediante la cogasificación de carbón y bagazo de caña con los gases producidos a partir de la combustión de gas licuado de petróleo (GLP), dándole así continuidad a las investigaciones realizadas previamente en el grupo de investigación TAYEA. Se evaluó el efecto de la proporción de carbón y biomasa en la mezcla original y el tiempo de la reacción sobre el rendimiento del carbón activado producido y sus propiedades porosas.

### **2.1 Experimental**

#### **2.1.1 Materiales y preparación**

Los materiales utilizados para la preparación de carbón activado fueron carbón subbituminoso y bagazo de caña de azúcar. A ambos materiales se le realizó caracterización mediante análisis próximo y análisis último. El procedimiento llevado a cabo para la activación fue el siguiente:

- El material se secó naturalmente, utilizando la temperatura del ambiente.
- Posterior al secado, el material se molió y se tamizó hasta obtener partículas de entre 1 y 2.38 mm, con el fin de obtener el carbón activado granular y no en polvo y también evitar la pérdida de material por el exhosto del horno rotatorio.
- Las mezclas de los dos materiales a activar son de proporciones 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1, en aquellas donde la proporción es 0:1 y 1:0 se alimentó el material puro, bagazo y carbón.

Las mezclas de carbón y de bagazo se codifican de la siguiente manera AC(t)B(%b)C(%c), donde (t) es el número de horas que se utilizó para activar, (%b) y (%c) son los porcentajes de bagazo y carbón respectivamente en la mezcla cruda sin activar.

### **2.1.2 Activación**

El proceso de activación de las mezclas de carbón mineral y la biomasa se llevó a cabo con los gases producidos a partir de la combustión de gas licuado de petróleo (GLP), el cual es principalmente una mezcla de propano y butano. La combustión se realizó en un mechero Bunsen, cuya llama se encontraba dentro de una cámara de combustión y posteriormente ingresan en el horno rotatorio, donde se encuentra el material a activar.

La activación se realizó a una temperatura de 800°C, a la que se llegó con una tasa de calentamiento de 5°C/min. Cuando se alcanzó los 800°C, se mantuvo la temperatura por 4, 5, 6, 7 y 8 horas, al terminar este tiempo se enfrió naturalmente, reemplazando los gases de combustión por nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente, evitando así reacciones adicionales. La alimentación de los gases de combustión se hizo cuando la temperatura dentro del horno supera los 150°C para evitar la condensación del vapor del agua en dichos gases.

La activación se llevó a cabo en un reactor rotatorio, conocido también como horno rotatorio de tamaño piloto, el cual se calienta con resistencias eléctricas. El reactor consta principalmente de un tubo de acero inoxidable de 1250 mm de largo, con diámetro interno de 62.71 mm y un grosor de pared de 5.16 mm. El tubo rota sobre su eje axial a una frecuencia de aproximadamente 8.85 rpm, y en esta frecuencia se garantiza que el régimen de los sólidos dentro del tubo es el régimen Rolling, dicho régimen se calculó a partir de la ecuación 1-4.

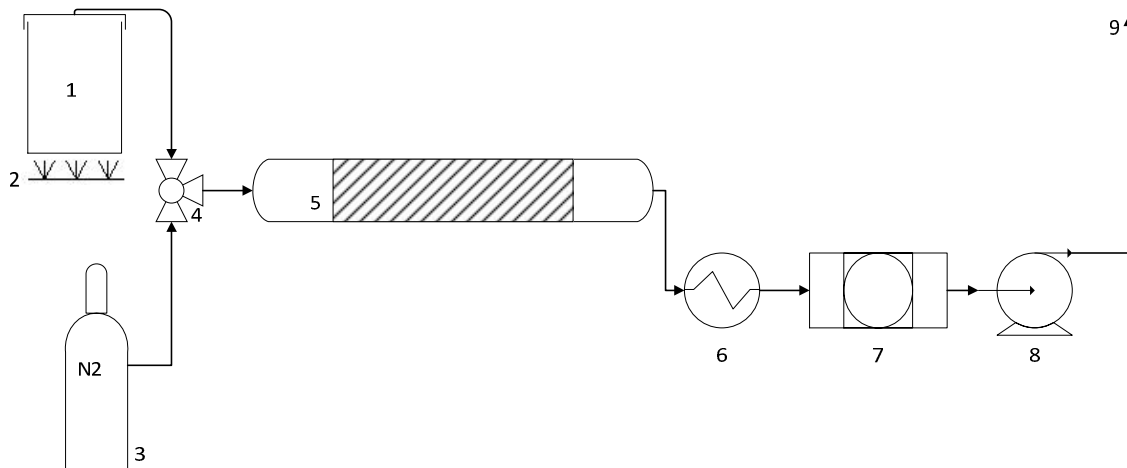
Con el fin de evitar la condensación del tar producido dentro del horno se posiciona un condensador a la salida del tubo de acero y un filtro de silica gel.

En la Figura 2-1 se presenta un esquema básico del proceso de la producción de carbón activado.

En la Figura 2-2 se esquematiza las etapas seguidas para la producción del carbón activado utilizando los gases de combustión.



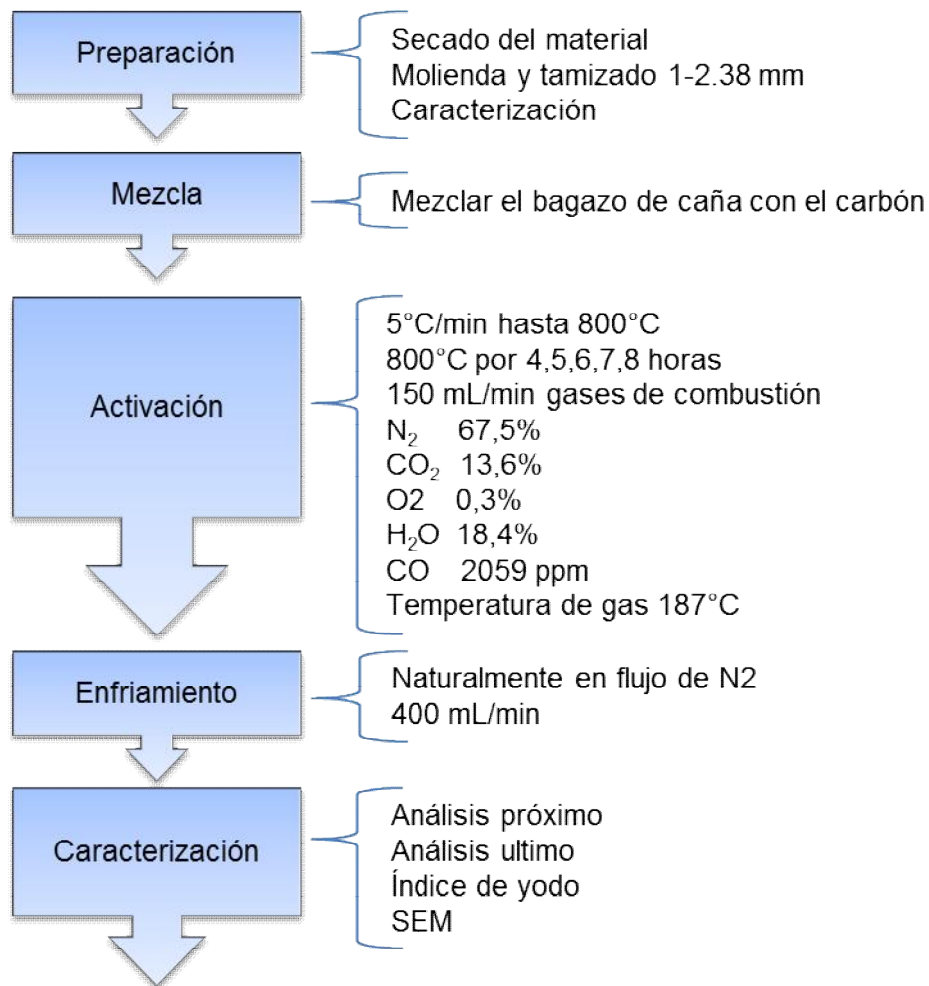
**Figura 2-1.** Diagrama de flujo del proceso de producción de carbón activado mediante los gases de combustión.



- 1) Cámara de combustión
- 2) Mechero Bunsen
- 3) Nitrógeno gaseoso
- 4) Válvula de tres vías
- 5) Horno rotatorio
- 6) Condensador
- 7) Filtro de sílice
- 8) Bomba de vacío
- 9) Salida al ambiente

Los ensayos se realizaron en el Laboratorio de Ciencias de la Energía de la Universidad Nacional De Colombia sede Medellín.

**Figura 2-2.** Esquema del proceso de la producción de carbón activado.



### 2.1.3 Análisis termogravimétrico

Para confirmar la presencia o ausencia de sinergia al momento de la cogasificación, se realizó un análisis termogravimétrico con condiciones similares a las que se realizó la cogasificación en el horno rotatorio. Las mezclas a las que se les realizó estas pruebas tuvieron la misma proporción que las mezclas activadas en el horno rotatorio. Los gases de combustión fueron generados sintéticamente, es decir se mezcló el vapor de agua con el CO<sub>2</sub> y el nitrógeno; y las concentraciones de estos gases se tomaron con base teórica de la combustión completa del propano.



La codificación de las mezclas para el análisis termogravimétrico es igual a la codificación previamente mencionada, solo mencionando la proporción de bagazo y carbón.

### 2.1.4 Caracterización del producto obtenido

El material obtenido se caracterizó mediante análisis próximo y último siguiendo los lineamientos de las normas ASTM D7582-12 y ASTM D3176-09 respectivamente, para conocer el estado de conversión de los productos obtenidos en la activación.

También se caracterizó la capacidad de adsorción de Yodo bajo la norma ASTM D4607-14.

Los análisis últimos fueron realizados en el Laboratorio de Ciencias de la Energía de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín; los análisis próximos y el índice de Yodo fueron realizados en el Laboratorio de Carbones de la misma sede.

La morfología de los carbones activados producidos fue evaluada mediante micrografías tomadas con la técnica de microscopía electrónica la cual utiliza los electrones retrodispersados por la superficie para generar imágenes de alta resolución [68]. El equipo utilizado fue un SEM JEOL JSM 5910 LV, con detectores BES y SEI, perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

## 2.2 Resultados y discusión

A continuación se presenta los resultados obtenidos de las pruebas de activación realizadas, la caracterización de los materiales involucrados en dichas activaciones y el análisis termogravimétrico llevado a cabo.

## 2.2.1 Material precursor

En la Tabla 2-1 se presenta los resultados obtenidos de los análisis próximo, último y del análisis químico de las cenizas del bagazo de caña de azúcar y carbón.

**Tabla 2-1.** Resultados de los análisis próximo y último realizados al bagazo caña y al carbón mineral utilizados en la activación.

Análisis (% peso)	Bagazo de caña	Carbón mineral
<b>Cenizas</b>	5.09	9.18
<b>Humedad</b>	8.16	9.00
<b>Material volátil</b>	81.06	40.59
<b>Carbono fijo</b>	5.69	41.23
<b>C</b>	43.11	59.86
<b>H</b>	5.42	4.38
<b>N</b>	0.29	1.48
<b>S</b>	0.11	0.57
<b>O</b>	44.30	24.53

**Tabla 2-2.** Resultado del análisis químico de las cenizas del bagazo de caña y el carbón mineral.

Oxido elemental (% peso)	Bagazo de caña	Carbón mineral
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.11	1.53
<b>K<sub>2</sub>O</b>	5.72	0.27
<b>CaO</b>	3.31	18.69
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.62	17.49
<b>MgO</b>	3.08	7.10
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48.68	26.24
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	23.11	14.83
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2.66	11.47

Se puede concluir que el bagazo de caña tiene aproximadamente el doble del material volátil del carbón utilizado, pero tan solo una cuarta parte del carbono fijo de este, lo que indica una pérdida inicial de masa muy rápida por parte del bagazo de caña utilizado, alrededor de los 400°C, que se atribuye a la liberación de los volátiles. Aunque la

diferencia entre la cantidad total de cenizas no es elevada, también se puede observar una diferencia en el contenido de  $K_2O$ , el cual puede tener un efecto catalítico en la gasificación.

## 2.2.2 Activación

A continuación se presenta los resultados obtenidos de las actividades de activación y caracterización de la producción de carbón activado a partir de la mezcla de carbón con biomasa con gases de combustión. En la Figura 2-3 y Figura 2-4 se presenta el comportamiento del rendimiento y del burn-off de carbón activado obtenido con relación al contenido de carbón mineral en la mezcla y al tiempo que se mantuvo la temperatura de  $800^{\circ}C$ ; el rendimiento es la cantidad de carbón activado producido con relación a la cantidad de masa de la mezcla alimentada y el burn-off es la masa de carbono que reacciona con relación a la masa de carbono que fue alimentado en la mezcla.

El rendimiento del carbón activado producido se calculó utilizando la ecuación

$$\%rendimiento = \frac{\text{masa carbón activado}}{\text{masa inicial alimentada}} \times 100 \quad (6) \text{ y}$$

el Burn Off con la ecuación

$$\text{Burn} - \text{off} = \left(1 - \frac{\text{masa producto final} \times \text{contenido de carbono}}{\text{masa inicial alimentada} \times \text{contenido de carbono}}\right) \times 100 \quad (7) \text{ tal}$$

como lo indica Zhu [26].

$$\%rendimiento = \frac{\text{masa carbón activado}}{\text{masa inicial alimentada}} \times 100 \quad (6)$$

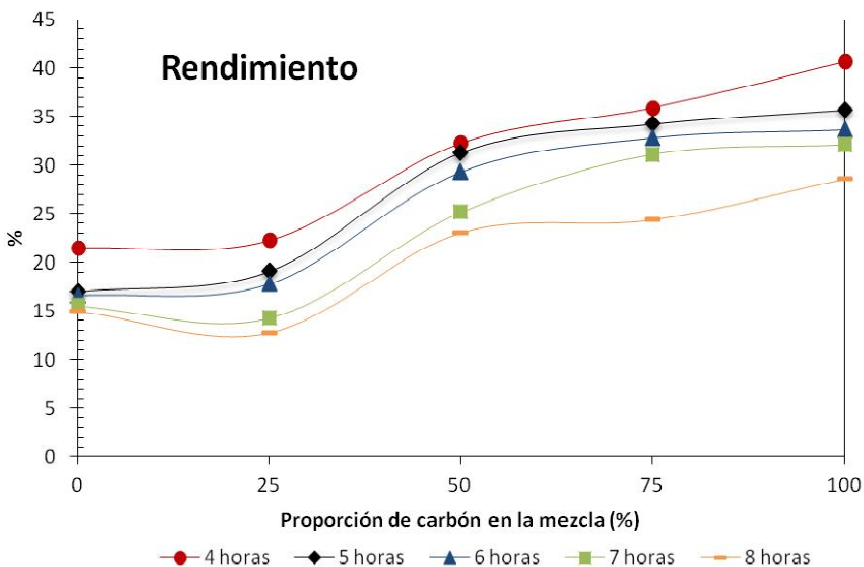
$$\text{Burn} - \text{off} = \left(1 - \frac{\text{masa producto final} \times \text{contenido de carbono}}{\text{masa inicial alimentada} \times \text{contenido de carbono}}\right) \times 100 \quad (7)$$

En la Figura 2-3, se puede observar como el rendimiento aumenta cuando la proporción de carbón en la mezcla cruda aumenta, esto se debe a que el bagazo de caña tiene un contenido muy alto de material volátil comparado con el carbón mineral, es decir después de la etapa de pirólisis todavía hay mas material presente para gasificar proveniente del carbón mineral que del bagazo de caña.

