

## Sonia Rincón

# **Carbón activado de cuesco de palma**

## **Estudio de termogravimetría y estructura**

**Alexánder Gómez**

**Sonia Rincón**

**Wolfgang Klose**

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Facultad de Ingeniería

Universidad Nacional de Colombia

Bogotá, Colombia

Instituto de Ingeniería Térmica

Facultad de Ingeniería Mecánica

Universidad de Kassel

Kassel, Kassel, Alemania

Kassel 2010

Las labores experimentales del presente trabajo se llevaron a cabo en las instalaciones de la División de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, Alemania. El proyecto ha sido un desarrollo del Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos - BIOT, de la Universidad Nacional de Colombia.

Autores:

Dr.-Ing. Wolfgang Klose

Departamento de Termodinámica - Instituto de Ingeniería Térmica  
Universidad de Kassel, Kassel, Alemania

Dr.-Ing. Sonia Rincón,

Dr.-Ing. Alexánder Gómez

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica - Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C., Colombia

Kassel, 2010

Información bibliográfica de la Deutsche Nationalbibliothek

La Deutsche Nationalbibliothek recoge esta publicación en la Deutsche Nationalbibliografie; se puede encontrar los datos bibliográficos en el internet por <http://dnb.d-nb.de>.

ISBN print: 978-3-89958-820-0

ISBN online: 978-3-89958-821-7

URN urn:nbn:de:0002-8218

2010, kassel university press GmbH, Kassel

[www.upress.uni-kassel.de](http://www.upress.uni-kassel.de)

Printed in Germany

# Prefacio

En este documento se presentan los resultados de varios proyectos de investigación realizados como parte de la cooperación académica desarrollada desde 1999 entre el Departamento de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel, en Kassel, Alemania y el Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia, en Bogotá, Colombia.

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad de Kassel, a la Universidad Nacional de Colombia, al Servicio Alemán de Intercambio Académico - DAAD y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación - Colciencias, por el apoyo económico y de recursos que han hecho posible la realización del presente trabajo.

Queremos expresar muy especialmente nuestro agradecimiento al Dr.-Ing. Wolfgang Wiest por sus discusiones y recomendaciones valiosas durante el desarrollo del trabajo y a todos los demás asistentes y trabajadores del Departamento de Termodinámica del Instituto de Ingeniería Térmica de la Universidad de Kassel por su apoyo. De igual manera agradecemos a todos los estudiantes del Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia que han tomado parte en las labores del intercambio académico entre las dos instituciones, cuyos trabajos han contribuido al desarrollo del proyecto.

Alexánder Gómez

Sonia Rincón

Wolfgang Klose



## Resumen

Se presentan y discuten los resultados de un proyecto de investigación dedicado al estudio del proceso de producción de carbón activado a partir del cuesco de palma de aceite (endocarpio del fruto de la palma de aceite). Se realiza activación con vapor de agua como gas de reacción en un equipo de termogravimetría y se determinan las propiedades de microestructura de los carbones activados producidos. En la primera parte se presentan de manera resumida los parámetros del proceso de activación física (o con gas) de los carbonizados de biomasa. Luego se analiza la influencia de los parámetros del proceso en las propiedades que determinan la calidad de los carbones activados y se presenta un modelo para el cálculo de los parámetros formales de la cinética de reacción durante la gasificación de los carbonizados. Finalmente se hace la presentación, análisis y comparación de los estudios experimentales de la microestructura porosa de los carbones activados a partir de cuesco de palma y se comparan los resultados experimentales de termogravimetría con los resultados obtenidos a través del modelo presentado para la gasificación de los carbonizados.

## Kurzfassung

Die Ergebnisse eines Forschungsprojekts zur Herstellung von Aktivkohle aus Ölpalmschalen (Endokarp der Ölpalmfrüchte) werden dargestellt. Die Aktivierung wird in einer Thermowaage mit Wasserdampf durchgeführt und anschließend die Mikrostruktur der Aktivkohlen untersucht. Im ersten Teil werden die Grundlagen der Gasaktivierung von Biomassepyrolysate dargestellt. Anschließend wird der Einfluss der Prozessparameter auf die Qualitätsmerkmale der Aktivkohlen diskutiert und die Bestimmung der formalen Parametern der Vergasung von Biomassepyrolysaten aus Ölpalmschalen durch ein kinetisches Modell dargestellt. Schließlich werden die experimentellen Ergebnisse zur Entwicklung der porösen Aktivkohlenstruktur diskutiert und die Modellrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

# Contenido

|  |            |
|--|------------|
| <b>Resumen</b>   | <b>IV</b>  |
| <b>Índice de símbolos</b>  | <b>VII</b> |
| <b>1. Introducción</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2. Planteamiento del problema</b>                                       | <b>5</b>   |
| 2.1. Materias primas . . . . .   | 5          |
| 2.2. Proceso de activación con gas (activación térmica o física) . . . . . | 9          |
| 2.2.1. Carbonización de la materia prima . . . . .                         | 10         |
| 2.2.2. Gasificación parcial o activación del carbonizado . . . . .         | 16         |
| 2.2.3. Activación en una etapa de calentamiento o activación directa . . . | 19         |
| 2.2.4. Gas de activación . . . . .   | 21         |
| 2.2.5. Temperatura de activación . . . . .                                 | 22         |
| 2.3. Proceso de adsorción y estructura de los carbones activados . . . . . | 23         |
| 2.3.1. Proceso de adsorción . . . . .                                      | 25         |
| 2.3.2. Porosidad . . . . .   | 30         |
| 2.3.3. Área superficial específica . . . . .                               | 30         |
| 2.4. Equipo experimental . . . . .   | 32         |
| 2.5. Cinética formal de gasificación del carbonizado . . . . .             | 33         |
| <b>3. Caracterización de materias primas y productos</b>                   | <b>39</b>  |
| 3.1. Caracterización de combustibles . . . . .                             | 39         |
| 3.1.1. Análisis próximo . . . . .  | 39         |
| 3.1.2. Análisis elemental . . . . .  | 41         |
| 3.1.3. Poder calorífico . . . . .  | 43         |
| 3.2. Caracterización estructural . . . . .                                 | 43         |
| 3.2.1. Análisis del tamaño de granos . . . . .                             | 44         |
| 3.2.2. Densidad . . . . .  | 44         |
| 3.2.3. Microestructura . . . . .   | 47         |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4. Sección Experimental</b>  | <b>51</b>  |
| 4.1. Plan experimental . . . . .  | 51         |
| 4.1.1. Experimentos para la determinación de la cinética de reacción de la<br>gasificación . . . . .              | 51         |
| 4.1.2. Experimentos para el estudio de la microestructura de los carbones<br>activados . . . . .                  | 52         |
| 4.2. Equipos . . . . .  | 56         |
| 4.3. Procedimiento y ejecución de experimentos . . . . .  | 64         |
| <b>5. Resultados y discusión</b>  | <b>69</b>  |
| 5.1. Desarrollo de la porosidad . . . . .   | 69         |
| 5.2. Área superficial aparente, $A_{BET}$ . . . . .   | 73         |
| 5.3. Efecto de los parámetros del proceso en la estructura de poros . . . . .                                     | 73         |
| 5.3.1. Influencia del grado de conversión . . . . .   | 73         |
| 5.3.2. Comparación del proceso de activación directo (en una etapa) y en<br>dos etapas de calentamiento . . . . . | 77         |
| 5.3.3. Influencia de la concentración del vapor de agua . . . . .   | 77         |
| 5.3.4. Influencia de la temperatura . . . . .   | 78         |
| 5.3.5. Influencia de la tasa de calentamiento . . . . .   | 78         |
| 5.3.6. Influencia de la altura del lecho de reacción . . . . .  | 84         |
| 5.3.7. Influencia del tamaño de granos: . . . . .   | 84         |
| <b>6. Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción</b>   | <b>89</b>  |
| <b>7. Perspectivas</b>  | <b>97</b>  |
| <b>8. Conclusiones</b>  | <b>101</b> |
| <b>Bibliografía</b>   | <b>105</b> |

