

GASIFICACIÓN CON CO₂ DE CARBONIZADOS DE ASERRÍN DE *Pinus caribaea* Morelet var. cariba

F. Márquez-Montesino¹; T. Cordero-Alcántara²; J. Rodríguez-Mirasol³; J. J. Rodríguez-Jiménez⁴

¹Doctor en Ciencias, Profesor del Departamento de Química, Universidad de Pinar del Río, Calle Martí Núm. 270. Pinar del Río, C. P. 20100, CUBA.

²⁻³Doctores en Ciencias, Profesores del Departamento de Ingeniería Química, E.T.S.I. Industriales, Universidad de Málaga, Campus de El Ejido s/n. 29071, Málaga, ESPAÑA.

⁴Doctor en Ciencias, Catedrático de la Universidad Autónoma de Madrid, ESPAÑA. Correo-e: fmarquez@af.upr.edu.cu, fmarquez55@yahoo.es Teléfono: 53-82-755452 y 53-82-779661.

RESUMEN

Dada la importancia del estudio de la reactividad de los carbones con el fin de estudiar su activación, se desarrolló la gasificación con CO₂ de un carbón obtenido de aserrín de *Pinus caribaea*. Los ensayos termogravimétricos se realizaron en un sistema modular de CI Electronics, las temperaturas de gasificación escogidas fueron 750, 775, 800 y 825 °C. Para calcular los valores de reactividad normalizada, se determinó el área de superficie por adsorción de CO₂ a 273 K, en un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Corporation sobre muestras desgasificadas a 180 °C y un vacío igual o mayor de 50 mtorr durante 8 h. De la gasificación con CO₂ se representó gráficamente la reactividad frente a valores de conversión del carbonizado, indicando un aumento de la reactividad con el aumento de la temperatura de gasificación, lo que se explica por el desarrollo del área de superficie con el avance de la reacción y el efecto catalítico del mineral al aumentar su concentración en el sustrato. La representación gráfica de la ecuación de Arrhenius para la reactividad, indica que en las condiciones estudiadas en termobalanza, el proceso de gasificación ocurre bajo control de la etapa química, donde el valor de la energía de activación aparente es de ± 234 kJ/mol.

PALABRAS CLAVES: reactividad, carbón, pirólisis

CO₂ GASIFICATION OF *Pinus caribaea* MORELET VAR. CARIBA SAWDUST CHARS.

SUMMARY

Given the importance of the study of the reactivity of the coal with the purpose of studying their activation; CO₂-gasification of to char prepared from slow pyrolysis of *Pinus caribaea* (Pc) sawdust at temperatures of 750, 775, 800 and 825 °C have been studied by isothermal thermogravimetrics experiments and they were carried out in to system to you modulates you yourself of CI Electronics. From the gasification with CO₂ was represented the reactivity graphically in front of values of conversion of the char, indicating an increase of the reactivity with the increase of the gasification temperature, what is explained by the development of the surface area with the advance of the reaction and the catalytic effect from the mineral when increasing their concentration in the substrate. The graphic representation of the of Arrhenius's equation for the reactivity, indicates that under the conditions studied an electrobalance, the gasification process happens controlled by the chemical stage, where the apparent activation energy value is of + 234 kJ/mol.

KEY WORDS: reactivity, carbon, pyrolysis

INTRODUCCIÓN

Existen diferentes vías para el aprovechamiento tecnológico de los residuos lignocelulósicos. Considerando la naturaleza de los procesos a emplear pueden distinguirse de forma general los procedimientos químicos-hidrolíticos, biológicos y termoquímicos Cordero (1987) y Rodríguez *et al* (1990).

probablemente alternativas de mayores posibilidades de implantación industrial a corto plazo, para el uso de los residuos lignocelulósicos.

La gasificación al igual que la pirólisis ofrece una mayor versatilidad que la combustión como método de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos.