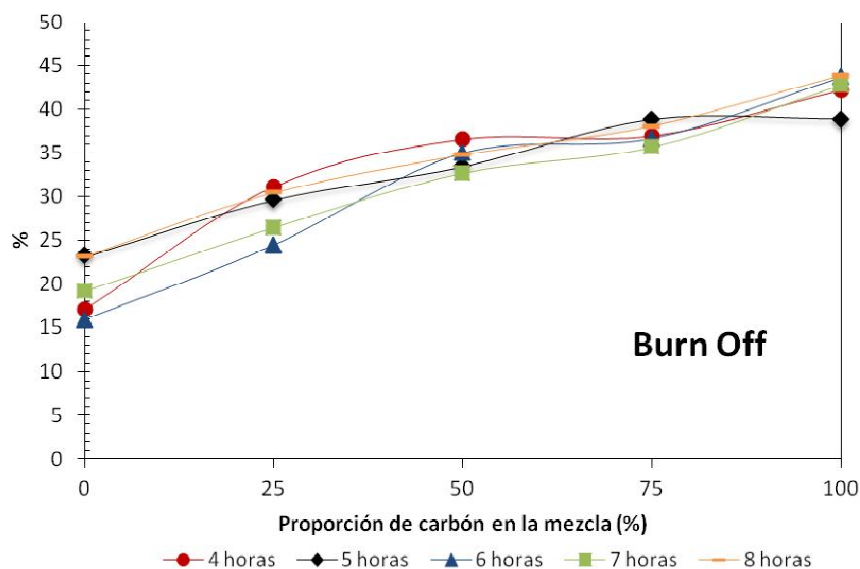
También se observa que al aumentar el tiempo que se mantiene los  $800^{\circ}C$ , el rendimiento disminuye, pero este no se estabiliza en una cantidad, lo que puede significar que la mezcla carbón-bagazo de caña todavía contiene material volátil por

liberar y que el carbono fijo puede seguir reaccionando con los gases activantes. Esto es plausible ya que la reacción de activación es muy lenta y toma mucho tiempo, en ocasiones hasta 24 horas [69].

**Figura 2-3.** Comportamiento del rendimiento de carbón activado producido con respecto al tiempo de la activación y a la proporción de carbón en la mezcla original.

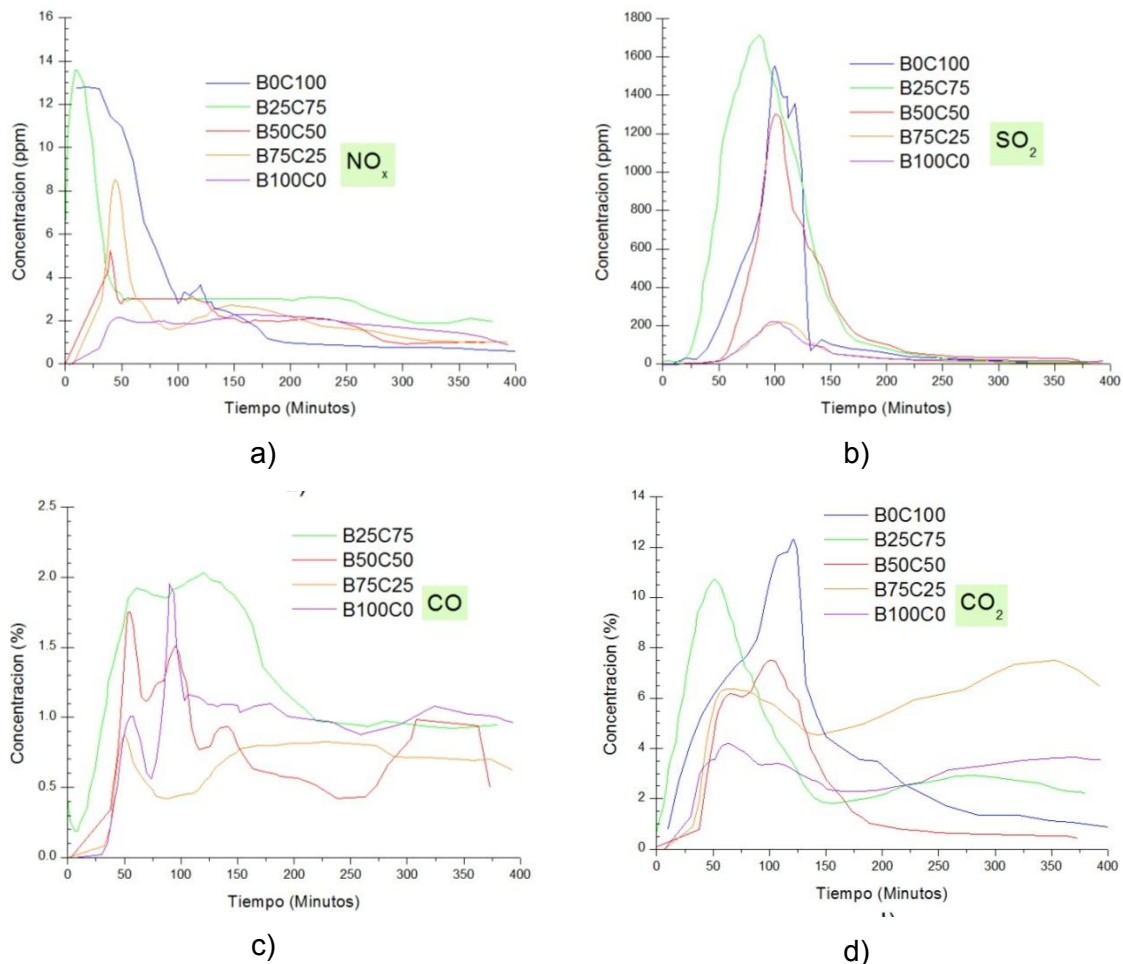


**Figura 2-4.** Comportamiento del burn-off en la producción de carbón activado con respecto al tiempo de la gasificación y la proporción de carbón en la mezcla cruda.



En la Figura 2-4 se puede observar que cuando en la mezcla hay una mayor cantidad de carbón mineral, la cantidad de carbono que reaccionó es mucho mayor, valores tan bajos de burn-off cuando la mezcla es principalmente biomasa significa que aunque la biomasa pierde una cantidad de masa muy alta, todavía contiene gran cantidad de carbón en el producto final, lo que indica que el material proveniente de la biomasa puede seguir reaccionando.

**Figura 2-5.** Análisis de los gases generados en el proceso de activación en el analizador de gases HORIBA PG 250. a)  $\text{NO}_x$ , b)  $\text{SO}_2$ , c)  $\text{CO}$ , d)  $\text{CO}_2$ .



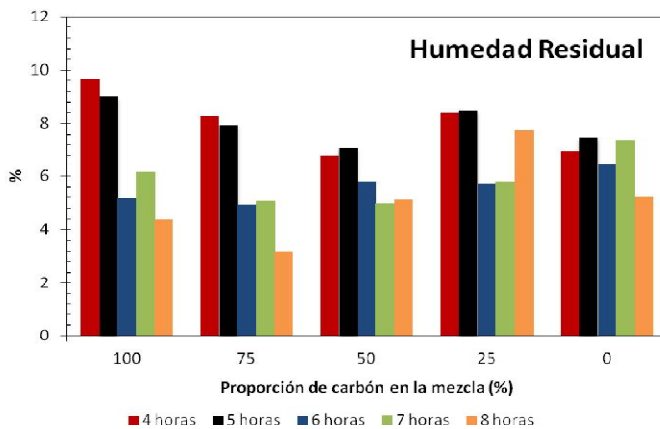
De los análisis de los gases generados dentro del horno rotatorio, se puede observar que el  $\text{NO}_x$  y el  $\text{SO}_2$  presentan un pico a empezando el proceso de activación, es decir a temperaturas bajas, lo que indica que dichos compuestos hacen parte del material volátil

liberado a temperaturas por debajo de los 600°C; ya que a temperaturas superiores a esta no se evidencia concentraciones elevadas de estos compuestos.

Con respecto al CO que es un producto de la gasificación con CO<sub>2</sub>, se observa un aumento en su concentración y una posterior estabilización de este, y el CO<sub>2</sub>, se observa una concentración alta iniciando la prueba de activación y un consumo de este cuando la concentración de los NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> disminuye, lo que puede ser un indicativo que después que sale el materia volátil del precursor sea carbón o biomasa, el CO<sub>2</sub> puede ingresar a la partícula más fácil para realizar la activación.

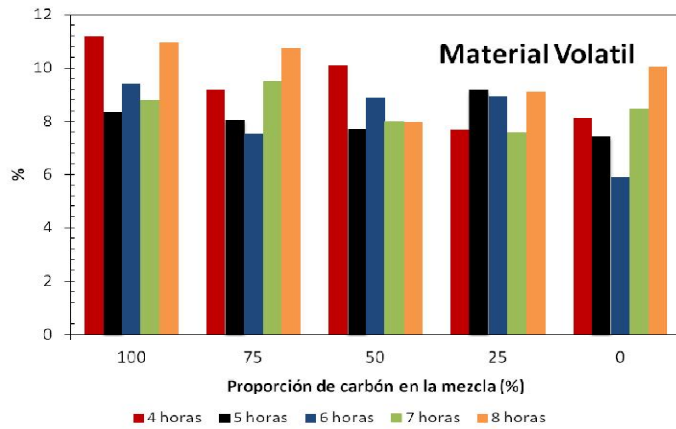
Cuando la mezcla contiene mayor proporción de carbón, la concentración de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> es mayor que cuando la mezcla está conformada principalmente por biomasa; para el CO<sub>2</sub> se observa que alcanza a tener picos de concentración más altos para cuando la mezcla es mayormente carbón, pero cuando la temperatura se acerca a los 800°C la concentración cae más rápido que cuando la mezcla es primordialmente bagazo de caña, esto se evidencia en la parte c), donde mezclas con alto carbón tienen concentraciones altas de CO, evidencia de la reacción de gasificación con CO<sub>2</sub>.

**Figura 2-6.** Comportamiento de los resultados de los análisis próximos realizados a los carbones activados producidos en el horno rotatorio; a) Humedad residual, b) Material volátil, c) Carbono fijo, d) Cenizas.

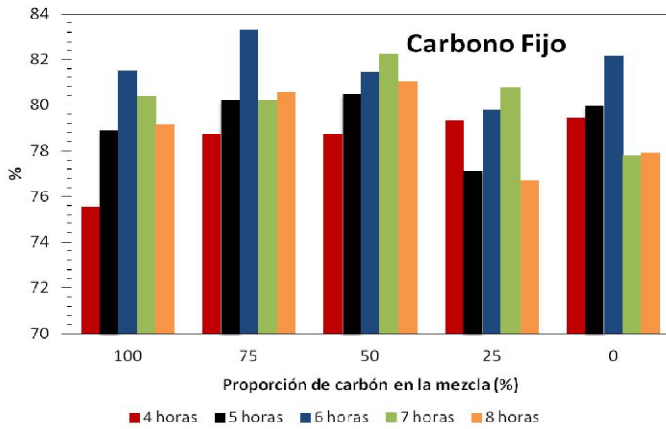


a)

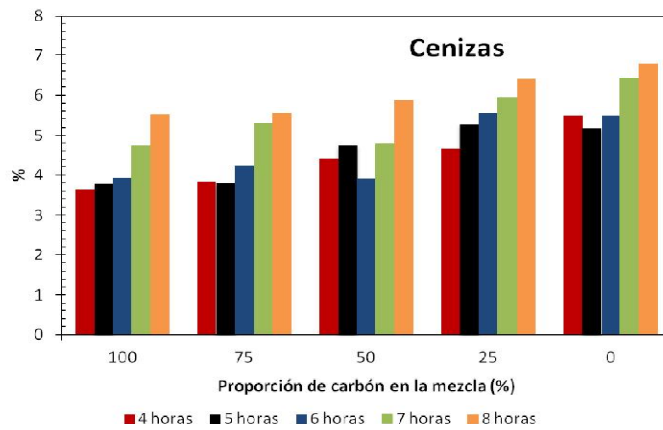




b)



c)



d)

En la Figura 2-6 a) se observa que la humedad residual de los carbones producidos está en un rango de entre 4 y 10%, por lo tanto es necesario un secado previo del carbón activado al momento de su utilización ya que dicha humedad utiliza los sitios activos del

carbón activado. En la Figura 2-6 b) se observa un contenido de material volátil relativamente alto, teniendo en cuenta que se mantuvo a una temperatura de 800°C y a temperaturas entre 350 y 400°C, se libera gran cantidad del material volátil surtido por compuestos como hidrogeno, dióxido de carbono, sulfuros de hidrogeno, metano entre otros. En la Figura 2-6 c) se muestra el carbono fijo del producto obtenido, se encuentra entre valores de 74 y 86%, valores altos teniendo en cuenta el valor de dicho parámetro en la mezcla cruda, se puede observar que la conversión de los precursores es alta, pero podría ser mayor.

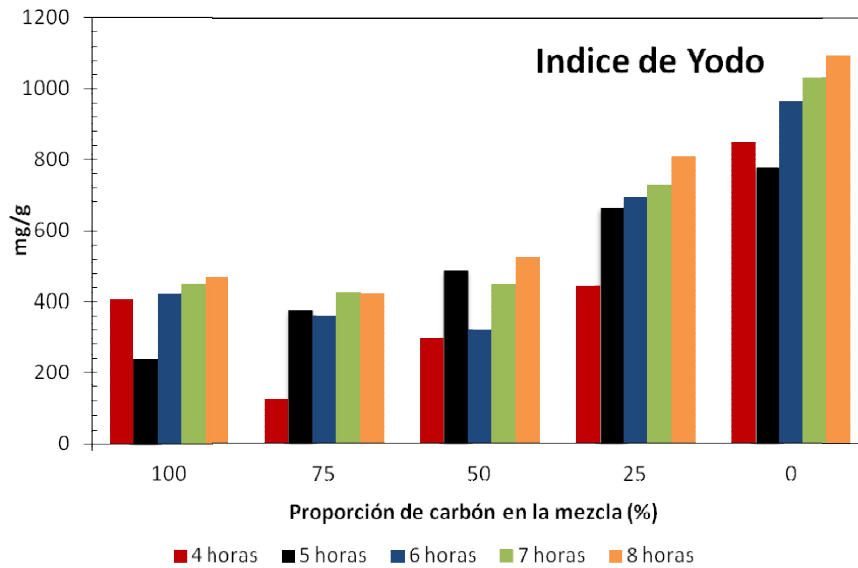
Con respecto a las cenizas, cuyo comportamiento se enseña en la Figura 2-6 d), se advierte un comportamiento que el producto cuyo precursor es principalmente biomasa presenta mayor porcentaje de cenizas que aquel proveniente del carbón mineral, y en las mezclas se observa que dicha cantidad es proporcional a la masa de biomasa y carbón; cabe mencionar también que el contenido de cenizas es igual o incluso más bajo que los precursores utilizados lo que se puede deber a que parte del material mineral presente en los precursores se volatiliza durante la gasificación, tal como lo indican Wu y Li [70]–[72], los cuales mencionan la volatilización de parte del material mineral, específicamente de metales alcalinotérreos, siendo de mayor volatilización los metales monovalentes como el Na que los bivalentes como el Mg y Ca.

La cantidad de cenizas en el carbón activado es muy importante, porque dicho material mineral afecta la capacidad de adsorción del carbón activado, o disminuye la temperatura de ignición del carbón.

Para la caracterización de la superficie del carbón activado producido, se utilizó el índice de yodo, que es un indicador del área superficial del carbón activado, ya que el yodo se puede adsorber en una monocapa y por su tamaño se alberga en los micróporos.

En la Figura 2-7 se aprecia una tendencia a un mayor índice de yodo cuando la mezcla precursora es principalmente bagazo de caña, y también se percibe que el índice de yodo aumenta cuando el tiempo que se mantiene la temperatura de 800°C aumenta.