# Índice de símbolos

## Alfabeto latino

| Símbolo                           | Término   | Unidad SI                       | Definición                               |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|--|
| $A_{\text{BET}}$                  | área superficial interna del sólido                     | $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$   | ver DIN ISO 9277                         |
| $A$                               | área  | $\text{m}^2$                    | Dimensión básica                         |
| $A$                               | área superficial específica promedio del sólido         | $\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$  | Ec. 2-6                                  |
| $A_0$                             | área superficial específica inicial promedio del sólido | $\frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$  | Ec. 2-6                                  |
| $a$                               | Contenido de ceniza                                     | 1                               | $\frac{m_{\text{cen}}}{m_{\text{bm},0}}$ |
| $B$                               | Coeficiente estructural                                 | $\text{K}^{-2}$                 | Ec. 2-2                                  |
| $c$                               | Contenido de carbono                                    | 1                               | $\frac{m_{\text{C}}}{m}$                 |
| $c$                               | Concentración molar                                     | $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ | $\frac{n}{V}$                            |
| $c_{\text{Ads}}$                  | Cantidad adsorbida                                      | $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$  | $\frac{n}{m}$                            |
| $c_{\text{Ads}}^*$                | Cantidad adsorbida en equilibrio                        | $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$  | $\frac{n}{m}$                            |
| $E_{\text{A}}$                    | Energía de activación                                   | $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  | Ec. 2-7                                  |
| $F$                               | Fracción volátil  | 1                               | ver DIN 51720                            |
| $H$                               | Entalpía  | J                               | $U + PV$                                 |
| $H$                               | Altura de cama  | m                               | Dimensión básica                         |
| $H_{\text{o}}$                    | Poder calorífico superior                               | $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$   | ver DIN 51857                            |
| $H_{\text{u}}$                    | Poder calorífico inferior                               | $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$   | ver DIN 51857                            |
| $h$                               | Contenido de hidrógeno                                  | 1                               | $\frac{m_{\text{H}}}{m}$                 |
| $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},i}$ | Entalpía molar de la reacción i                         | $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$   | $\sum_i \nu_i H_{\text{m},i}$            |
| $k_0$                             | Factor preexponencial                                   | $\text{s}^{-1}$                 | Ec. 2-7                                  |

| Símbolo        | Término  | Unidad SI                         | Definición                        |
|----------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $L$            | Longitud específica promedio de poros          | $\frac{\text{m}}{\text{kg}}$      | Ec. 2-6                           |
| $L_o$          | Longitud específica inicial promedio de poros  | $\frac{\text{m}}{\text{kg}}$      | Ec. 2-6                           |
| $M_i$          | Masa molar de la sustancia i                   | $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$    | $\frac{m}{n}$                     |
| $m$            | Masa   | kg                                | Dimensión básica                  |
| $N_A$          | Constante de Avogadro                          | $\text{mol}^{-1}$                 | $6,02252 \cdot 10^{23}$           |
| $N_i$          | Número atómico del elemento i                  | 1                                 | $nN_A$                            |
| $n$            | Contenido de nitrógeno                         | 1                                 | $\frac{m_N}{m}$                   |
| $n$            | Cantidad de materia                            | mol                               | Dimensión básica                  |
| $n$            | Orden de reacción                              | 1                                 | Ec. 2-4                           |
| $o$            | Contenido de oxígeno                           | 1                                 | $\frac{m_O}{m}$                   |
| $p$            | Presión  | Pa                                | $\frac{\vec{F} \cdot \vec{n}}{A}$ |
| $p_i$          | Presión parcial                                | Pa                                | $x_i p$                           |
| $p_0$          | Presión de saturación                          | Pa                                |                                   |
| $\mathfrak{R}$ | Flujo de reacción                              | $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$     | $\frac{d\xi}{dt}$                 |
| $\mathcal{R}$  | Flujo de masa de reacción normalizado          | $\text{s}^{-1}$                   | Ec. 2-4                           |
| $R$            | Constante universal de los gases               | $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$   | 8,3145                            |
| $r$            | Radio de poro                                  | m                                 | Ec. 2-1                           |
| $r$            | Velocidad equivalente de reacción              | $\frac{\text{mol}}{\text{s m}^3}$ | Ec.2-3                            |
| $T$            | Temperatura                                    | K                                 | Dimensión básica                  |
| $t$            | Tiempo   | s                                 | Dimensión básica                  |
| $x$            | Tamaño de grano                                | m                                 | Sección 3.2.1                     |
| $x_i$          | Fracción de cantidad de materia                | 1                                 | $\frac{n_i}{n}$                   |
| $V$            | Volumen de poros                               | $\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$    | Ec. 2-2                           |
| $V_F$          | Volumen específico promedio del sólido         | $\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$    | Ec. 2-6                           |
| $V_{F,0}$      | Volumen específico inicial promedio del sólido | $\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$    | Ec. 2-6                           |
| $V_0$          | Volumen total de poros                         | $\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$    | Ec. 2-2                           |

| Símbolo | Término                           | Unidad SI | Definición             |
|---------|-----------------------------------|-----------|------------------------|
| $w$     | Contenido de humedad              | 1         | $\frac{m_{H_2O}}{m_F}$ |
| $w_i$   | Fracción en masa del componente i | 1         | $\frac{m_i}{m_0}$      |
| $w_F$   | Fracción en masa del sólido       | 1         | $\frac{m_F}{m_{bm,0}}$ |