La combustión, pirólisis y gasificación, constituyen

La gasificación es una reacción heterogénea del tipo

gas-sólido y en ella están presentes como agentes gasificantes, el aire, el oxígeno, CO₂ o vapor de agua, o la mezcla de ellos en función de la finalidad del proceso. Un caso particular del proceso de gasificación en el que la conversión del carbón no es total y resulta un sólido poroso (carbón activado) como consecuencia de una gasificación controlada, es lo que se conoce como activación física del carbón.

Partiendo de la teoría de los centros activos, la velocidad de gasificación en la superficie (r_s), puede expresarse por:

$$r_s = ct f(k_i, p_i) \quad (1)$$

donde:

ct: la concentración de centros activos en la superficie.

k_i : constante de velocidad individual de las reacciones superficiales.

p_i : presión parcial de los gases de reacción en la superficie de reacción.

$f(k_i, p_i)$: velocidad intrínseca de conversión de centros activos.

Con propósitos prácticos, se usa la siguiente ley de velocidad:

$$dX/dt = k(1-X)^n \quad (2)$$

donde $X = m_o - m/m_o - mf$ (mf : masa final no gasificable, cenizas)

siendo $n = 1$ el valor más probable y de mejores resultados de la reacción Hüttinger y Fritz (1991). Por otra parte la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura es dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

donde:

A: factor de Arrhenius.

E_a : Energía de activación de la reacción.

la que define la velocidad intrínseca de reacción, que es lenta a bajas temperaturas considerando una concentración de gas activante constante en toda la partícula, lo que manifiesta presencia de un control químico de la gasificación. Esta velocidad intrínseca es muy rápida a altas temperaturas, lo que evita una buena difusión del gas reactivante a través de la partícula, no siendo constante la concentración del gas en toda la partícula existiendo un

gradiente de concentración, esto indica la presencia de un control difusional del proceso de gasificación, González *et al* (1997).

Si la gasificación es controlada, los agentes gasificantes a utilizar son fundamentalmente CO₂ y vapor de agua, cuyas reacciones básicas se pueden representar por ecuaciones acorde a la literatura Wigmans, (1982), Wigmans (1986), Wigmans (1989), Koranyi (1989), Rodríguez-Reinoso y Linares- Solano (1989), Marsh y Kuo (1989), Rodríguez-Reinoso (1991), Hüttinger y Fritz, (1991), Meijer. *et al*. (1994) que se ven en la continuidad del trabajo.

La gasificación con dióxido de carbono (CO₂) acorde a Li y Cheng (1995) puede expresarse de acuerdo con la reacción endotérmica siguiente:



En la ecuación anterior, que es la base en la activación con CO₂, la velocidad de reacción (r) viene dada por la expresión cinética del tipo Langmuir-Hinselwood:

$$r = k(p_{CO_2}) / (1 + k_1(p_{CO}) + k_2(p_{CO_2})) \quad (4)$$

donde:

p_{CO} y p_{CO_2} : presiones parciales del CO y CO₂ respectivamente.

k : la constante intrínseca de velocidad.

k_1 y k_2 : constantes de adsorción.

El estudio de las reacciones fluidos-sólidos (en nuestro caso gas-sólido) pueden enfocarse desde el punto de vista de su cinética intrínseca, considerando sólo la velocidad de la reacción química o teniendo en cuenta asimismo los fenómenos de transporte implicados en el proceso, Cordero (1987).

La velocidad intrínseca de gasificación puede explicarse por un modelo homogéneo de orden uno, suponiendo que la reacción tiene lugar en toda la superficie del sólido de manera uniforme y con la misma velocidad. Para que esto ocurra debe existir un control químico, es decir, las demás etapas que intervienen en el proceso de gasificación deben ser más rápidas que el paso de reacción química en la superficie acorde con el modelo de núcleo sin reaccionar, el que considera que la reacción tiene lugar, en cada momento, en la superficie del núcleo o porción del sólido no transformado.