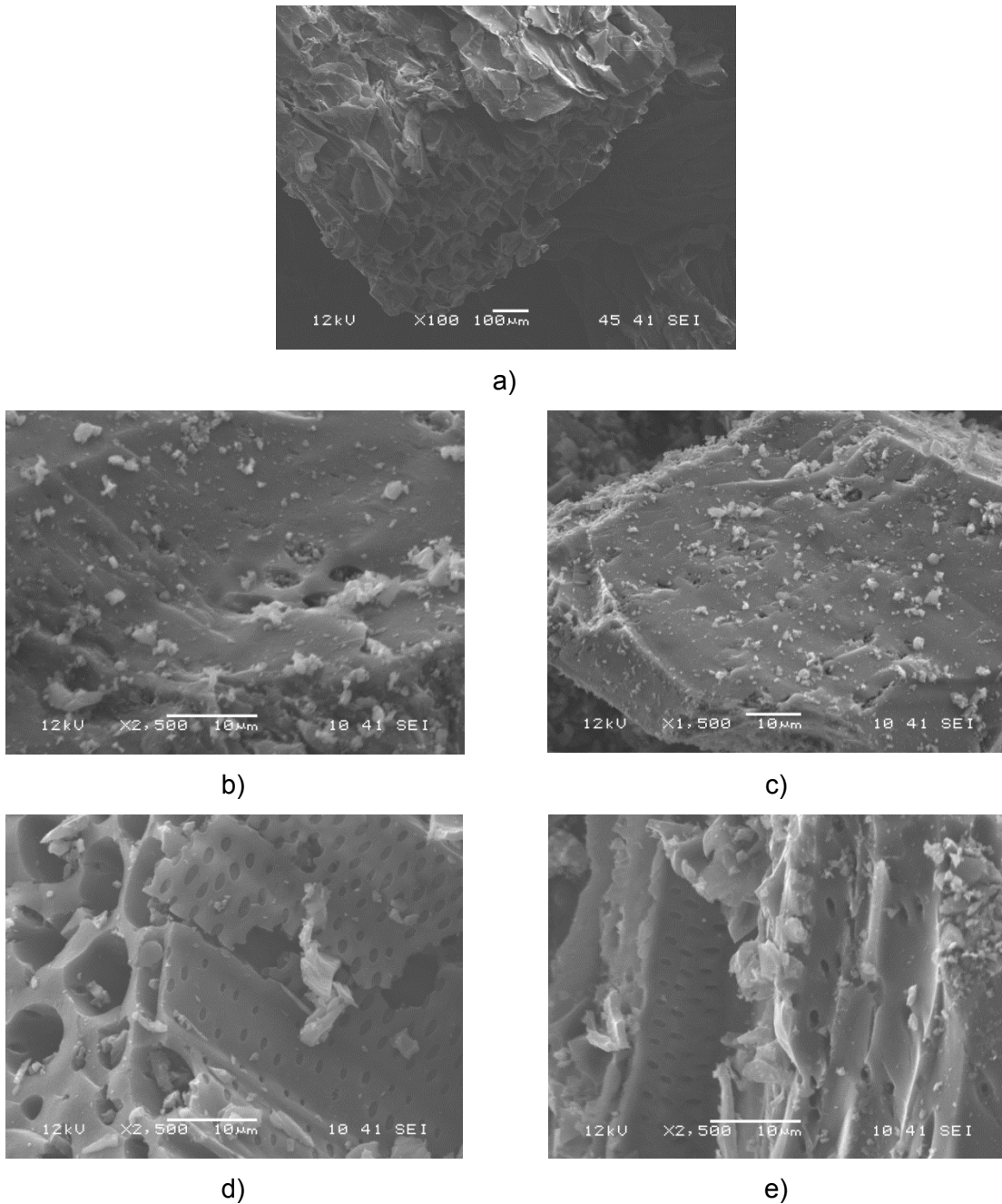
**Figura 2-7.** Resultado de los análisis de índice de yodo realizados a los carbones activados producidos en el horno rotatorio a partir de la mezcla de carbón y biomasa.



También se puede apreciar una caída en la pendiente del índice de yodo, es decir, una estabilización de dicho índice, cuando el contenido del carbón en la mezcla cruda supera el 50%, especialmente cuando los tiempos de gasificación son mayores a las 6 horas, por lo anterior se expone que tiempos de gasificación de 4 y 5 horas son muy cortos para la producción de carbón activado, particularmente cuando el material a activar es carbón mineral, ya que para este caso de la activación en el horno rotatorio, donde el tamaño de las partículas activar fue superior a 1 mm, la liberación de los volátiles a temperaturas inferiores a los 600°C tienen un papel importante en la formación de poros primarios, que permiten al vapor de agua y al CO<sub>2</sub> entrar en la partícula y reaccionar; es posible que por esto el índice de yodo sea superior cuando se utiliza bagazo de caña que carbón mineral, ya que este primero tiene mayoría de material volátil.

Las micrografías fueron realizadas a las muestras de carbón con tiempos de gasificación de 8 horas, debido a que son aquellas muestras con mejores resultados del índice de yodo.

**Figura 2-8.** Micrográficas SEM: a) Bagazo de caña crudo, b) y c) partículas de carbón después de activar, d) y e) partículas de bagazo de caña después de activar.



En la micrografía a) se observa la estructura de la fibra del bagazo de caña, se alcanza a apreciar una estructura de canales tubulares a lo largo de la partícula. En las micrográficas b) y c), se alcanza a observar poros en la superficie de las partículas de carbón activado, pero no en la misma abundancia que se observa en las micrográficas d)

y e), de las cuales se observa que las partículas que carbón activado proveniente del bagazo mantiene la estructura tubular, y es esta estructura tubular la que permite la salida del material volátil y la entrada de los gases de combustión activantes, los cuales atacan la pared de dichos canales [73]. De lo anterior se puede decir que las partículas de bagazo de caña son más susceptibles a los ataques químicos del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.2.3 Análisis termogravimétrico

Como se mencionó previamente, se realizó pruebas de gasificación en una termobalanza en condiciones equivalentes a las condiciones que se activaron las mezclas en el horno rotatorio. Las mezclas utilizadas fueron las mismas que se utilizaron en las pruebas de activación en el horno rotatorio. Los gases activantes fueron simulados por una mezcla de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , en proporciones similares a las presentes en un gas de combustión calculado estequiométricamente. En la Tabla 2-3 se presenta la concentración de los gases empleados.

**Tabla 2-3.** Concentración de los gases utilizados para la gasificación dentro de la termobalanza.

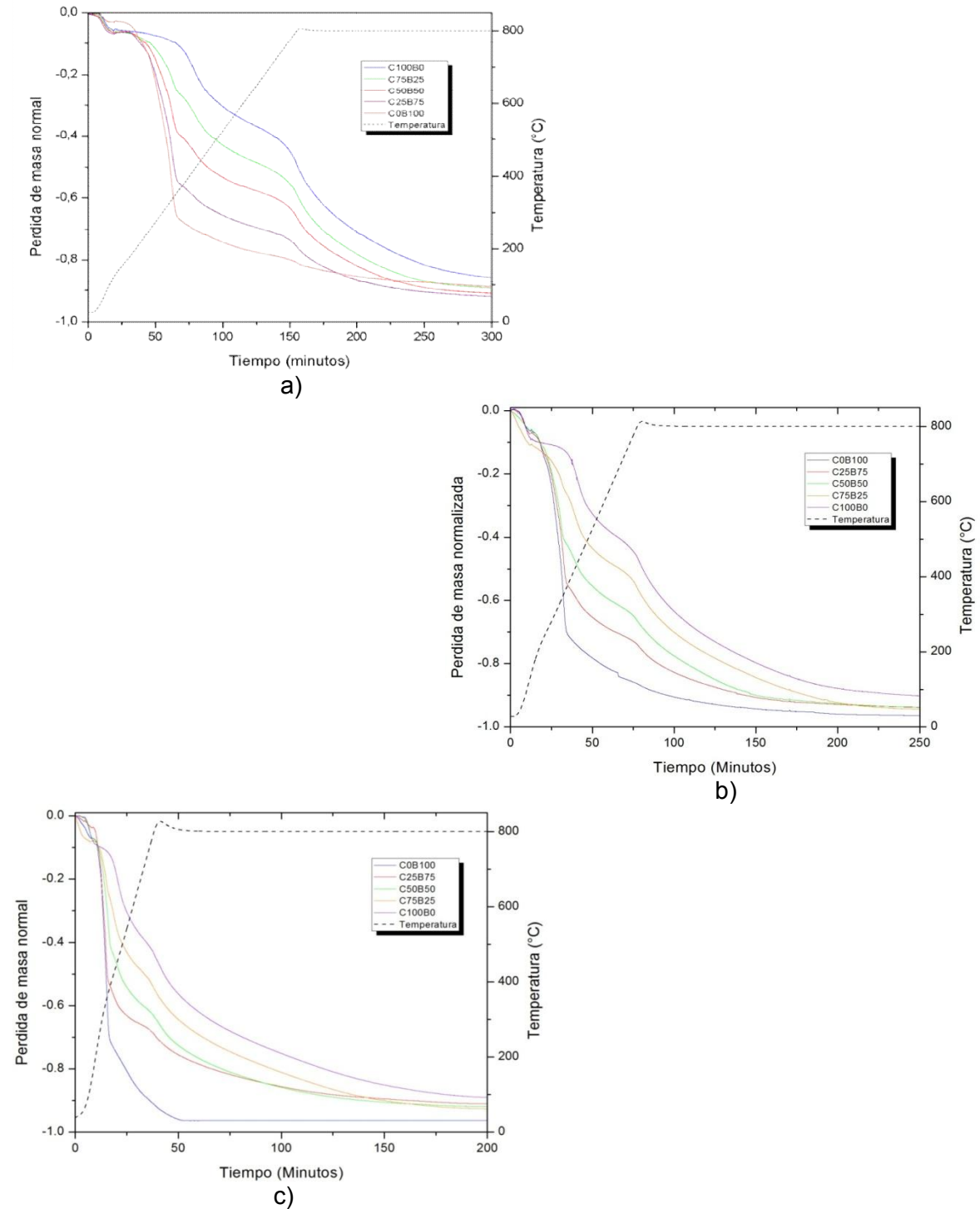
Gas	Concentración (%)
$\text{CO}_2$	20.83%
$\text{N}_2$	62.50%
$\text{H}_2\text{O}$	16.67%

La alimentación de los gases en especial el vapor de agua se realizó cuando la temperatura dentro de la termobalanza superaba los  $120^\circ\text{C}$  para evitar la condensación de este y causar perjuicios en el equipo.

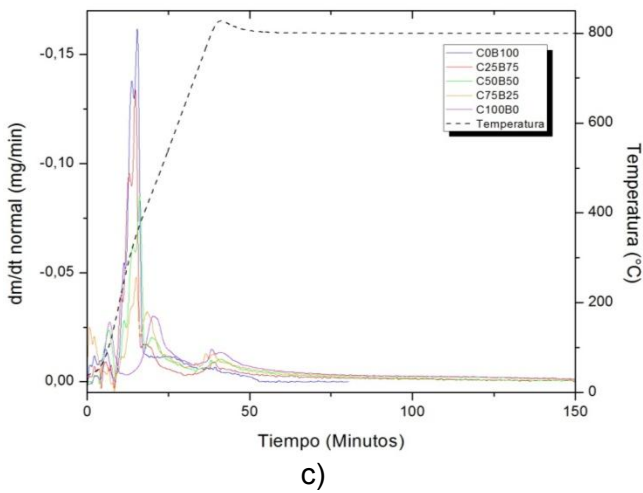
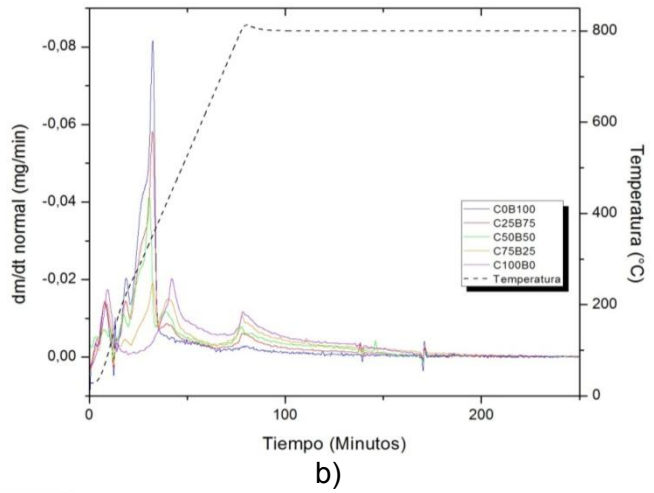
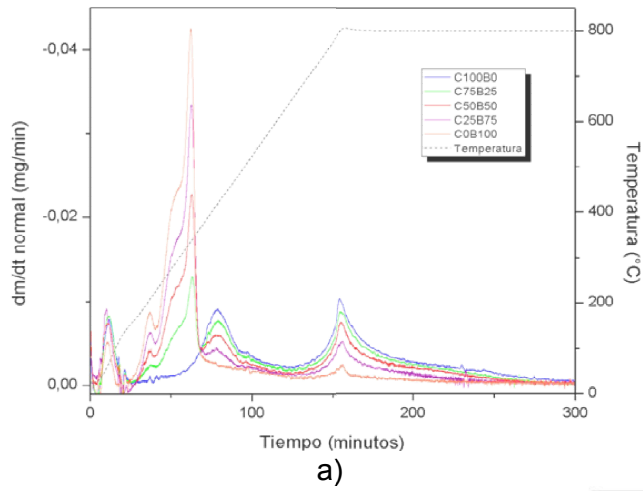
Se hicieron tres tandas de pruebas en la termobalanza con diferentes tasas de calentamiento, las tasas utilizadas fueron de 5, 10 y  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A continuación se presentan los resultados obtenidos de forma gráfica.

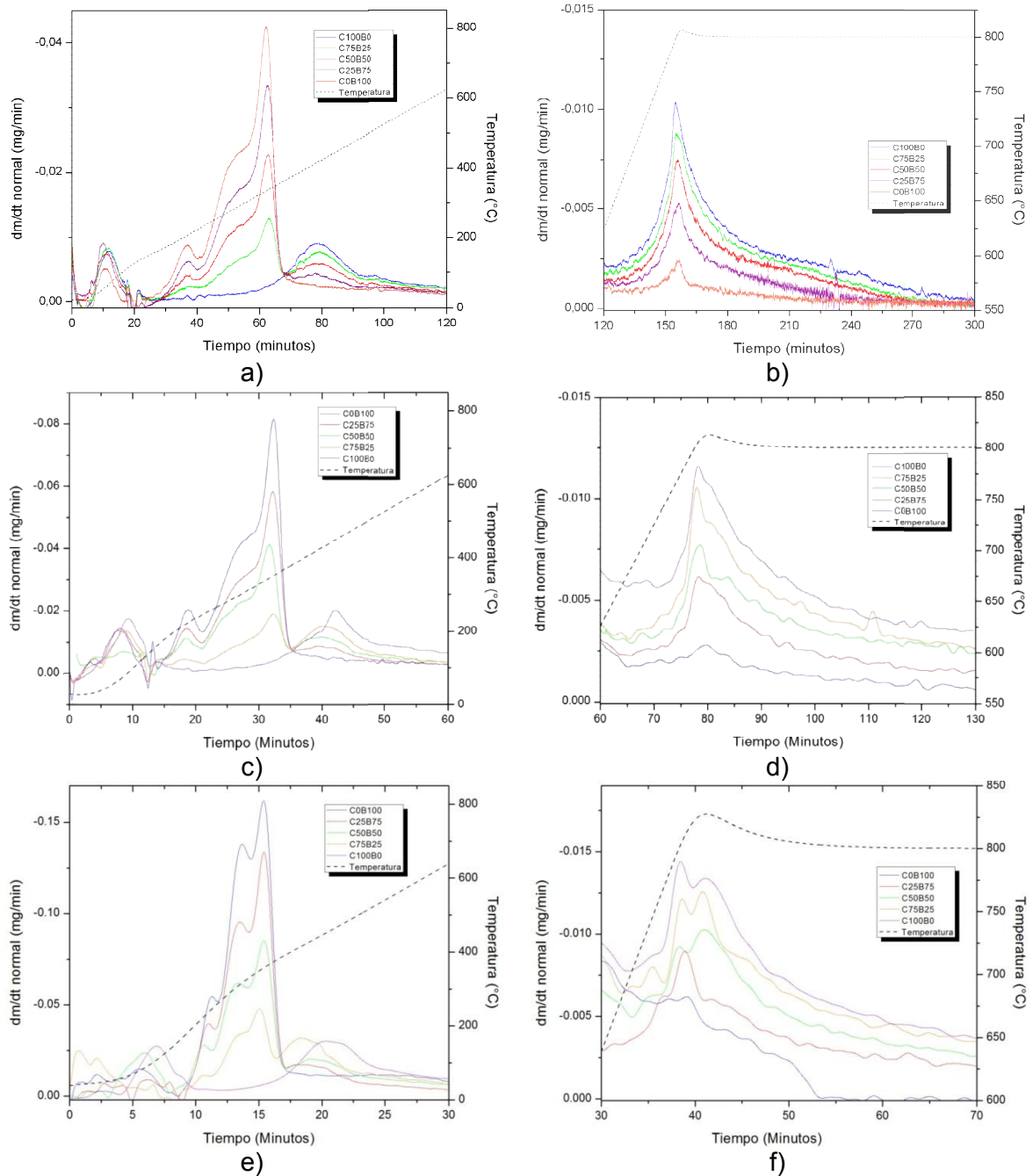
**Figura 2-9.** Análisis termogravimétrico de la reacción de cogasificación de bagazo de caña y carbón mineral a una rampa de calentamiento de a) 5°C/min; b) 10°C/min; c) 20°C/min.