## Alfabeto griego

| Símbolo        | Término                                    | Unidad SI        | Definición  |
|----------------|--|------------------|---|
| $\alpha_{BET}$ | Factor de generación de área superficial   | $\frac{m^2}{g}$  | $(w_{F,waf})(A_{BET})$                                  |
| $\beta$        | Coeficiente de afinidad del adsorbato      | 1                | Ec. 2-2   |
| $\beta_i$      | Grado de formación de la sustancia i       | 1                | $\frac{m_i}{m_{bm,0}}$                                  |
| $\gamma$       | Tensión superficial                        | $\frac{N}{m}$    | Ec. 2-1   |
| $\gamma$       | Ángulo dinámico de reposo (carga a granel) | °                | Tabla <b>3-3</b>  |
| $\epsilon$     | Porosidad de la partícula                  | 1                | $1 - \frac{\rho_s}{\rho_w}$                             |
| $\Theta$       | Grado de llenado                           | 1                | $\frac{c_{Ads,i}}{c_{Ads,i,max,1}}$ (Tabla <b>2-5</b> ) |
| $\theta$       | Ángulo de contacto                         | °                | Ec. 2-1   |
| $\kappa$       | Velocidad de calentamiento                 | $\frac{K}{s}$    | $\frac{dT}{dt}$   |
| $\nu$          | Coeficiente estequiométrico                | 1                | ver DIN 13345   |
| $\xi$          | Variable de transformación                 | mol              | $\frac{n_i - n_{0,i}}{\nu}$                             |
| $\rho_b$       | Densidad a granel                          | $\frac{kg}{m^3}$ | $\frac{m_F}{V_t}$ (Sección 3.2.2)                       |
| $\rho_s$       | Densidad aparente                          | $\frac{kg}{m^3}$ | $\frac{m_F}{V_P}$ (Sección 3.2.2)                       |
| $\rho_w$       | Densidad verdadera                         | $\frac{kg}{m^3}$ | $\frac{m_F}{V_F}$ (Sección 3.2.2)                       |
| $\rho_{w,0}$   | Densidad verdadera inicial del sólido      | $\frac{kg}{m^3}$ | $\frac{1}{V_{F,0}}$ (Ec. 2-8)                           |
| $\tau$         | Parámetro adimensional de tiempo           | 1                | Ec. 2-12  |
| $\varphi_s$    | Ángulo de reposo (a granel)                | °                | Tabla <b>3-3</b>  |
| $\psi$         | Parámetro estructural                      | 1                | Ec. 2-9   |

## Subíndices

| Índice       | Término                             |
|--------------|-------------------------------------|
| atm          | Condiciones atmosféricas            |
| Ads          | Adsorbido                           |
| <i>bm</i>    | Sustancia orgánica                  |
| <i>bm, i</i> | Sustancia orgánica de la reacción i |
| cen          | Ceniza                              |
| cum          | Acumulado                           |
| DR           | Dubinin-Radushkevich                |
| E            | experimental                        |
| F            | Sólido                              |
| g            | Gaseoso, fase gaseosa               |
| Hg           | Mercurio                            |
| i            | Componente                          |
| k            | Condensado                          |
| Ma           | Macroporos                          |
| Me           | Mesoporos                           |
| mez          | Relativo a la mezcla gaseosa        |
| Mi           | Microporos                          |
| m            | Relativo a la masa                  |
| OS           | Cuesco de palma                     |
| P            | Partícula                           |
| p            | Poros                               |
| p            | Pirolizado                          |
| py           | Pirólisis                           |
| R            | Reactor, Reacción                   |
| sec          | Secado                              |
| T            | Teórico                             |

---

**Índice    Término**

---

|          |                                      |
|----------|--------------------------------------|
| $t$      | Total                                |
| $waf$    | En base libre de agua y de ceniza    |
| $wf$     | En base libre de agua                |
| $0$      | Estado de referencia; estado inicial |
| $\infty$ | Estado final                         |



.

# 1 Introducción

La necesidad de conservar el medio ambiente en condiciones habitables para las generaciones futuras es una motivación actual para el desarrollo de *tecnologías limpias*. La optimización del uso de los recursos naturales con fines tecnológicos y la disminución de los efectos nocivos sobre el ambiente ocasionados por emisiones y desechos de todo tipo, ocupan gran parte de la agenda actual de investigación y desarrollo en la tecnología.

Los carbones activados contribuyen en las labores de disminución de emisiones al permitir la limpieza y separación de componentes en los flujos líquidos y gaseosos. Su uso adicional como catalizador o como soporte para catalizadores también permite realizar procesos químicos bajo condiciones óptimas de operación ambiental. Ya en la antigüedad se utilizaban materiales carbonizados como ayuda para la desintoxicación de enfermos, la cual se lograba gracias a sus propiedades de adsorción. Las aplicaciones de los carbones activados se han extendido actualmente a muchos campos de la tecnología. Estos materiales se utilizan en la purificación de aguas; en la limpieza de componentes de los gases de combustión, como óxidos de nitrógeno y de azufre; en la recuperación de oro en la minería; en la decoloración de bebidas; en los automóviles para la adsorción de los vapores generados por la gasolina y en las labores de separación de compuestos de mezclas de gases, entre muchas de sus aplicaciones.

El consumo mundial de carbones activados para el 2007 fue cercano a 0,9 millones de toneladas. Con un crecimiento estimado de 5,2 % por año, se prevé para el 2012 un consumo de 1,2 millones de toneladas [55]. La producción se concentra en China, Japón, Europa y Estados Unidos. Colombia ha presentado un consumo anual promedio entre 1996 y 2002 de 700 t/a [53]. El precio de estos carbones depende de las propiedades de calidad, que se relacionan especialmente con su estructura porosa, así como con el lugar de fabricación. En Colombia estos precios se encuentran entre 0,5 USD/kg para carbones activados de fabricación china para aplicaciones corrientes y 3,0 USD/kg para carbones activados usados en aplicaciones especiales fabricados en Alemania [53].

Las principales características de los carbones activados están determinadas por sus propiedades físicas y químicas, entre las que es preciso destacar su estructura porosa y su

potencial de adsorción. Los poros cuentan con anchos que varían desde fracciones hasta varios miles de nanómetros. El potencial de adsorción queda determinado por la propia estructura, forma y distribución de la porosidad y por otras condiciones relacionadas con la química de las superficies de los carbones activados.

La producción de los carbones activados está determinada por la disponibilidad y propiedades de las materias primas, entre las que se puede destacar el uso de diferentes tipos de madera, carbones, lignitos y cáscaras y huesos (o pepas) de diversos frutos, como las cáscaras de coco y el hueso de las olivas. Estas materias primas deben contar con propiedades adecuadas de porosidad y niveles altos de dureza, que permitan el uso de los carbones activados producidos en aplicaciones que implican procesos de abrasión.