Un factor importante a considerar en el estudio de la reactividad de un carbón es el área de superficie, a partir de la cual se conoce la reactividad normalizada (reactividad por unidad de área de superficie). El área de superficie

puede ser determinada por el método DR, basado en la teoría del llenado de microporos de Dubinin y Radushkevich, quienes desarrollaron esta teoría a partir concepto de curva característica y el potencial de adsorción de Polanyi para describir la adsorción en microporos, estableciendo la relación fundamental de la teoría que es la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR), Dubinin (1987), Dubinin (1989).

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (5)$$

donde:

W: el volumen de adsorbato líquido (en nuestro caso el CO₂) en los microporos a temperatura (T) y presión relativa (p/p₀).

W₀: el volumen de microporos o volumen límite de adsorción en unidad de volumen (cm³/g) o cantidad de sustancia (mmol/g).

β: el coeficiente de similitud.

De lo anterior se deriva la importancia de un estudio previo de la gasificación parcial de los carbonizados para los posteriores estudios relacionados con la obtención de carbones activados de gran importancia para la descontaminación ambiental. La utilización de los subproductos de la industria forestal constituyen importantes fuentes de materia prima para la obtención de carbones activados destinados a diferentes aplicaciones, dentro de las que se destaca en la actualidad a nivel mundial, los procesos de descontaminación del medio ambiente.

En Cuba y específicamente en la provincia de Pinar del Río, existe la materia prima necesaria, fundamentalmente en los aserraderos, que permite emprender estudios de gasificación relacionados con el aprovechamiento de estos residuos en la obtención de carbones activados útiles también para la descontaminación y en otros importantes procesos industriales. Un aspecto también interesante y que debe tenerse en cuenta al aprovechar estos residuos forestales es el hecho de que en la mayoría de los casos los mismos se amontonan en las proximidades de los aserraderos originando un importante impacto visual, corriéndose el riesgo de fuegos incontrolados, entre otras consecuencias, por lo que su aprovechamiento, además de producir un beneficio económico, también produciría un beneficio ambiental.

Por lo que este trabajo tiene el objetivo de estudiar la gasificación y reactividad con CO₂ de un carbón primario obtenido a partir de aserrín de *Pinus caribaea* (Pc), de la

provincia de Pinar del Río, Cuba, lo cual permita obtener la información necesaria para futuros estudios en la obtención de carbones activados con fines medioambientales y medicinales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materias primas

La materia prima utilizada ha sido carbón de aserrín de *Pinus caribaea* de la provincia de Pinar del Río.

El aserrín utilizado, fue obtenido en el aserradero de Macurije, municipio de Guane, provincia de Pinar del Río, correspondiente a árboles de entre 25 y 30 años de edad.

Se utilizó carbón obtenido a 700 °C, cuyo proceso de carbonización realizado, se explica en Márquez *et al.* (2001).

Los carbonizados fueron tamizados, tomándose las partículas de tamaño de 1 mm, procedimiento para el estudio de la gasificación

Los ensayos termogravimétricos se llevaron a cabo en un sistema modular de CI Electronics, provisto de horno eléctrico, tubo de cuarzo, cabeza de balanza, crisol de platino, termopares, programador de temperatura y un microprocesador para la adquisición de datos.

Se colocó en la cápsula 10 mg de la muestra de carbonizado C700. Se purgó inicialmente el sistema con 60 cm³ (STP)/min. de N₂ puro, durante 15 min, a temperatura ambiente; posteriormente se empezó a calentar a una velocidad constante de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada, registrando simultáneamente tiempo y masa. Al alcanzarse la temperatura deseada para la gasificación, se sustituyó el flujo de N₂ por uno de 60 cm³ (STP)/min. de CO₂ (N-48), operando en régimen isotérmico hasta conversión total. Al finalizar el experimento, el sistema se dejó enfriar con un flujo de N₂. Las temperaturas de gasificación escogidas fueron 750, 775, 800 y 825 °C, estos valores están en función de los que se seleccionarán posteriormente para la activación y relacionados con el análisis cinético que permite ver el comportamiento de la reacción. Los valores de reactividad se calcularon a través de la ley de velocidad.