**Figura 2-10.** Primera derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo con una tasa de calentamiento de a) 5°C/min; b) 10°C/min; c) 20°C/min.



**Figura 2-11.** Ampliación de las etapas de la reacción de activación de las mezclas, a) pirólisis 5°C, b) gasificación 5°C, c) pirólisis 10°C, d) gasificación 10°C, e) pirólisis 20°C, f) gasificación 20°C.



En las graficas de la Figura 2-9 se puede observar una pérdida de masa mucho mayor y más rápida en el bagazo de caña que en el carbón mineral, también se nota que el



residuo obtenido posterior a la gasificación realizada es mayor cuando no se mezcla el carbón con la biomasa. Mediante el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) se puede distinguir las diferentes etapas de la activación simultánea, es decir la carbonización o pirolisis y la gasificación, en la Figura 2-10 se muestra el análisis termogravimétrico diferencial, en los cuales se puede distinguir un pico muy alto, o sea, una pérdida de masa muy rápida con respecto a los otros picos, este pico pertenece a la liberación de los volátiles de la biomasa la cual se efectúa muy rápidamente.

En las graficas de la Figura 2-11 se exhibe una ampliación del análisis diferencial. En la Figura 2-11 a), c) y e) se observa una primera etapa de pérdida de masa, repartida en dos picos, que se deben a la liberación de los volátiles de la biomasa y a la degradación de la celulosa, hemicelulosa y lignina de dicha biomasa; dicho pico aparece en las dos velocidades de calentamiento a una temperatura cercana a los 350°C, aunque el inicio de los picos sucede desde los 200°C. Este pico no existe para el carbón sin mezclar, pues no contiene compuestos de esta naturaleza pero si presenta un pico que aparece mucho más tardío, a los 440°C para ambas tasas de calentamiento, que se debe a la perdida de volátiles del material. Se apercibe que el pico de los 350°C es proporcional a la cantidad de biomasa en la mezcla.

En la Figura 2-11 b), d) y f) se presenta el pico de la segunda etapa de la activación, es decir la gasificación del char generado en la pirolisis temprana, y se observa que aquellos sólidos sin mezclar son los que presentan mayor y menor velocidad de pérdida de masa, siendo el carbón el de mayor velocidad y la biomasa el de menor. Dicho pico aparece a temperaturas cercanas a los 700°C y alcanza su mayor altitud cuando la temperatura es cercana a los 800°C. Esto nos indica que el char generado a partir del carbón sin mezclar es mas reactivo que el char generado con las mezclas y el bagazo.

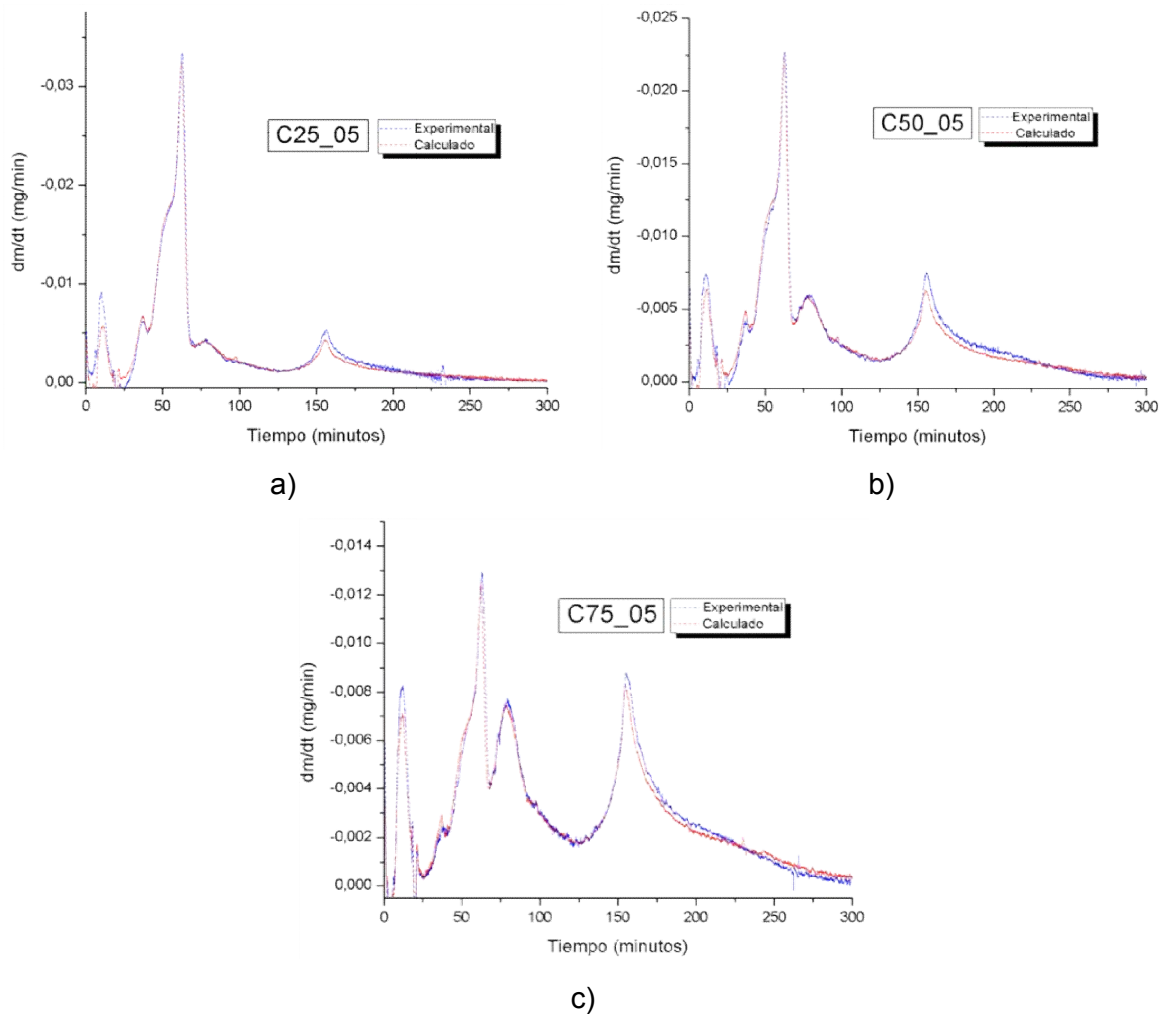
Para corroborar o desmentir la existencia de sinergia en la gasificación de la mezclas de carbón mineral y bagazo de caña de azúcar, se realizó una comparación entre el DTG obtenido de manera experimental y un DTG obtenido por la suma ponderada de los compuestos sin mezclar, de acuerdo a la ecuación  $DTG_{mz} = \sum DTG_i \cdot f_i$  (8).

$$DTG_{mz} = \sum DTG_i \cdot f_i \tag{8}$$

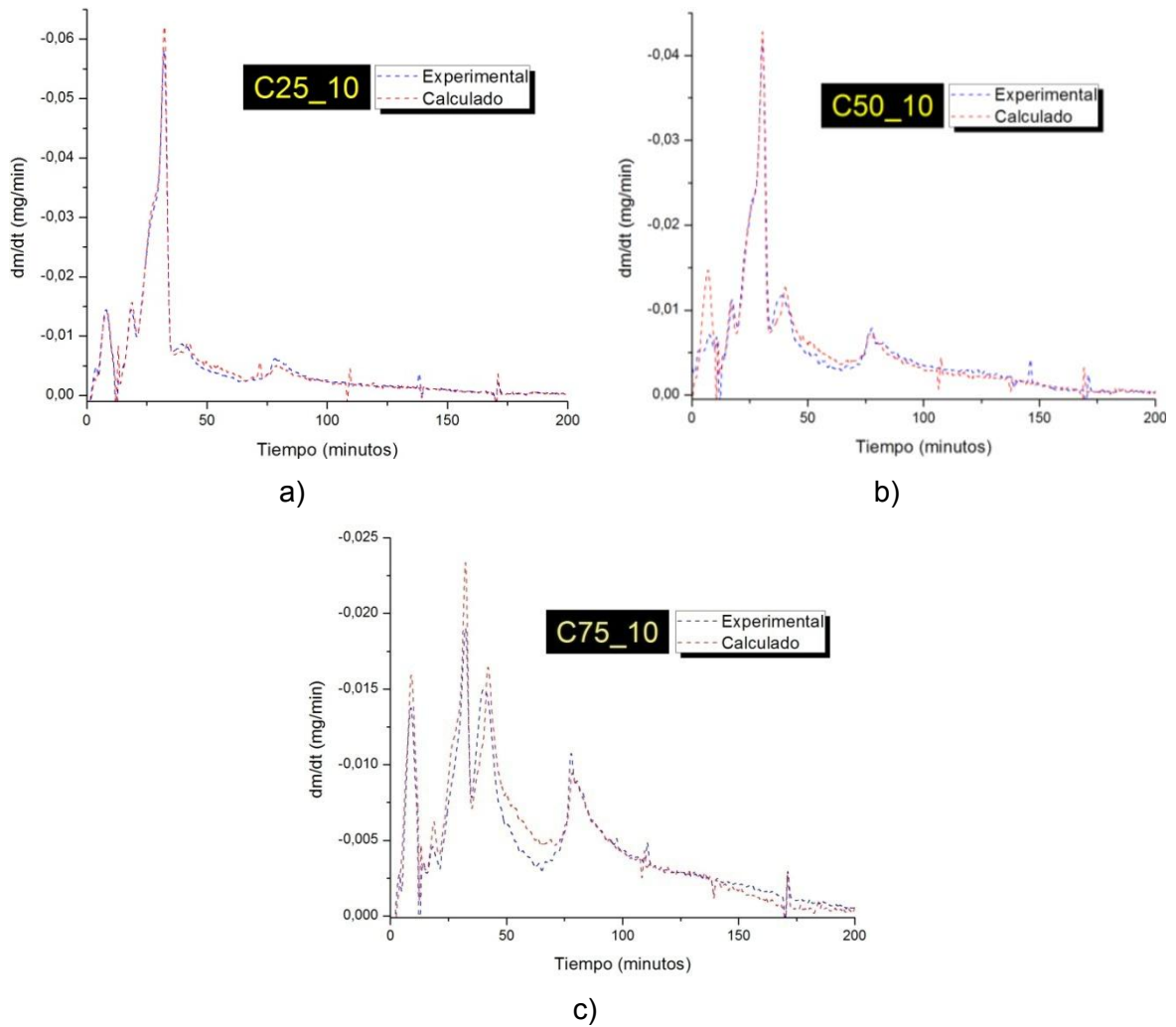
Donde  $DTG_i$  es el valor obtenido experimentalmente del carbón o bagazo respectivamente y  $f_i$  es la fracción de carbón o bagazo en la mezcla cruda.

Los resultados se presentan de manera grafica en las Figura 2-13 y Figura 2-14 para las dos tasas de calentamiento.

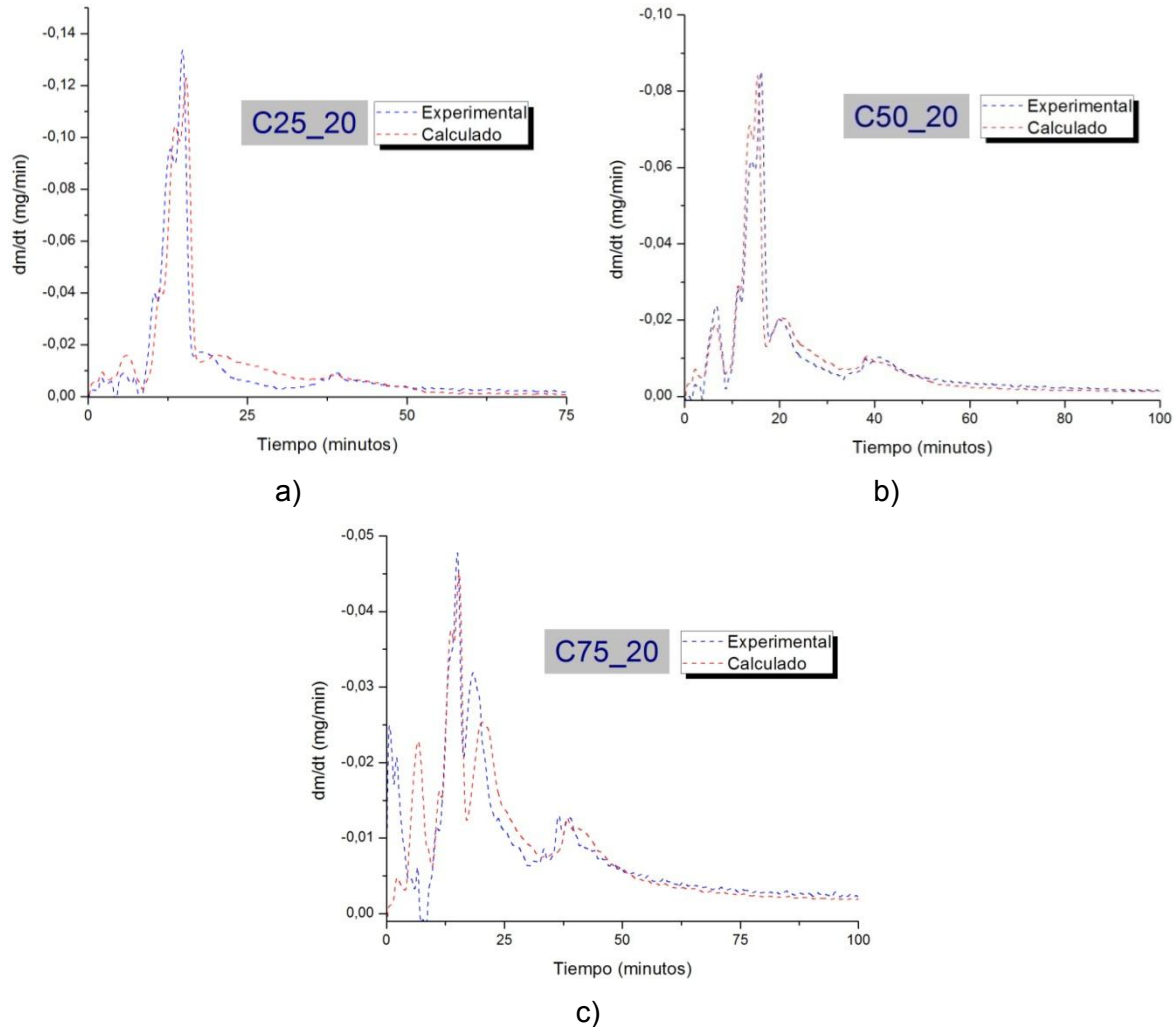
**Figura 2-12.** Comparaciones de la velocidad de pérdida de masa de las tres mezclas gasificadas experimental y ponderado con rampa de calentamiento de 5°C/min. a) 25% carbón; b) 50% carbón; c) 75% carbón en la mezcla original.