La producción de los carbones activados se realiza a través de dos rutas principales: por medio del uso de gases de reacción para el carbono, proceso que también es conocido como activación térmica o física, y por medio de activación química. Este último proceso no hace parte de los objetivos de estudio del presente trabajo.

El proceso estándar a nivel industrial para la producción de carbón activado por medio de activación física incluye una etapa inicial de carbonización de la materia prima en atmósfera inerte seguida de la gasificación parcial del carbonizado. Estas dos etapas del proceso se realizan en reactores del mismo tipo, como hornos rotatorios, o de diferente tipo, como hornos rotatorios para la carbonización y hornos verticales de múltiples etapas (del inglés “*multiple-hearth furnace*”) para la gasificación parcial. En caso de ser necesario se realiza un proceso de secado de la materia prima en una etapa anterior a la carbonización.

La activación con gases se ha realizado principalmente a través del uso del dióxido de carbono y del vapor de agua, siendo éste el más utilizado a nivel industrial por sus mejores condiciones de reactividad con los carbonizados. Se ha hecho un trabajo extenso de investigación y desarrollo de estos procesos y de las características de los carbones activados producidos, como lo presentan en su detallada revisión bibliográfica Marsh y Rodríguez-Reinoso [43].

A nivel mundial la producción de aceite de palma se ha incrementado en los últimos años, especialmente en países como Malasia, Indonesia y Tailandia y en países latinoamericanos como Colombia. Para el 2009 la producción de aceite de palma fue de 46 millones de toneladas, de las cuales Colombia participa con el 2 % [56]. Durante el proceso de extracción del aceite de palma se genera una fracción aproximada del 42 % de biomasa residual

en relación al 100 % en masa de los racimos de fruta fresca (RFF). El endocarpio del fruto o cuesco de palma constituye una fracción aproximada del 5 al 6 % de la masa de RFF. La producción de cuesco para el 2009 se estima en 200.000 t [54, 56].

Las aplicaciones que se le han dado a este producto se han restringido a su uso parcial como combustible en los propios procesos de generación de energía térmica en las plantas extractoras de aceite y para el relleno de sus vías de acceso (que es más una forma de disponerlo en el ambiente). El tipo de cenizas presentes en esta materia prima genera inconvenientes técnicos en los sistemas de combustión en los que se utiliza, lo que ha limitado su uso continuo en estas aplicaciones. Las condiciones de generación del cuesco de palma de manera concentrada en el proceso de extracción, su abundancia y disponibilidad y sus características físicas y químicas, como su dureza, porosidad y bajo contenido de cenizas, hacen de este producto un precursor apropiado para la producción de carbones activados.

El uso de equipos de termogravimetría permite el control adecuado de los parámetros del proceso, como la tasa de calentamiento durante la etapa de carbonización; la evacuación rápida de la fase volátil generada; condiciones homogéneas de calentamiento y transferencia de calor al lecho de sólidos procesados y la producción de cantidades adecuadas para el análisis posterior de la estructura porosa de los carbones activados. Los análisis de termogravimetría con variación de los parámetros del proceso asociados con la concentración del vapor de agua en la atmósfera de reacción y la temperatura de gasificación permiten calcular a través de un modelo cinético formal los parámetros de reacción del carbonizado.

En el presente trabajo se evalúa el proceso de producción de carbones activados a partir de cuesco de palma por medio de su activación física usando vapor de agua como agente de reacción. Se evalúa la variante tecnológica de realizar el proceso en una única etapa de calentamiento o activación directa, realizando la etapa de pirólisis o carbonización en la misma atmósfera en que se lleva a cabo la gasificación parcial del carbonizado. Se asume que la realización del proceso bajo estas condiciones optimiza los costos de inversión y operación para una planta de producción, porque se evita realizar la etapa de carbonización de la materia prima en forma separada de la etapa de gasificación parcial del carbonizado.

El objetivo del presente estudio es determinar las condiciones de la estructura porosa, el efecto de los parámetros del proceso sobre su desarrollo y el estudio de las condiciones de reacción durante el proceso de gasificación de carbonizados de cuesco de palma a nivel de laboratorio en un equipo de termogravimetría a través del proceso de activación directa.

.

## 2 Planteamiento del problema

En este capítulo se presentan los criterios empleados para la selección de la materia prima; del proceso de transformación; del equipo empleado para la producción de los carbones activados y de los enfoques teóricos para los análisis que se realizan. Esta revisión es la base para el planteamiento del estudio experimental de activación a partir de hueso de palma que se realiza en el presente trabajo. En la parte final se describe el modelo formal que se emplea para la determinación de los parámetros cinéticos formales de reacción.

### 2.1. Materias primas

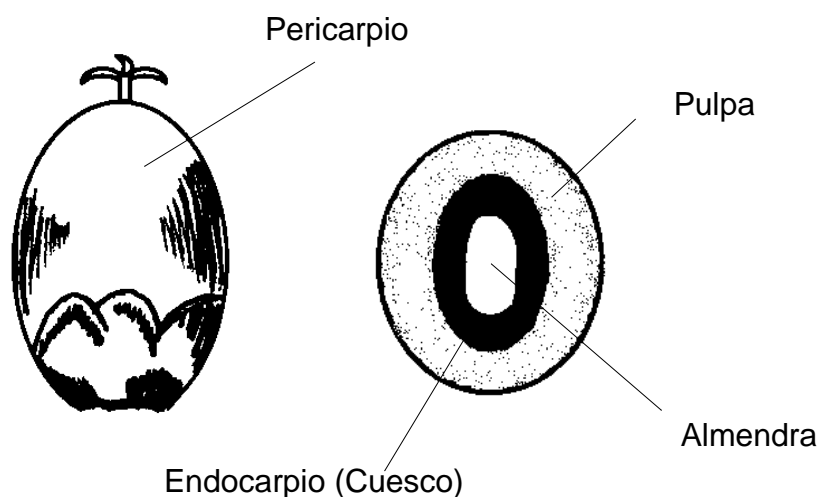
Las siguientes son las principales propiedades que debe tener la materia prima para la producción de carbones activados [3, 42, 43]:

- Abundancia y bajo costo.
- Dureza.
- Estructura inherente de poros.
- Alto contenido de carbono.
- Bajo contenido de materia inorgánica.
- Alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización.
- Índices bajos de degradación durante su almacenamiento.