Para la determinación del área de superficie, se efectuó la adsorción de CO₂ a 273 K, en un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Corporation sobre muestras desgasificadas a 180 °C y a un vacío igual o mayor de 50 mtorr durante 8 h. La adsorción CO₂ se efectuó a una presión relativa máxima de 0.03 que proporciona el volumen de microporos hasta 0.7 nm de ancho, Molina-Sabio (1996), González *et al.* (1997). El área de superficie se determinó a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R).

RESULTADOS DISCUSIÓN

Gasificación y reactividad

Representando gráficamente la reactividad frente a la conversión para distintas temperaturas de gasificación, se obtienen las curvas de la Figura 1, donde se observa que, para cada valor de temperatura de gasificación, inicialmente la reactividad de los carbonizados se mantiene constante hasta valores próximos a 0.5, a partir del que se observa un aumento considerable de la reactividad.

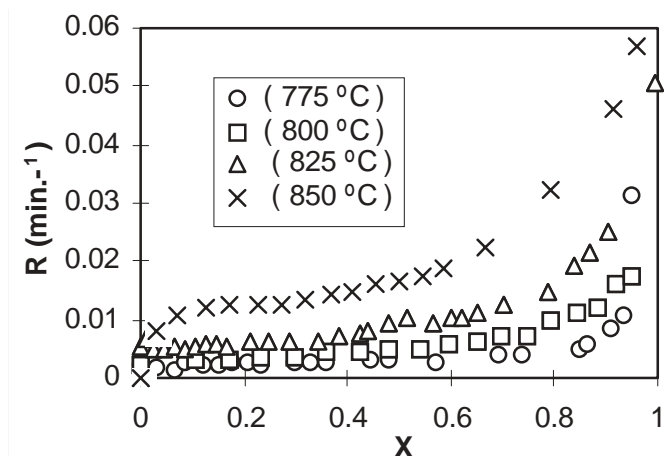


FIGURA 1. Velocidades específicas frente a conversión a diferentes temperaturas de gasificación del C700Pc.

A valores de conversión por encima de 0.95 el brusco ascenso de la reactividad puede estar relacionado con el efecto catalítico del mineral al aumentar su concentración en el sustrato. Debido a esto, en la mayoría de los estudios de reactividad de carbonizados o de carbones minerales se llega a discutir hasta valores de conversión 0.8 a 0.9. Resultados similares han sido obtenidos por Tancredi *et al.* (1996) para maderas de *Eucalyptus grandis*.

Por otra parte, para un mismo valor de conversión (x), la reactividad aumenta a medida que aumenta la temperatura del experimento lo cual se corresponde con el carácter endotérmico de la reacción de gasificación con CO₂ y la ecuación de Arrhenius vista con anterioridad, disminuyendo a la vez la energía de activación con el aumento de la conversión, valores que se reflejan en los Cuadros 1 y 2.

CUADRO 1. Valores de reactividad (*10³) con CO₂ del C700Pc a diferentes temperaturas de gasificación.

Conversión	775 °C	800 °C	825 °C	850 °C
X = 0,2	2,0	3,6	6,8	12,1
X = 0,4	2,3	4,2	7,9	14,3
X = 0,6	3,4	5,6	10,1	19,0
X = 0,8	6,4	9,7	14,3	23,9

CUADRO 2. Valores de energía de activación (Ea) (kJ/mol) del C700Pc a diferentes temperaturas de gasificación con CO₂ y a los valores de conversión estudiados.

Conversión	Energía de activación
X=0,2	249,8
X=0,4	258,7
X=0,6	233,8
X=0,8	193,7
Ea = 234 kJ/mol	

Comparando estos valores con los reportados en la literatura consultada para gasificación con CO₂ de carbones, según Rodríguez *et al.* (1993), se sugiere en principio que el efecto catalítico de las impurezas inorgánicas constituyen un importante factor a considerar respecto a la reactividad del carbón, por lo que la forma de estas curvas pueden explicarse como resultado de la gasificación catalizada y no catalizada cuya contribución varía con la conversión, en la medida que el porcentaje de minerales y por tanto su concentración se hace mayor.