**Figura 2-13.** Comparaciones de la velocidad de pérdida de masa de las tres mezclas gasificadas experimental y ponderado con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) 25% carbón; b) 50% carbón; c) 75% carbón en la mezcla original.



**Figura 2-14.** Comparaciones de la velocidad de pérdida de masa de las tres mezclas gasificadas experimental y ponderado con rampa de calentamiento de 20°C/min. a) 25% carbón; b) 50% carbón; c) 75% carbón en la mezcla original.



En la graficas de la Figura 2-12, no se distingue desviación alguna entre las curvas de DTG calculadas y obtenidas experimentalmente, por el contrario en las tres graficas de la Figura 2-13 se puede observar una desviación leve de la altura y la intensidad de los picos, por ejemplo se nota que los picos pertenecientes a la liberación de los volátiles es menor en los valores experimentales que en el valor calculado, mientras que la altura del pico correspondiente a la etapa de gasificación es mayor en los valores experimentales, lo que puede indicar la presencia de sinergia

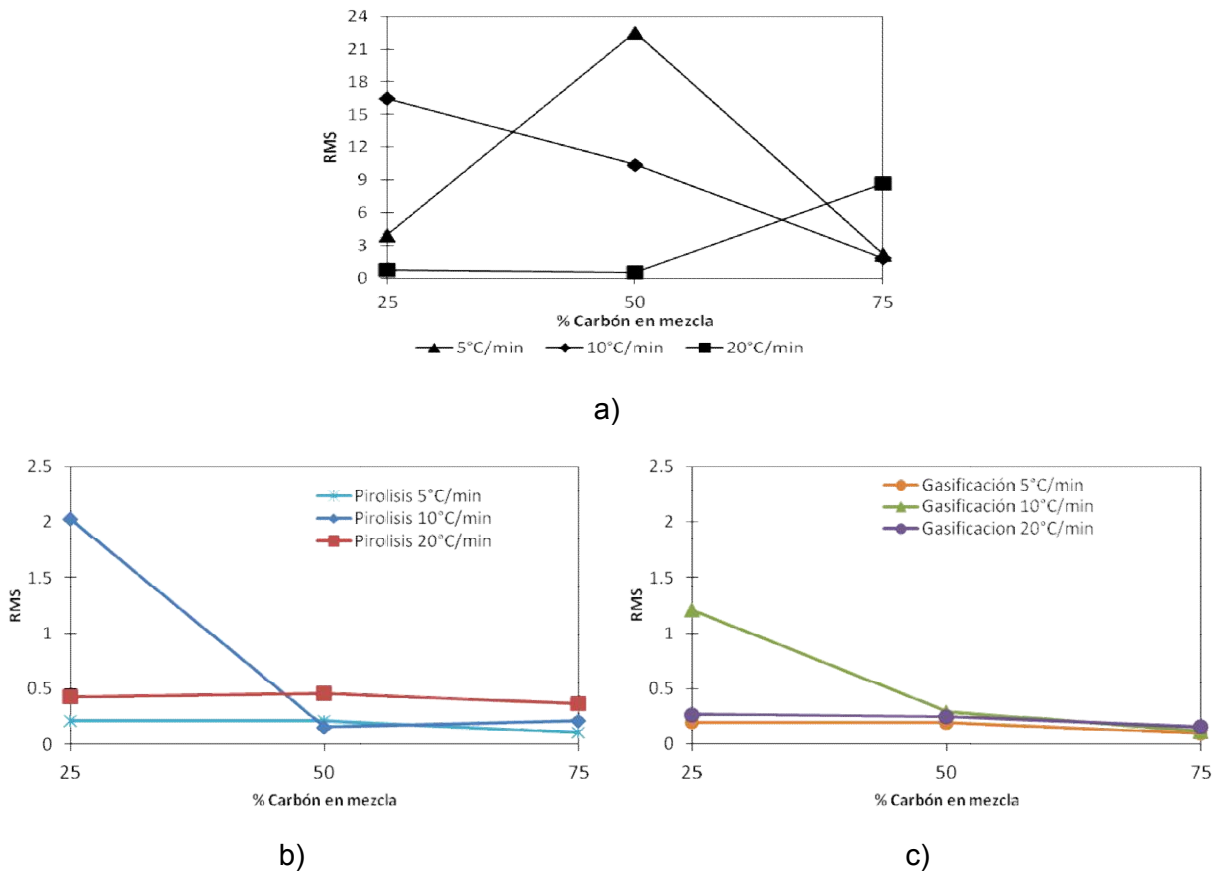
En las graficas de la Figura 2-14, no se observa muchas diferencias entre los valores experimentales y los calculados con la ecuación  $DTG_{mz} = \sum DTG_i \cdot f_i$

(8), con la Raíz Cuadrática Media (RMS), la cual es una medida estadística de la magnitud de una cantidad variable, podemos determinar si existe una diferencia notable entre los valores obtenidos experimentalmente y los valores calculados. La ecuación de la RMS

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_1^n \left(\frac{exp-cal}{cal}\right)^2}{n}} \tag{9}$$

Donde *exp* y *cal* son los valores obtenidos experimentalmente y los calculados a partir de los sólidos sin mezclar y *n* es el número de datos utilizados.

**Figura 2-15.** Valores de RMS para a) el proceso completo de activación y, b) para pirolisis, c) para gasificación.



En la Figura 2-15 a) se observa que cuando se incluye todo el proceso global de activación existe una sinergia cuando se reduce el contenido de carbón en la mezcla, este efecto se observa cuando la tasa de calentamiento es menor, cuando dicha tasa de

calentamiento es de 20°C/min, el único efecto que se observa es cuando el contenido de carbón en la mezcla es de 75%, cuando la tasa de calentamiento es de 5°C/min se observa una desviación considerable cuando la proporción de carbón y bagazo de caña es la misma.

Para discriminar si es en la etapa de pirólisis o de gasificación donde se tiene mayor efecto de sinergia, se propuso calcular el RMS para cada una de estas. El resultado de dicho cálculo se muestra en la Figura 2-15 b) y c) para la pirólisis y gasificación respectivamente. En dichas graficas se puede ver que existe un mayor efecto de sinergia cuando el contenido de carbón en la mezcla es de 25% a 10°C tanto para la pirólisis como para la gasificación; para los demás casos de estudio no se percibe una notable diferencia entre los valores calculados y los valores obtenidos experimentales.

Lo anterior permite inferir que no existe un efecto de sinergia cuando se realiza cogasificación bajo las condiciones en las que se realizó el análisis termogravimétrico, con respecto a la velocidad de descomposición térmica de los sólidos. Podría existir una sinergia con respecto a las especies gaseosas producidas tal como lo indica estudios anteriores, ya que, la alta concentración de los minerales alcalinotérreos como K, Mg y Ca en el bagazo pueden generar la sinergia esperada [62], [74].

#### **2.2.4 Análisis cinético**

Utilizando los resultados termogravimétricos obtenidos en la sección previa de este documento, se pretendió obtener parámetros cinéticos que la reacción de gasificación de las mezclas de los sólidos con el CO<sub>2</sub> y el vapor de agua. Para este propósito se utilizó los valores obtenidos en la parte no-isotérmica que la curva de termogravimétrica; es decir entre los 100 a 800°C.

Existen diferentes métodos para el cálculo de la energía de activación (E), factor pre-exponencial (A) y la constante cinética (k). Tales como métodos estadísticos, métodos de predicción de la teoría de complejo activado, métodos de iso-conversión libre y el que fue utilizado en este trabajo, el método de Coats-Redfern [75].

El método de Coats-Redfern describe el mecanismo para la descomposición térmica de un sólido [76], para una tasa de calentamiento constante ( $\beta$ ).

$$x = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (10)$$

$$\frac{dx}{dt} = k f(x) \quad (11)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (12)$$

$$\ln\left[\frac{g(x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

Donde  $x$  es la conversión del sólido,  $m_i$  es la masa inicial de la muestra,  $m_f$  es la masa final alcanzada por la muestra y  $m_t$  es la masa en un tiempo  $t$ ;  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

$$\ln g(x) T^2 = \ln AR \beta E \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (13),$$

es decir  $\ln\left[\frac{g(x)}{T^2}\right]$  vs  $\frac{1}{T}$ , se obtiene una línea recta, de la cual de la pendiente de esta se puede calcular el valor de  $E$  y del intercepto con  $y$  se puede calcular el valor de  $A$ . Como valor de la temperatura para calcular el valor de  $A$  se utilizó  $\frac{T_f + T_i}{2}$ , donde  $T_f$  es el valor de la temperatura en el cual la reacción termina y  $T_i$  es el valor de la temperatura donde la reacción comienza a suceder.

Con respecto a la función  $g(x)$ , esta depende del mecanismo que controla la reacción, del tamaño y forma de la partícula [62]; se puede emplear diferentes funciones para calcular el valor de  $g(x)$ , y aquel que se más se ajustó a una línea recta es el que se utilizó. Existen varios modelos de reacción, como los modelos de nucleación, modelos de difusión y modelos de orden de reacción y contracciones geométricas, siendo estos últimos los utilizados para este trabajo. En la Tabla 2-4 se muestran las expresiones utilizadas en este trabajo para el cálculo de  $g(x)$ , con las que se obtuvo una mayor correlación lineal.

**Tabla 2-4.** Funciones de  $g(x)$  utilizadas para las reacciones de estado sólido.

Modelo	$g(x)$
Contracción de cilindro	$1 - (1 - x)^{1/2}$
Contracción de esfera	$1 - (1 - x)^{1/3}$

De acuerdo con los termogramas expuestos previamente, se evidenció la existencia de dos reacciones, una reacción de pirólisis o carbonización que sucede alrededor de los 336°C y una reacción de gasificación que se lleva a cabo alrededor de los 800°C. Para estas dos reacciones se efectuó el análisis cinético de manera independiente, obteniendo parámetros cinéticos para cada una.

En la Tabla 2-5 y Tabla 2-6 se muestran los resultados obtenidos para cada reacción utilizando los modelos de contracción de cilindro y contracción de esfera, y en la Tabla 2-7 se presenta los coeficientes de correlación lineal ( $r$ ) obtenidos con los diferentes modelos para cada una de las reacciones. Se observa que todas las curvas obtenidas se pueden ajustar a una línea recta y obtener los parámetros cinéticos.

**Tabla 2-5.** Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de contracción de cilindro para la pirólisis y la gasificación.

Contenido de carbón en la mezcla	CILINDRO					
	PIROLISIS			GASIFICACIÓN		
	E (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	E (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )
0	79.68	5.94E+05	8.73E-02	99.78	3.58E+03	4.82E-02
25	85.15	1.79E+06	8.93E-02	113.34	1.63E+04	4.77E-02
50	105.01	1.09E+08	1.07E-01	119.79	3.45E+04	4.91E-02
75	106.44	1.43E+08	1.07E-01	118.25	2.92E+04	4.93E-02
100	103.47	7.11E+07	9.53E-02	118.62	3.08E+04	4.99E-02

**Tabla 2-6.** Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de contracción de esfera para la pirólisis y la gasificación.

Contenido de carbón en la mezcla	ESFERA					
	PIROLISIS			GASIFICACIÓN		
	E	A (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	E	A (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )

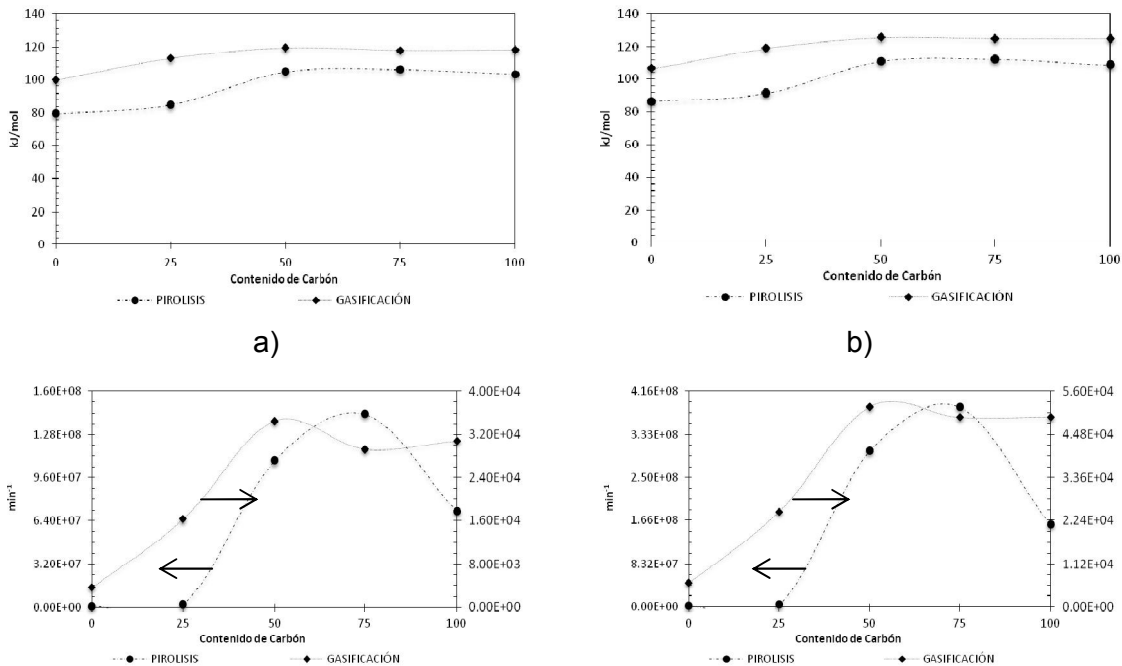


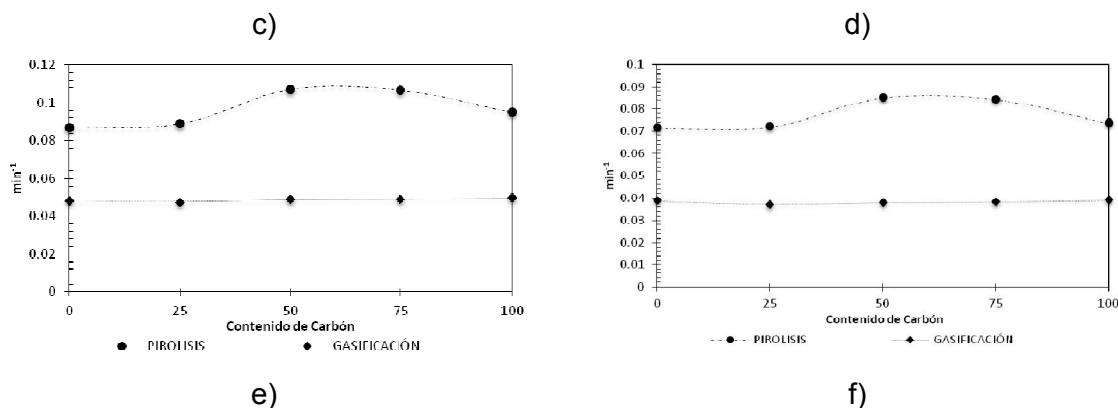
	(kJ/mol)			(kJ/mol)		
<b>0</b>	86.52	1.88E+06	7.16E-02	106.64	6.19E+03	3.86E-02
<b>25</b>	91.63	5.21E+06	7.23E-02	119.31	2.47E+04	3.70E-02
<b>50</b>	111.33	3.00E+08	8.52E-02	125.73	5.19E+04	3.79E-02
<b>75</b>	112.65	3.86E+08	8.45E-02	125.18	4.92E+04	3.82E-02
<b>100</b>	108.84	1.59E+08	7.39E-02	125.03	4.94E+04	3.89E-02

**Tabla 2-7.** Coeficientes de correlación lineal de las líneas obtenidas con los dos modelos utilizados, contracción de cilindro y contracción de esfera.