Varios estudios se han dedicado a la evaluación de diversos tipos de materias primas para la fabricación de carbones activados. Heschel y Klose [29] utilizan la relación O/C para representar la composición química de las materias primas y establecer correlaciones con otras propiedades. Concluyen que, aunque a partir de esta relación no es posible predecir la disposición de la materia prima para la activación, existe una buena correlación con el rendimiento en masa del carbonizado. Para valores bajos de la relación O/C el rendimiento del carbonizado es mayor, lo que es una consecuencia lógica del mayor contenido de carbono. Adicionalmente, indican que la porosidad del material se correlaciona bien con

la dureza del carbonizado obtenido: valores mayores a  $\approx 35\%$  de porosidad en la materia prima no son adecuados porque arrojan una dureza muy baja en los carbones activados producidos (entre 3 a 8 veces menor). Estos autores concluyen que la morfología de la célula de la planta es la principal responsable de la dureza, densidad y porosidad del carbonizado.

**Cuesco de Palma:** En la **Figura 2-1** se representa el fruto de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*, Jacq.) con sus partes constitutivas. El cuesco o endocarpio es un material duro que protege la almendra y constituye un residuo del proceso de extracción del aceite de palma. En la **Figura 2-2** se presenta una foto del cuesco de palma en el estado obtenido después del proceso de extracción. De acuerdo al espesor del endocarpio, la palma de aceite se clasifica en tres tipos: Dura, Tenera y Pisifera. En la **Tabla 2-1** se presenta la distribución de las fracciones de masa de pulpa, cuesco y almendra para cada uno de estos tipos.



**Figura 2-1:** Partes del fruto de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*, Jacq.) [13, 26].

En la **Figura 2-3** se presenta un esquema del balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma. La biomasa residual del proceso, conformada por los racimos de fruta vacíos, la fibra y el cuesco, constituye una fracción aproximada del 42 % en masa de los racimos de fruta fresca (RFF). A través de los valores de las fracciones de masa indicadas en esa figura se hace un estimativo de la cantidad de biomasa residual según la producción de RFF para algunos países, ver (**Tabla 2-2**).



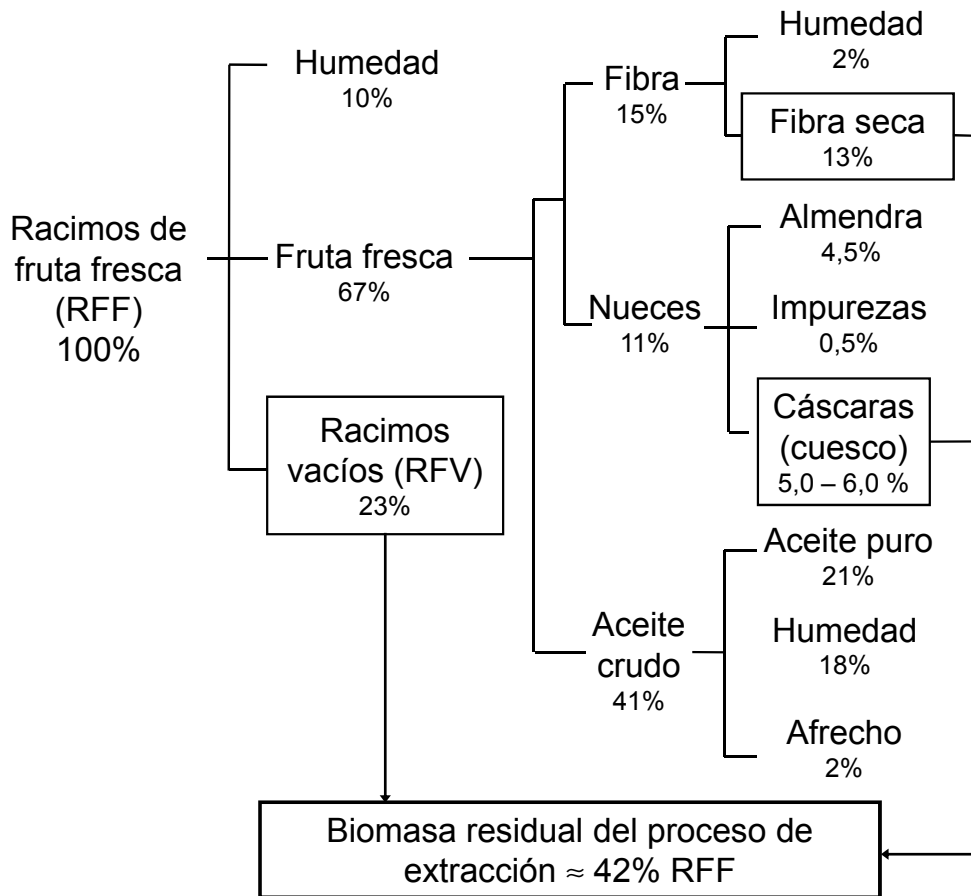
**Figura 2-2:** Endocarpio o cuesco de la palma de aceite (dimensiones en centímetros).

**Tabla 2-1:** Clasificación del fruto de palma de aceite según el espesor del endocarpio [13].

| Tipo       | Espesor del Endocarpio /mm | Fracción de la masa total / % |                    |          |
|------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------|----------|
|            |                            | Pulpa                         | Endocarpio(Cuesco) | Almendra |
| Dura-      | 2-8                        | 35-55                         | 25-55              | 7-20     |
| macrocarya | 6-8                        | 30-40                         | 40-60              | 10-15    |
| deli       | 2-5                        | 60-65                         | 30-32              | 8        |
| Tenera     | 0,5-3                      | 60-95                         | 1-32               | 3-15     |
| Psifera    | (sin)                      | 100                           | 0                  | mínimo   |

El cuesco se obtiene de manera concentrada, lo que constituye una ventaja respecto a otros tipos de biomasa residual que se presentan de manera dispersa y que implican costos elevados para su recolección y transporte hasta los sitios de procesamiento. La humedad con que se obtiene el cuesco en las plantas extractoras de aceite de palma depende de las condiciones del proceso de extracción y de la región geográfica. Un promedio para el porcentaje de humedad en el cuesco, bajo las condiciones colombianas, se encuentra entre 5 - 20 % en relación a su propio peso. El cuesco es similar a las cáscaras de coco en su dureza y textura. Estas propiedades hacen del cuesco un material apropiado para la producción de carbón activado, como el que se obtiene a partir de las cáscaras





**Figura 2-3:** Balance de masa del proceso de extracción del aceite de palma (Tomada de [19]).

de coco, las cáscaras de las nueces y las pepas de algunas frutas como el durazno y las olivas, como lo han señalado varios estudios con estos materiales [16, 17, 18, 20, 21, 29, 50].