En el rango de baja y media conversión, el incremento de la reactividad puede explicarse como resultado del desarrollo del área de superficie con el avance de la reacción, datos reflejados en el Cuadro 3, y que se corresponden con los citados en la literatura, según Rodríguez *et al.* 1993 y Tancredi *et al.* (1996), para carbones obtenidos a elevada temperatura de carbonización. El aumento del área superficial durante la gasificación se traduce en un aumento en la cantidad de centros activos, ambos aumentos, el de área superficial como el de centros activos, tiene un efecto positivo sobre la reactividad de los carbonizados.

Un análisis más completo requiere de la determinación de la reactividad por unidad de Área de Superficie Total (TSA) expresada como área de superficie BET o área de superficie DR y aún serían más claros los comentarios si se parte de la determinación experimental del área de superficie activa según Laine *et al.* (1963), citado por Rodríguez (1993), o del Área de Superficie Reactiva (RSA) según Lizzio *et al.* (1990), citado por Rodríguez (1993), lo cual podrá ser objetivo de futuros trabajos.

CUADRO 3. Valores de reactividad por unidad de área de superficie DR.

Conversión	Área de superficie CO ₂ (m ² /g)	Reactividad x 10 ³ (mg/m ² min)
0,29	699	5,1
0,57	947	5,8
0,86	885	10,3

La gráfica de Arrhenius (ln R frente a 1/T), a diferentes conversiones, permitió la obtención de líneas rectas prácticamente paralelas, lo que se demuestra con los valores de coeficiente de determinación, representado en la Figura 2. De estas líneas se determinaron los valores de energía de activación (Ea), que aparecen reflejados en el Cuadro 2.

Estos resultados, que se corresponden con los obtenidos de la literatura según De Groot y Richards (1989), Calemna y Radovic (1991), Rodríguez *et al.* (1993), Tancredi *et al.* (1996a), dan muestras de que la gasificación con CO₂ bajo las condiciones experimentales, es un proceso controlado por la etapa química.

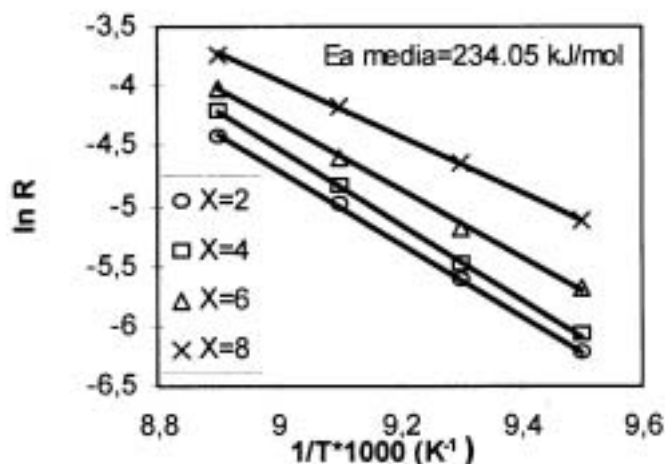


FIGURA 2. Representación de arrhenius para diferentes valores de conversión del C700Pc a diferentes temperaturas.

CONCLUSIONES

1. Con el aumento de la conversión sobre todo a elevadas temperaturas de gasificación, aparece un claro aumento del área de superficie, lo que favorece el aumento de la reactividad.

2. La presencia de sustancias minerales en el carbonizado, cataliza considerablemente la reactividad a valores de conversión próximo a la unidad.

3. La gasificación con CO₂, estudiada en termobalanza, conduce a unas gráficas de Arrhenius paralelas cuyos valores de energía de activación indican que esta reacción se produce bajo control químico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento a la Universidad Internacional de Andalucía por el soporte económico para la realización del proyecto, que permitió obtener estos resultados.