Contenido de carbón en la mezcla	CILINDRO		ESFERA	
	PIROLISIS	GASIFICACIÓN	PIROLISIS	GASIFICACIÓN
<b>0</b>	0.9893	0.9697	0.9894	0.9738
<b>25</b>	0.9847	0.9782	0.9862	0.9789
<b>50</b>	0.9957	0.9826	0.9561	0.9826
<b>75</b>	0.9507	0.9836	0.9593	0.9815
<b>100</b>	0.9531	0.9842	0.9603	0.9833

**Figura 2-16.** Comparaciones de los valores obtenidos de a) y b) Energía de activación para pirolisis y gasificación utilizando modelo de contracción de cilindro y esfera respectivamente; c) y d) Factor pre-exponencial para pirolisis y gasificación utilizando modelo de contracción de cilindro y esfera respectivamente; e) y f) constante cinética para pirolisis y gasificación utilizando modelo de contracción de cilindro y esfera respectivamente





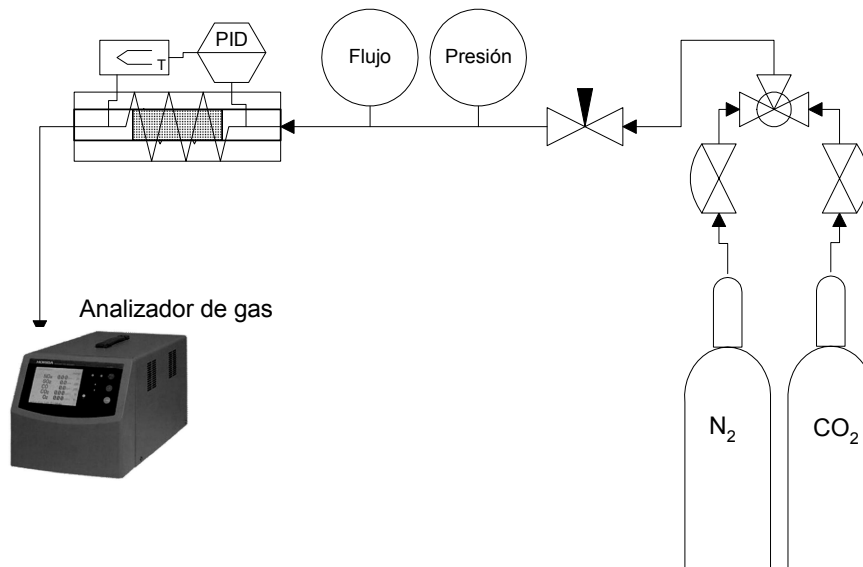
En la Figura 2-16 a) y b) se observa como la energía de activación calculada con los dos modelos de contracción utilizados, no varía sustancialmente con respecto a la concentración de carbón en la mezcla original, se alcanza a percibir que cuando se aumenta el contenido de carbón se aumenta esta energía, pero cuando los compuestos están puros, este valor es el menor. Otro aspecto que se puede advertir, es que la energía de activación siempre es mayor en la reacción de gasificación que en la pirolisis, lo que significa que la reacción de gasificación necesita más energía para iniciar la gasificación, por eso la reacción de gasificación no inicia sino hasta que alcanza los 800°C.

Con respecto al factor pre-exponencial, en la pirolisis se observa que es mayor cuando el contenido de carbón es de 75%, y decae cuando se tiene carbón puro; y tiene sus valores más bajos cuando el contenido de carbón está entre 0 y 25%. Algo similar sucede con la gasificación, tiene su punto más alto cuando la concentración de carbón en la mezcla es 50%, y tiende a estabilizarse cuando se llega al 100% de carbón. Cabe decir que el factor pre-exponencial es aproximadamente  $10^4$  veces mayor en la pirolisis que en la gasificación. Esta diferencia indica que el grado de desorden en los precursores crudos es mayor que cuando el material ya fue carbonizado, pues es en la carbonización que la formación de los poros comienza, hay un enriquecimiento de carbono y aromaticidad [11].

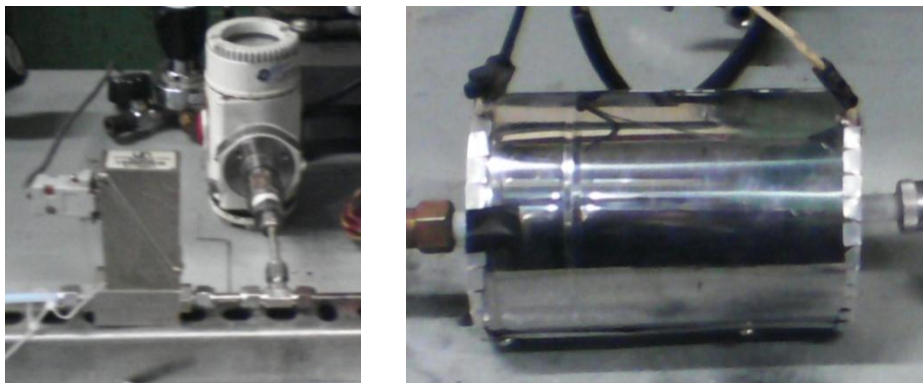
### 3. Adsorción de CO<sub>2</sub>

La determinación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo en condiciones dinámicas en un procedimiento similar al llevado a cabo por Betancur [34]. Se hizo pasar una mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con una concentración del 10%, por un tubo de vidrio de cuarzo, el cual es calentado por una resistencia eléctrica que se controla para tener una temperatura constante mientras se realiza las mediciones; los gases que salen del contenedor donde se ubica el carbón activado, son dirigidos a un analizador de gases HORIBA PG-250. Los ensayos de adsorción de CO<sub>2</sub> se realizaron a dos temperaturas de 30 y 60°C, con un flujo de gases de 100 ml/min. En la Figura 3-1 se muestra un diagrama del montaje utilizado para la medición de la adsorción de CO<sub>2</sub> de manera dinámica.

**Figura 3-1.** a) Diagrama de flujo del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> de manera dinámica y b) imágenes del montaje.



a)

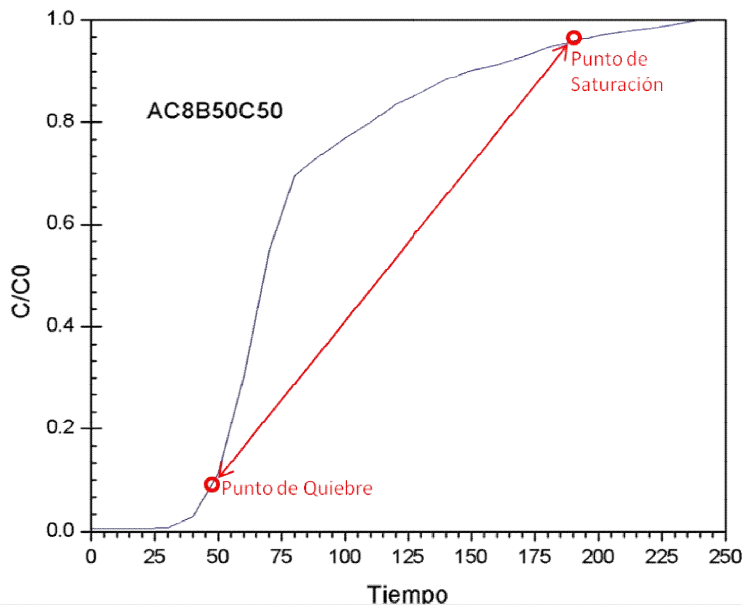


b)

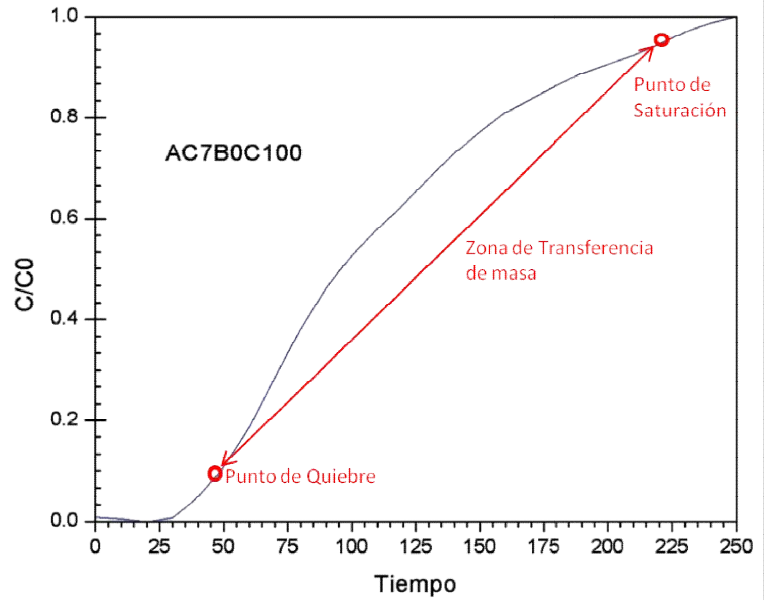
Las muestras de carbón activado, fueron previamente secadas a una temperatura de 140°C durante 24 horas. También se realizó un ensayo como blanco para estimar el espacio muerto en el sistema y en el analizador de gases y disminuir así el error relacionado con el CO<sub>2</sub> que se acumula en el espacio muerto del sistema [77].

Las curvas de ruptura representan el comportamiento de la concentración del contaminante en el efluente gaseoso después de pasar por el lecho de carbón activado

**Figura 3-2.** Curvas de rotura para la adsorción de CO<sub>2</sub> de dos diferentes muestras de carbón activado, con diferencia en la forma “S” de una curva de rotura estándar.



a)



b)

En la Figura 3-2, se presentan dos de las curvas de rotura de rotura obtenidas en el presente trabajo. La grafica a), presenta una forma más semejante a la función escalón a diferencia de la figura b) que presenta una curva mucho más extendida. La diferencia entre esas dos curvas, se debe a que en la primera, se utiliza la mayoría de la capacidad de adsorción del carbón hasta el punto de rotura; mientras que en la segunda curva se observa más extendida, lo que indica que la adsorción se ve limitada por la velocidad de difusión interna dentro de los poros, pues las primera moléculas que entran a los poros se adsorben e interrumpen el paso de la moléculas del contaminante que vienen detrás.

A partir de las curvas de rotura obtenidas en el laboratorio (ver Anexo A:), y tomando como punto de rotura el valor de 0.1 para  $C/C_0$ , utilizando las ecuaciones  $F_A = \frac{m CO_2}{m AC \cdot s}$

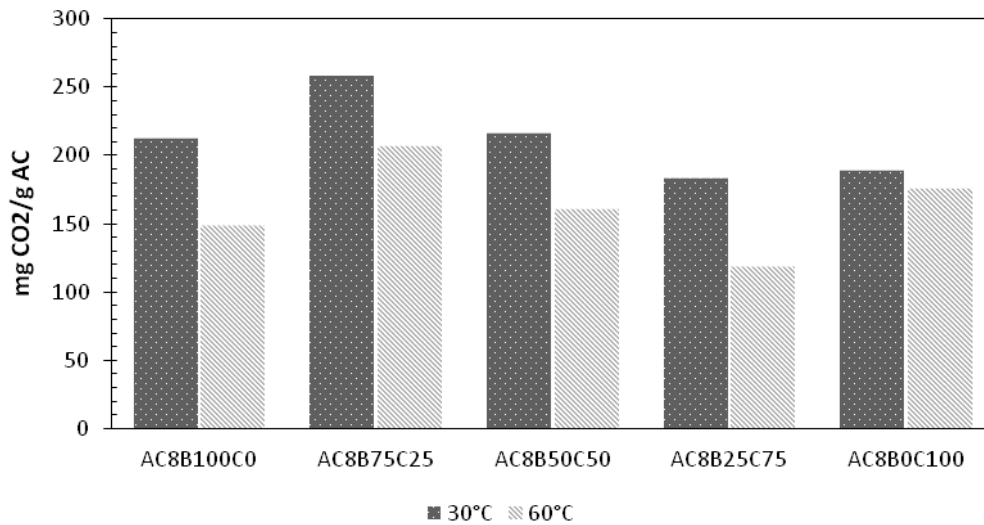
$$(14) \quad y \quad q_b = F_A \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \approx F_A \cdot t_b$$

(15), se calculó la cantidad de CO<sub>2</sub> que podría se adsorbida por los carbones activados.

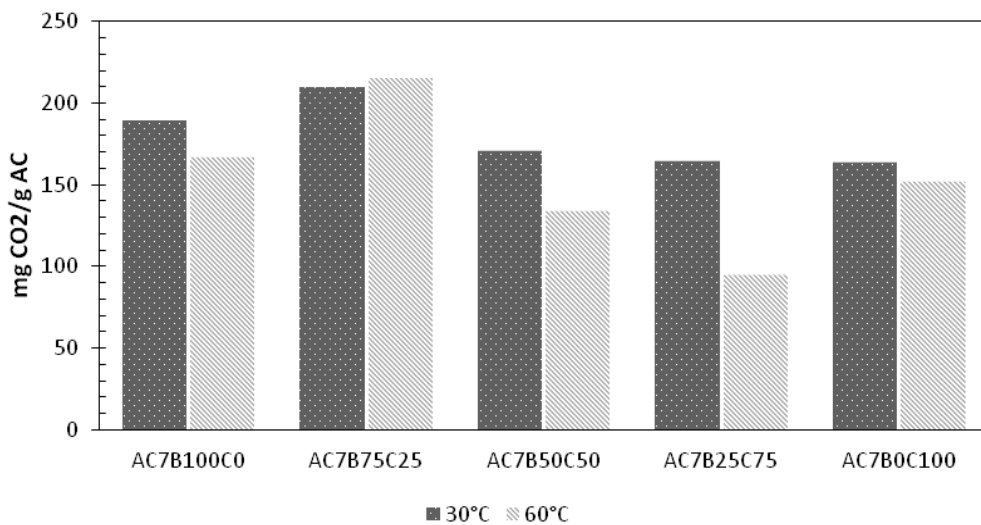
$$F_A = \frac{m CO_2}{m AC \cdot s} \tag{14}$$

$$q_b = F_A \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \approx F_A \cdot t_b \tag{15}$$

**Figura 3-3.** Cantidades de CO<sub>2</sub> adsorbido por en condiciones dinámicas por el carbón activado producido en el horno rotatorio. a) Carbón activado con 8 horas de gasificación, b) Carbón activado con 7 horas de gasificación.



a)

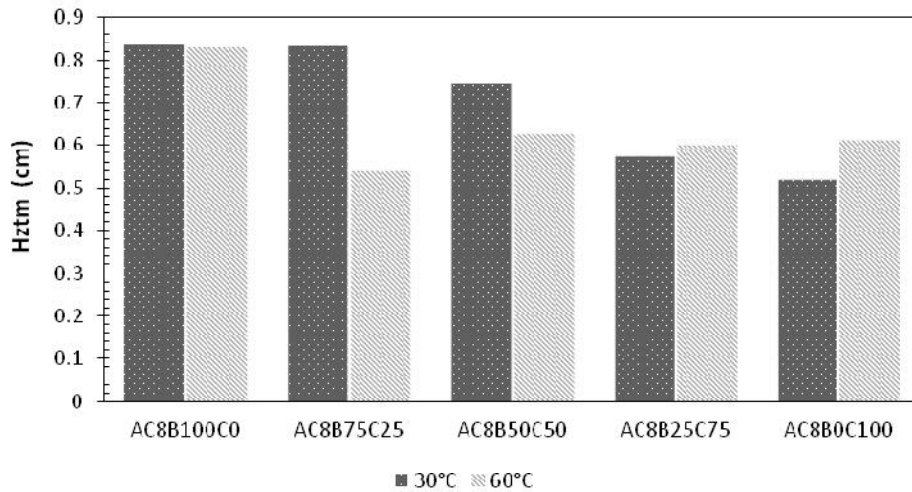


b)

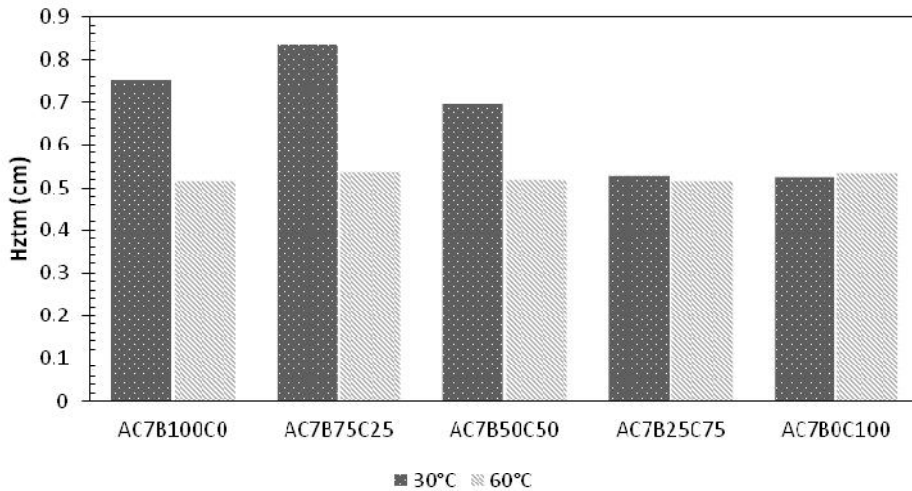
De la Figura 3-3 se puede inferir que los carbones activados que presentaron mayor índice de yodo presentan mayor propiedad para la captura de CO<sub>2</sub> de manera dinámica, tanto para el adsorbente con 8 horas de gasificación como para el que estuvo 7 horas en el proceso de activación. Los carbones activados provenientes de las mezclas con mayor proporción de bagazo de caña, presentan mayor captura de CO<sub>2</sub> que aquellos que eran mayormente carbón mineral.