En Malasia se ha producido carbón activado a partir del cuesco de palma desde hace varios años, aunque a bajas escalas de producción. En Colombia se realizan estudios preliminares a nivel de laboratorio desde el año 1989 [46]. Otros estudios recientes a nivel de laboratorio, hechos especialmente por investigadores de Malasia, indican igualmente las buenas propiedades del cuesco para la producción de carbón activado a través de procesos de activación química y con gases [12, 24, 25, 39, 40, 41].

Además de la producción de carbón activado, el uso del cuesco con fines energéticos

**Tabla 2-2:** Oferta mundial de aceite de palma y estimativo de la biomasa residual producida (calculada de acuerdo a la información publicada en [56]).

| Región    | Aceite crudo<br>/ kt/año (2009) | Participación<br>/ % | Biomasa residual total / kt/año (2009) |            |       |        |
|-----------|---------------------------------|----------------------|--|------------|-------|--------|
|           |                                 |                      | Total                                  | <i>RFV</i> | Fibra | Cuesco |
| Indonesia | 21500                           | 47                   | 44080                                  | 24730      | 13980 | 5380   |
| Malasia   | 18500                           | 40                   | 37930                                  | 21280      | 12030 | 4630   |
| Tailandia | 1345                            | 3                    | 2760                                   | 1550       | 870   | 340    |
| Nigeria   | 850                             | 2                    | 1740                                   | 980        | 550   | 210    |
| Colombia  | 780                             | 2                    | 1600                                   | 900        | 510   | 200    |
| Otros     | 3100                            | 7                    | 6360                                   | 3570       | 2020  | 780    |
| Total     | 46075                           | 100                  | 94450                                  | 52990      | 29950 | 11520  |

puede contribuir al mejoramiento de la eficiencia general del proceso de extracción del aceite de palma y conlleva beneficios ambientales al disminuirse el consumo equivalente de combustibles de origen fósil y su correspondiente emisión de dióxido de carbono.

## 2.2. Proceso de activación con gas (activación térmica o física)

Los pretratamientos realizados a las materias primas utilizadas para la producción de carbones activados incluyen todas o algunas de las siguientes etapas: molienda, tamizado, oxidación, extrusión para la formación de peletizados y secado [3, 28, 42]. Estas etapas se realizan previamente a los procesos térmicos de carbonización y gasificación parcial del carbonizado.

Las principales variables del proceso de gasificación que determinan el *grado de activación* o *grado de conversión del carbonizado*<sup>1</sup> son:

- La temperatura del proceso.
- La concentración del gas de reacción.
- El tiempo de permanencia del material sólido a la temperatura de gasificación.

<sup>1</sup>términos utilizados en el presente trabajo para designar el término inglés '*burn – off*'

Las condiciones óptimas de producción de los carbones activados se establecen normalmente para el mayor rendimiento en masa o en volumen (de acuerdo a la densidad a granel del carbón activado) y según el área superficial desarrollada. También debe considerarse que en varias aplicaciones este criterio no se sigue y se busca un alto desarrollo de la microporosidad y del área superficial, independientemente de los grados de conversión requeridos para ello. El área superficial queda determinada por las condiciones de la microestructura porosa del carbón activado. Como un criterio de comparación entre diferentes carbones activados para esta relación se emplea el valor obtenido de la multiplicación del área superficial desarrollada por la fracción de masa obtenida para cada carbón activado.

El proceso de activación física se puede realizar en una o dos etapas de calentamiento. En la **Figura 2-4** se presenta un esquema de los dos procesos. En la activación en una etapa (o activación directa) la biomasa se introduce en el equipo de procesamiento y la carbonización y la gasificación del carbonizado ocurren de manera secuencial en el mismo equipo.

En la activación en dos etapas se realiza inicialmente la carbonización de la materia prima; el carbonizado obtenido es retirado y se lleva posteriormente a otro reactor, donde se realiza el proceso de gasificación.

A continuación se describen las principales variables que influyen en el proceso de activación con gas.

### 2.2.1. Carbonización de la materia prima

La carbonización y la pirólisis son términos que se refieren ambos a la degradación térmica de la materia prima, haciendo énfasis el primero en la formación del carbonizado y sus propiedades y el segundo en la formación y propiedades de la fase volátil [8]. La temperatura de carbonización es en la mayoría de los casos menor a 800 °C. Esta etapa del proceso es importante en la preparación de la estructura porosa para su posterior activación. También se debe resaltar que las condiciones en que se realiza la pirólisis determinan la fracción en masa del material carbonizado. En la **Figura 2-5** se presenta la variación de la masa del cuesco de palma y la generación de productos durante un experimento de carbonización en un equipo de termogravimetría.