LITERATURA CITADA

- CALEMNA, V.; RADOVIC, R LJUBISA. 1991. On the gasification reactivity of italian sulcis coal, *Fuel*, 70: 1027-1030.
- CORDERO, T. 1987. Estudio sobre el aprovechamiento de residuos forestales vía pirólisis convencional, Tesis en opción al grado de Doctor en Química, Universidad de Málaga, España, 95-98.
- DE GROOT, WILLIAM F.; RICHARDS, G. N. 1989. Relative rates of carbon gasification in oxygen, steam and carbon dioxide, *Carbon*, 27(2): 247-251
- DUBININ, M. M. 1987. Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents, *Carbon*, 25(3): 321.
- DUBININ, M. M. 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures, *Carbon*, 27(3): 457-461.
- GONZÁLEZ, M. T.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; GARCÍA, A. N.; MARCILLA, A. 1997. CO₂ activation of olive stones carbonised under different experimental conditions", *Carbon*, 35(1): 159-162.
- HÜTTINGER, K. J.; FRITZ, OLIVER W. 1991. The carbon-carbon dioxide reaction: an extended treatment of the active-site concept, *Carbon*, 29(8): 1113.
- KORANYI, A. DE, 1989. The relationship between specific reactivity and the pore structure of coal chars during gasification, *Carbon*, 27(1): 55.
- LI, SHUFEN; CHENG, YUALIN. 1995. Catalytic gasification of gas-char in CO₂", *Fuel*, 74(3): 456-457.
- MÁRQUEZ, F.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. 2001. Estudio del potencial energético de biomasa *Pinus caribaea* Morelet var. *Caribaea* (Pc) y *Pinus tropicalis* Morelet (Pt); *Eucalyptus saligna* Smith (Es), *Eucalyptus citriodora* Hook (Ec) y *Eucalyptus pellita* F. Muell (Ep); de la provincia de Pinar del Río, revista Chapingo, Serie Ciencias Forestales y del ambiente, VII(1): 83-89.
- MARSH, H.; KUO, K. 1989. Kinetics and catalysis of carbon gasification, in *Introduction to Carbon Science*, capit.4, p.128-131.
- MEIJER, R.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, A. J. 1994. Kinetics of the alkali-carbonate catalysed gasification of carbon: 3.H₂O gasification, *Fuel*, 73 (5): 723-729.
- MOLINA-SABIO, M. 1996. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon, *Carbon*, 34(4): 505-509.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A. 1989. Microporous Structure of Activated Carbon as Revealed by Adsorption Methods, in *Chemistry and Physics of Carbon*, 21: 36-56.
- RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ, J. J.; GARCÍA HERRUZO, F.; CORDERO ALCÁNTARA, T. 1990. Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos, *Revista Ingeniería Química*, mayo: 191-103.
- RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ, J. J. 1993. Activated carbon from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraf lignin, *Energy and Fuels*, 7(1): 134-137.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. 1991. Controlled, gasification of carbon and pore structure development, in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Series E., Applied Sciences, (192): 536.
- TANCREDI, N.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; JIMÉNEZ, J. J. 1996. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood, *Fuel*, 75(15): 1701-1705.

- TANCREDI, N.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. 1996a. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars, *Fuel*, 75(13): 1505-1508.
- WIGMANS, T. 1982. Comparison of activated carbons produced by partial steam gasification of various carbonaceous materials, *Activated carbon, a fascinating material*, Norit N. V., p. 58.
- WIGMAS, T. 1986. Fundamentals and practical implication of activated carbon production by partial gasification of carbonaceous materials, in *Carbon and Coal Gasification*, Figueiredo, José L. y Moulijn J. A. (Eds), NATO Scientific Affairs Division, p. 561.
- WIGMAS, T. 1989. Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, 27(1): 13-15.