Otro parámetro importante para comparar materiales adsorbentes es la Zona de Transferencia de Masa ( $H_{ztm}$ ), que se puede definir como la zona en la cual el adsorbato es adsorbido por la superficie del sólido, es la parte de la columna que se sitúa delante de la franja de columna que ya está saturada y detrás de la zona que todavía no ha empezado a adsorber, es decir es la región donde la concentración del adsorbato es entre 5 y 95% [34], [78].

**Figura 3-4.** Altura de Zona de Transferencia de Masa para cada los carbones activado producidos a) 8 horas de gasificación, b) 7 horas de gasificación.



a)



b)

La  $H_{z_{tm}}$  es una cuantía de la velocidad de la eliminación del adsorbato, es decir, cuanto mayor es el valor de la  $H_{z_{tm}}$  menor será la velocidad de eliminación del contaminante, ya que como se mencionó anteriormente, una  $H_{z_{tm}}$  alta implica problemas de difusión dentro de los poros. De la Figura 3-4 se puede inferir que los carbones activados provenientes de carbón presentan menos problemas de difusión, mientras que los provenientes del bagazo de caña, presentan mayores problemas, lo que se puede deber a una mayor cantidad de macro y mesoporos evitando los problemas de difusión interna.

**Tabla 3-1.** Resultados de adsorción de  $CO_2$  en régimen dinámico de las muestras gasificada a 7 y 8 horas.

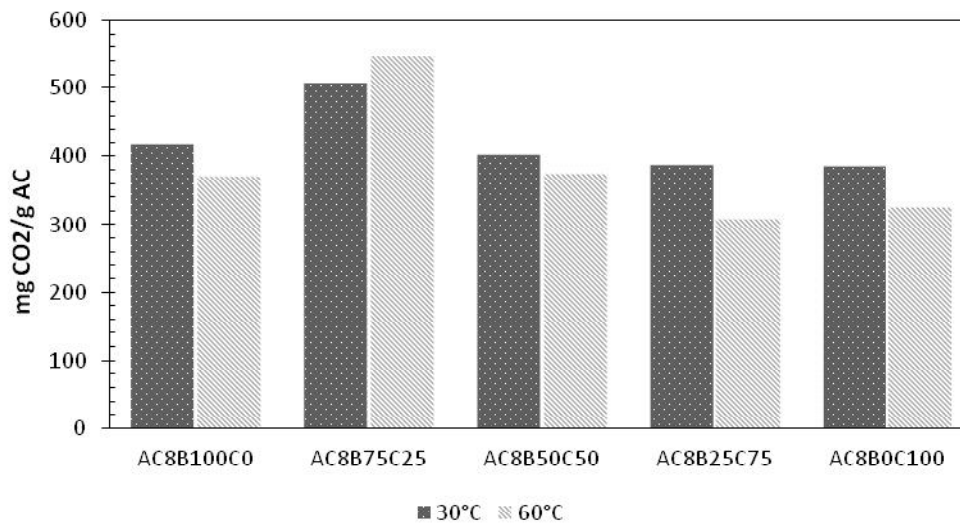
Contenido de carbón en mezcla (%)	Horas de gasificación	Temperatura (°C)	Altura (cm)	Masa (g)	$X_b$ (mg/g)	$X_s$ (mg/g)	$H_{z_{tm}}$	
0	8	30	1.4	3.6	213	418	0.84	
		60			148	371	0.83	
25		30	1.4	3	258	507	0.84	
		60			207	547	0.54	
50		30	1.15	3.12	216	403	0.75	
		60			161	374	0.63	
75		30	1	4.2	183	387	0.57	
		60			118	308	0.60	
100		30	0.9	4.2	189	385	0.52	
		60			176	325	0.61	
0		7	30	1.4	3.84	189	430	0.75
			60			167	435	0.52
25			30	1.4	2.76	210	477	0.84
			60			215	557	0.54
50			30	1.15	3.84	171	340	0.70
			60			134	422	0.52
75	30		1	4.56	164	377	0.53	
	60				95	352	0.52	



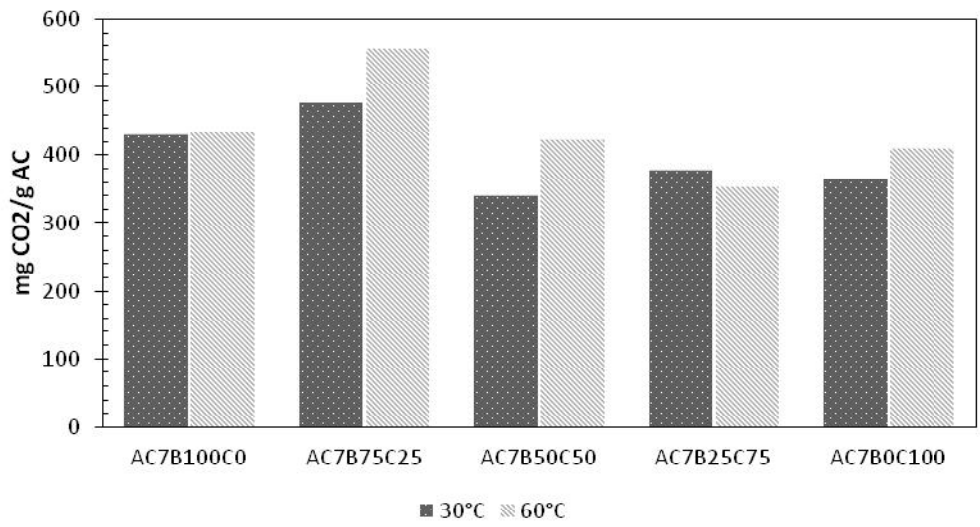
100	30	0.9	3.84	164	365	0.52
	60			152	409	0.53

En la Tabla 3-1 se observa los parámetros utilizados para la realización de los cálculos pertinentes a la adsorción de CO<sub>2</sub>, y los resultados obtenidos. En la Figura 3-5, se expone las cantidades de CO<sub>2</sub> la cuales saturan las muestras de carbón activado. Igual que en la Figura 3-3, se percibe una tendencia a que los carbones activados provenientes mayormente de carbón mineral se saturan más rápido, que los carbones provenientes de bagazo de caña; lo que indica que el producto con el precursor mineral tiene una menor cantidad de sitios vacíos de los cuales el CO<sub>2</sub> se pueda adherir; lo que está acorde con los resultados de índice de yodo, pues las mezclas con mayor parte de carbón mineral presentan menor índice de yodo.

**Figura 3-5.** Cantidades de CO<sub>2</sub> que saturan el carbón activado producido; a) 8 horas de gasificación, b) 7 horas de gasificación



a)



b)

## 4. Conclusiones y recomendaciones

Después de producir carbón activado a partir de la mezcla de carbón mineral con bagazo de caña y utilizando como gases activantes los gases producto de la combustión de gas licuado de petróleo, se puede concluir que:

- No existe sinergia cuando se mezcla el bagazo de caña con el carbón mineral con respecto al rendimiento del producto sólido y a la velocidad de pérdida de masa. En ambos aspectos se observó un efecto ponderado, es decir la suma de los dos componentes de manera individual.
- Con respecto al área superficial, al contrario de observarse una sinergia, se observa una inhibición, pues cuando se gasificó la mezcla de carbón y bagazo se obtuvieron valores inferiores a los esperados y se sumaron los valores individuales de carbón y bagazo activados.
- Aunque la pérdida de masa a temperaturas por debajo de los 500°C (pirólisis) es mucho mayor en el bagazo de caña que en el carbón mineral, la velocidad de pérdida de masa a temperaturas de 800°C (gasificación) es mayor en el char obtenido del carbón mineral, indicando que para la etapa de gasificación es más reactivo.
- La etapa de pirólisis previa a la gasificación que es donde se libera el material volátil, genera unos canales y unos poros primarios, los cuales facilitan la entrada de las moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para producir la estructura porosa, es por esto que el bagazo de caña presenta mayor superficie que el carbón, aunque es este último más reactivo a la gasificación.
- Con respecto a la adsorción de CO<sub>2</sub>, se observa que los carbones activados cuyo precursor es principalmente el bagazo de caña, capturan más de este gas, que lo que hace los carbones activados provenientes de carbón mineral, aunque esto se puede deber a que el carbón todavía le falta reaccionar y generar mayor superficie.

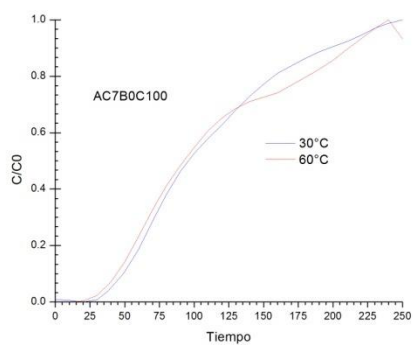
- La altura de la zona de transferencia de masa nos permite inferir que los carbones provenientes del bagazo de caña presentan dificultades de difusión interna, indicando desequilibrio entre los macro y mesoporos con los micróporos.

Teniendo en cuenta lo anterior se recomienda:

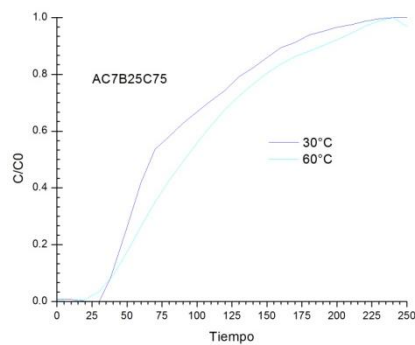
- Una caracterización superficial con técnicas como FTIR, TEM y DRX para mayor información acerca de la química de la superficie de los carbones activados cuando se producen en cogasificación.
- Impregnar el carbón activado producido con un compuesto orgánico de carácter básico tal como una amina, para mejorar la captura del CO<sub>2</sub> como contaminante.
- Alimentar junto al material crudo algún componente que propicie la aglomeración como el CMC, para generar partículas más grandes dentro del horno rotatorio, aprovechando su movimiento.
- Evaluar la cogasificación con otras biomásas o y evaluar si existen similitudes entre las diferentes mezclas, o incluso utilizar las cenizas de las biomásas directamente como un agente catalizador de la gasificación.

## A. Anexo A: Curvas de Rotura

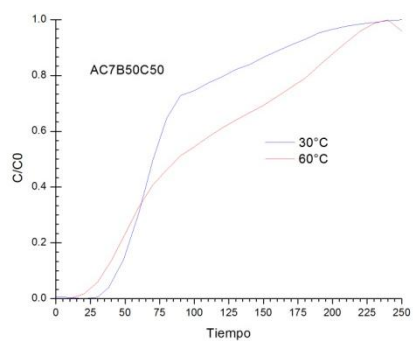
**Figura 4-1.** Curvas de rotura para los carbones activado que les fue aplicado 7 horas de gasificación a 800°C.



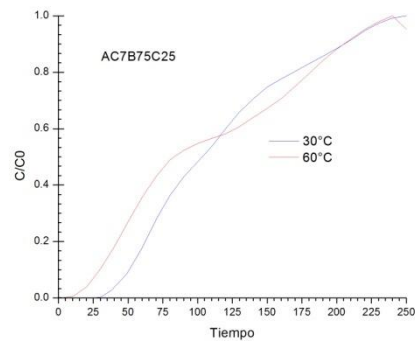
a)



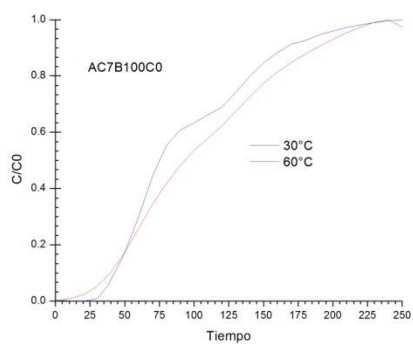
b)



c)

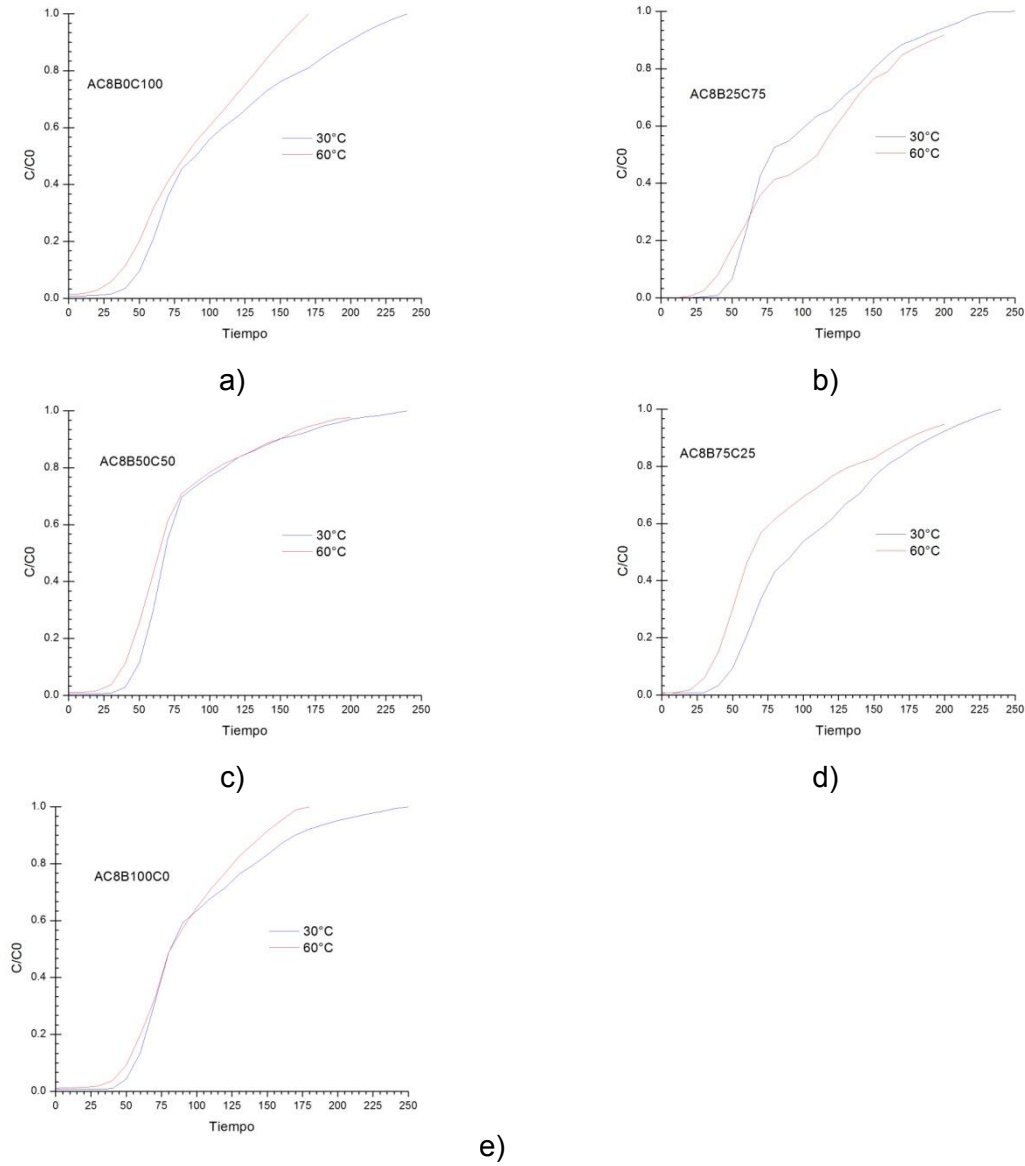


d)



e)