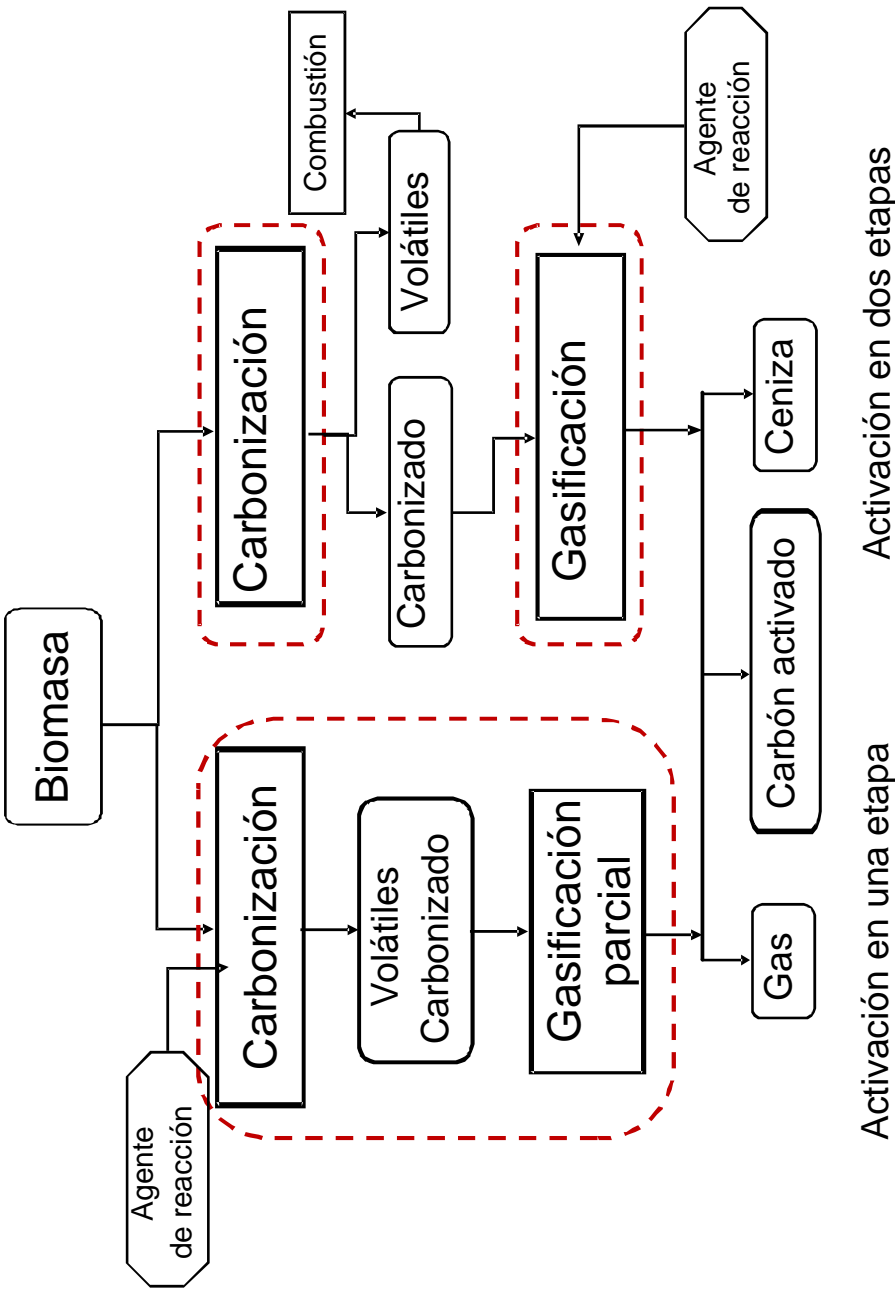
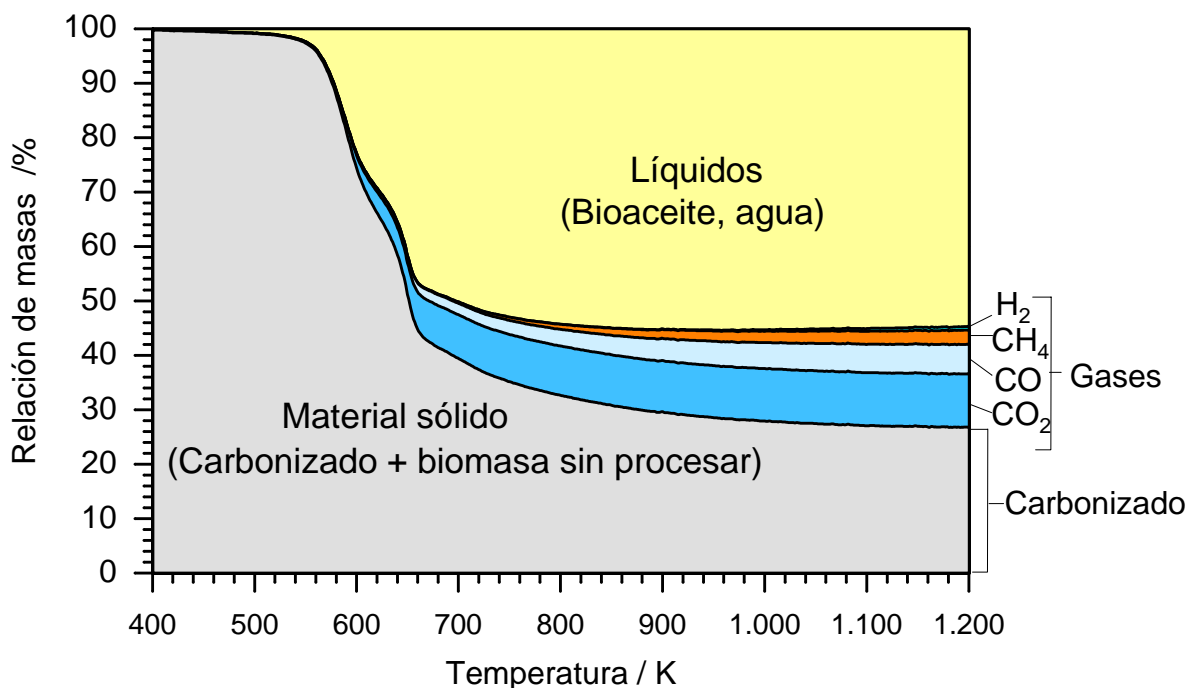


Figura 2-4: Representación esquemática de la activación con gas en procesos de una etapa (activación directa) y de dos etapas.



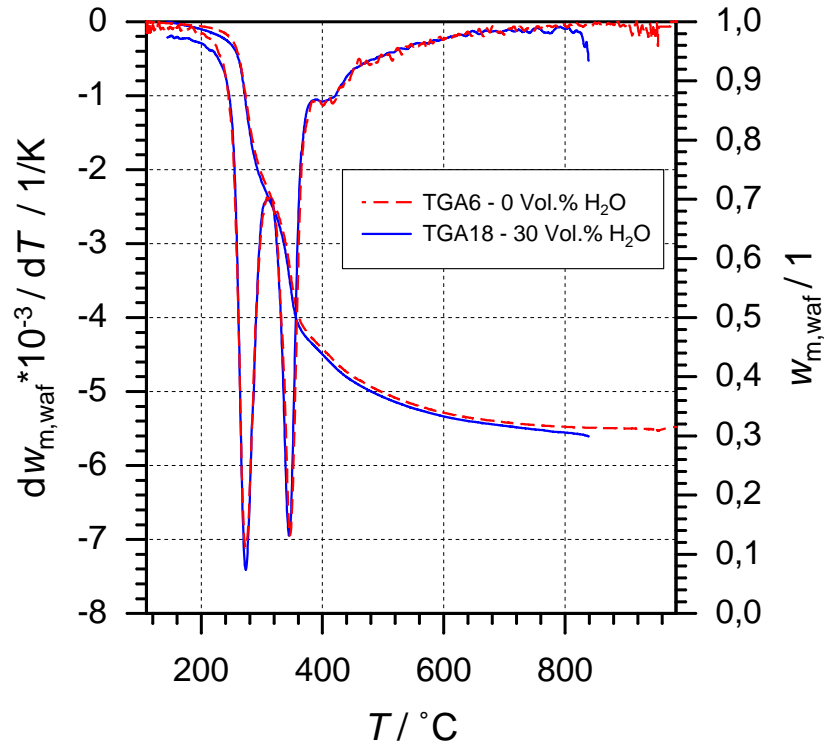
**Figura 2-5:** Carbonización de cuesco de palma de aceite en un equipo de termogravimetría (tasa de calentamiento 3 K/min).