**Figura 4-2.** Curvas de rotura para los carbones activado que les fue aplicado 8 horas de gasificación a 800°C.



## Bibliografía

- [1] S. E. Hosseini, M. A. Wahid, and N. Aghili, "The scenario of greenhouse gases reduction in Malaysia," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 28, pp. 400–409, Dec. 2013.
- [2] A. Manciocco, G. Calamandrei, and E. Alleva, "Global warming and environmental contaminants in aquatic organisms: The need of the etho-toxicology approach," *Chemosphere*, pp. 1 – 7, 2014.
- [3] M. Kharseh and L. Altorkmany, "How global warming and building envelope will change buildings energy use in central Europe," *Appl. Energy*, vol. 97, pp. 999–1004, Sep. 2012.
- [4] M. K. Mondal, H. K. Balsora, and P. Varshney, "Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review," *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 431–441, Oct. 2012.
- [5] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, and A. A. Ghoreyshi, "Evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 503–513, Oct. 2014.
- [6] R. de\_Richter and S. Caillol, "Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFCs, tropospheric O<sub>3</sub>, BC and other major contributors to climate change," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–19, Mar. 2011.
- [7] M. E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, and F. Rodríguez-Reinoso, "Effect of the porous structure in carbon materials for CO<sub>2</sub> capture at atmospheric and high-pressure," *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 230–235, Feb. 2014.
- [8] J. Mcdougall, "The physical nature and manufacture of activated carbon," *J. south african Inst. Min. Metall.*, vol. 91, no. 4, pp. 109–120, 1991.
- [9] S. B. Mishra, S. P. Langwenya, B. B. Mamba, and M. Balakrishnan, "Study on surface morphology and physicochemical properties of raw and activated South African coal and coal fly ash," *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, vol. 35, no. 13–14, pp. 811–814, Jan. 2010.
- [10] a. P. Carvalho, A. S. Mestre, J. Pires, M. L. Pinto, and M. E. Rosa, "Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the

- adsorption of organic vapours," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 226–231, Jul. 2006.
- [11] J. A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullón, "Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production," in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, vol. 7, no. 4, T. J. B. B. T.-I. S. and Technology, Ed. Elsevier, 2006, pp. 1–47.
- [12] M. J. Prauchner and F. Rodríguez-Reinoso, "Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 581–584, Mar. 2008.
- [13] W. K. Buah and P. T. Williams, "Granular activated carbons from palm nut shells for gold di-cyanide adsorption," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 172–179, Jan. 2013.
- [14] A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 1–9, Aug. 2009.
- [15] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, Dec. 2007.
- [16] M. Inagaki and J. M. D. Tascón, "Chapter 2 Pore formation and control in carbon materials," in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, vol. Volume 7, T. J. B. B. T.-I. S. and Technology, Ed. Elsevier, 2006, pp. 49–105.
- [17] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, and F. Stoeckli, *Active Carbon*. CRC Press, 1988, p. 504.
- [18] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, "Chapter 1 - Introduction to the Scope of the Text," in *Activated Carbon*, Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006, pp. 1–12.
- [19] J. Rizhikovs, J. Zandersons, B. Spince, G. Dobeles, and E. Jakab, "Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 93, pp. 68–76, Jan. 2012.
- [20] F. F. Avelar, M. L. Bianchi, M. Gonçalves, and E. G. da Mota, "The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon.," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4639–4645, Jun. 2010.
- [21] X. Dai, X. Liu, L. Qian, Z. Yan, and J. Zhang, "A novel method to synthesize super-activated carbon for natural gas adsorptive storage," *J. Porous Mater.*, vol. 13, no. 3–4, pp. 399–405, Aug. 2006.



- [22] G. Gong, Q. Xie, Y. Zheng, S. Ye, and Y. Chen, "Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon," *New Carbon Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 141–146, Jun. 2009.
- [23] L. T. López Chalarca, "Activación de carbones para aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano)," Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín, 2013.
- [24] J. C. de Sousa, N. C. Pereira, M. L. M. de Carvalho e Silva, and R. Ferro, "Production and characterization of water-steam activated carbons made from sugarcane bagasse and molasses pellets," *Acta Sci. Technol.*, vol. 34, no. 1, pp. 13–20, Jan. 2012.
- [25] J. Li, N. Kobayashi, and Y. Hu, "A New Flue Gas Activation Process for SO<sub>2</sub> Removal with Activated Coke in Coal Power Plant," *J. Environ. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 740–751, 2007.
- [26] Y. Zhu, J. Gao, Y. Li, F. Sun, J. Gao, S. Wu, and Y. Qin, "Preparation of activated carbons for SO<sub>2</sub> adsorption by CO<sub>2</sub> and steam activation," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, no. 1, pp. 112–119, Jan. 2012.
- [27] E. Arenas and F. Chejne, "The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 12–13, pp. 2451–2455, Jan. 2004.
- [28] M. Jasięńko-Hałat and K. Kędzior, "Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 5, pp. 944–953, Jan. 2005.
- [29] F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, R. Radzi, and A. A. Azmi, "The effects of CO<sub>2</sub> activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) – Shell based activated carbon," *J. Environ. Chem. Eng.*, Jun. 2013.
- [30] C. Guan, L. S. Loo, K. Wang, and C. Yang, "Methane storage in carbon pellets prepared via a binderless method," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 2, pp. 1258–1262, Feb. 2011.
- [31] I. Monika and S. Suprpto, "Production of activated carbon from subbituminous coal using rotary kiln and cyclone burner," *Indones. Min. J.*, vol. 14, no. 1, pp. 30 – 37, 2011.
- [32] M. M. Maroto-Valer, Z. Tang, and Y. Zhang, "CO<sub>2</sub> capture by activated and impregnated anthracites," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 14–15, pp. 1487–1502, Oct. 2005.
- [33] C. Nieto-Delgado and J. R. Rangel-Mendez, "Production of activated carbon from organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and

- hardness optimization by using the response surface methodology," *Ind. Crops Prod.*, vol. 34, no. 3, pp. 1528–1537, Nov. 2011.
- [34] A. A. Betancur Arroyave, "Fabricación de monolitos de carbón activado para captura de gases contaminantes," Universidad Nacional de Colombia seccional Medellín, 2012.
- [35] M. Ahmedna, W. E. Marshall, and R. M. Rao, "Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties," *Bioresour. Technol.*, vol. 71, pp. 113–123, 2000.
- [36] G. Gryglewicz and K. Grabas, "Preparation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water," *Carbon N. Y.*, vol. 40, pp. 2403–2411, 2002.
- [37] R. Saidur, E. a. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, and S. Mekhilef, "A review on biomass as a fuel for boilers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2262–2289, Jun. 2011.
- [38] C.-Y. Yin, "Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses," *Fuel*, vol. 90, no. 3, pp. 1128–1132, Mar. 2011.
- [39] R. Arriagada, G. Bello, R. García, F. Rodríguez-Reinoso, and A. Sepúlveda-Escribano, "Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets. The influence of carbonization temperature in gas separation properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 81, no. 1–3, pp. 161–167, Jun. 2005.
- [40] H. Huang, Y. Wang, and F. S. Cannon, "Pore structure development of in-situ pyrolyzed coals for pollution prevention in iron foundries," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 9, pp. 1183–1191, Sep. 2009.
- [41] A. K. Dalai, A. I. Chowdhury, E. S. Hall, J. Zaman, and E. L. Tollefson, "Activation of Canadian coals in a fixed bed reactor and an internally stirred horizontal kiln," *Fuel*, vol. 75, no. 3, pp. 384–392, 1996.
- [42] A. Linares Solano, I. Martín Gullon, C. Salinas Martínez de Lecea, and B. Serrano Talavera, "Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content," *Fuel*, vol. 79, no. 6, pp. 635–643, May 2000.
- [43] J. W. Zondlo and M. R. Velez, "Development of surface area and pore structure for activation of anthracite coal," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 4, pp. 369–374, Apr. 2007.
- [44] S. Ouyang, S. Xu, N. Song, and S. Jiao, "Coconut shell-based carbon adsorbents for ventilation air methane enrichment," *Fuel*, vol. 113, pp. 420–425, Nov. 2013.

- [45] B. Acevedo, C. Barriocanal, and R. Alvarez, "Pyrolysis of blends of coal and tyre wastes in a fixed bed reactor and a rotary oven," *Fuel*, vol. 113, pp. 817–825, Nov. 2013.
- [46] A. A. Boateng, "The Rotary Kiln Evolution and Phenomenon," in *Rotary Kilns Transport Phenomena and Transport Processes*, Burlington: Butterworth-Heinemann, 2008, pp. 1–14.
- [47] D. Kunii and T. Chisaki, "Chapter 1 - Introduction," in *Rotary Reactor Engineering*, Amsterdam: Elsevier, 2008, pp. 1–10.
- [48] A. A. Boateng, "Basic Description of Rotary Kiln Operation," in *Rotary Kilns Transport Phenomena and Transport Processes*, Burlington: Butterworth-Heinemann, 2008, pp. 15–31.
- [49] B. P. Spigarelli and S. K. Kawatra, "Opportunities and challenges in carbon dioxide capture," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 1, pp. 69–87, Jun. 2013.
- [50] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, and N. Hedin, "Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>," *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 526–532, Dec. 2013.
- [51] D. P. Vargas, L. Giraldo, and J. C. Moreno-Piraján, "CO<sub>2</sub> adsorption on granular and monolith carbonaceous materials," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 96, pp. 146–152, 2012.
- [52] A. S. Ello, L. K. C. de Souza, A. Trokourey, and M. Jaroniec, "Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 180, pp. 280–283, Nov. 2013.
- [53] S. Deng, H. Wei, T. Chen, B. Wang, J. Huang, and G. Yu, "Superior CO<sub>2</sub> adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures," *Chem. Eng. J.*, vol. 253, pp. 46–54, Oct. 2014.
- [54] A. E. Creamer, B. Gao, and M. Zhang, "Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood," *Chem. Eng. J.*, vol. 249, pp. 174–179, Aug. 2014.
- [55] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, Nov. 2010.
- [56] M. Valix, W. H. Cheung, and K. Zhang, "Role of chemical pre-treatment in the development of super-high surface areas and heteroatom fixation in activated carbons prepared from bagasse," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 513–523, Dec. 2008.

- 
- [57] B. S. Caglayan and A. E. Aksoylu, "CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified activated carbon.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 252–253, pp. 19–28, May 2013.
- [58] M. Keramati and A. A. Ghoreyshi, "Improving CO<sub>2</sub> adsorption onto activated carbon through functionalization by chitosan and triethylenetetramine," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 57, pp. 161–168, Mar. 2014.
- [59] Z. Zhang, M. Xu, H. Wang, and Z. Li, "Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on high surface area activated carbon modified by N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and ammonia," *Chem. Eng. J.*, vol. 160, no. 2, pp. 571–577, Jun. 2010.
- [60] G. Yin, Z. Liu, Q. Liu, and W. Wu, "The role of different properties of activated carbon in CO<sub>2</sub> adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 230, pp. 133–140, Aug. 2013.
- [61] L. Ding, Y. Zhang, Z. Wang, J. Huang, and Y. Fang, "Interaction and its induced inhibiting or synergistic effects during co-gasification of coal char and biomass char.," *Bioresour. Technol.*, vol. 173C, pp. 11–20, Sep. 2014.
- [62] E. M. A. Edreis, G. Luo, A. Li, C. Xu, and H. Yao, "Synergistic effects and kinetics thermal behaviour of petroleum coke/biomass blends during H<sub>2</sub>O co-gasification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 79, pp. 355–366, Mar. 2014.
- [63] S. Kerkkaiwan, C. Fushimi, A. Tsutsumi, and P. Kuchonthara, "Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal," *Fuel Process. Technol.*, vol. 115, pp. 11–18, Nov. 2013.
- [64] A. A. Salema, M. T. Afzal, and F. Motasemi, "Is there synergy between carbonaceous material and biomass during conventional pyrolysis? A TG-FTIR approach," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 105, pp. 217–226, Jan. 2014.
- [65] L. Emami Taba, M. F. Irfan, W. A. M. Wan Daud, and M. H. Chakrabarti, "The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5584–5596, Oct. 2012.
- [66] W. L. Saw and S. Pang, "Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a 100kW dual fluidised bed steam gasifier: The influence of lignite ratio on producer gas composition and tar content," *Fuel*, vol. 112, pp. 117–124, Oct. 2013.
- [67] N. Howaniec and A. Smoliński, "Effect of fuel blend composition on the efficiency of hydrogen-rich gas production in co-gasification of coal and biomass," *Fuel*, vol. 128, pp. 442–450, Jul. 2014.
- [68] R. Marassi and F. Nobili, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, 2009, pp. 769–789.

- [69] A. K. Dalai, J. Zaman, E. S. Hall, and E. L. Tollefson, "Preparation of activated carbon from Canadian coals using a fixed-bed reactor and a spouted bed-kiln system," *Fuel*, vol. 75, no. 2, pp. 227–237, Jan. 1996.
- [70] H. Wu, D. M. Quyn, and C.-Z. Li, "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part III. The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature," *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1033–1039, May 2002.
- [71] D. M. Quyn, H. Wu, S. P. Bhattacharya, and C.-Z. Li, "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part II. Effects of chemical form and valence," *Fuel*, vol. 81, no. 2, pp. 151–158, Jan. 2002.
- [72] D. M. Quyn, H. Wu, and C.-Z. Li, "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples," *Fuel*, vol. 81, no. 2, pp. 143–149, Jan. 2002.
- [73] T. Adinaveen, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, and G. Sekaran, "Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 5, pp. 1470–1476, Sep. 2013.
- [74] N. Howaniec and A. Smoliński, "Steam co-gasification of coal and biomass – Synergy in reactivity of fuel blends chars," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 36, pp. 16152–16160, Dec. 2013.
- [75] R. Ebrahimi-Kahrizsangi and M. H. Abbasi, "Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, no. 1, pp. 217–221, Feb. 2008.
- [76] M. A. Islam, M. Asif, and B. H. Hameed, "Pyrolysis kinetics of raw and hydrothermally carbonized Karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis.," *Bioresour. Technol.*, vol. 179, pp. 227–33, Mar. 2015.
- [77] G. Yin, Z. Liu, W. Wu, and Q. Liu, "Dynamic adsorption of CO<sub>2</sub> over activated carbon – Error analysis and effect of N<sub>2</sub>," *Chem. Eng. J.*, vol. 219, pp. 380–384, Mar. 2013.
- [78] D. F. Jiménez, "Aerogeles Monolíticos De Carbón Como Adsorbentes Para La Eliminación De Compuestos Orgánicos Volátiles ( Btx )," 2006.