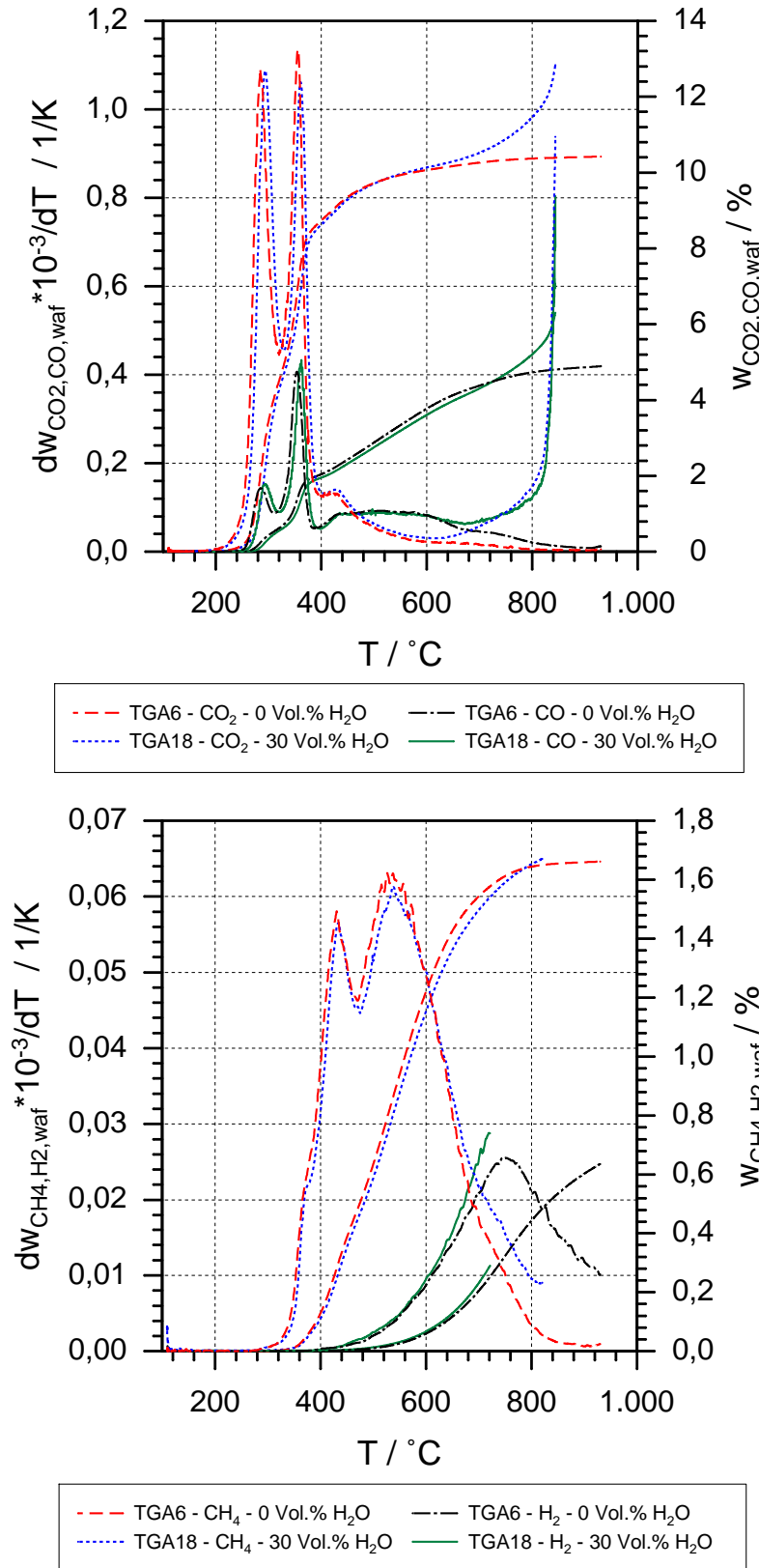
Durante la pirólisis se forma la estructura básica del carbonizado, que se consolida a temperaturas mayores (500-850 °C). Simultáneamente durante el proceso de carbonización se presenta la contracción volumétrica de la partícula. Al medir la capacidad de adsorción del carbonizado se encuentran valores muy bajos, lo que se debe a que éste tiene una estructura porosa poco desarrollada ocupada parcialmente por alquitranes condensados durante la carbonización. Con la gasificación parcial y controlada se evacua este material de la estructura porosa y se permite la reacción adicional de la estructura carbonosa. Las condiciones del proceso de carbonización de la biomasa son fundamentales porque determinan la distribución y características de los productos sólidos (incluyendo su estructura porosa), líquidos y gaseosos generados.

A continuación se presentan de manera resumida las características principales del proceso, obtenidas de un estudio de la pirólisis del cuesco de palma [19]. Las condiciones experimentales de las pruebas presentadas se resumen en la **Tabla 2-3**. En las **Figuras 2-6** y **2-7** se puede observar la variación de la pérdida de la masa y la generación de gases (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>) para la carbonización con una tasa de calentamiento de 3 K/min, en atmósfera inerte y con vapor de agua.

**Tabla 2-3:** Condiciones experimentales de pruebas de carbonización de cuesco de palma en termobalanza [19].

| Experimento | $\kappa$ / K/min | $x$ / mm | $H$ / mm | $T_E$ / °C | $a_{wf}$ / % | H <sub>2</sub> O / % |
|-------------|------------------|----------|----------|------------|--------------|----------------------|
| TGA6        | 3                | 2 - 3    | 6        | 983        | 1,4          | 0                    |
| TGA14       | 10               | 2 - 3    | 6        | 268        | 1,5          | 0                    |
| TGA15       | 10               | 2 - 3    | 6        | 345        | 1,5          | 0                    |
| TGA16       | 10               | 2 - 3    | 6        | 500        | 1,5          | 0                    |
| TGA17       | 10               | 2 - 3    | 6        | 960        | 1,5          | 0                    |
| TGA18       | 10               | 2 - 3    | 6        | 855        | 1,5          | 30                   |

**Figura 2-6:** Curvas experimentales de la variación de la masa y las curvas correspondientes del flujo de masa de reacción durante la pirólisis de cuesco de palma en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y en una atmósfera de vapor de agua (30 % H<sub>2</sub>O Vol.) en función de la temperatura (tomada de [19]).



**Figura 2-7:** Generación de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> durante la pirólisis de cuesco en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) y de vapor de agua (30 % H<sub>2</sub>O Vol.) en función de la temperatura (tomada de [19]).

De ese estudio se concluye que:

- Conservando los demás parámetros constantes, el aumento de la tasa de calentamiento del cuesco durante la pirólisis ocasiona la producción de fracciones menores de carbonizado.
- Las curvas de evolución del CO y del CO<sub>2</sub> presentan picos de reacción simultáneos con la curva diferencial de la variación de la masa del residuo sólido hasta temperaturas cercanas a 500 °C (**Figuras 2-6 y 2-7**).
- Las curvas de evolución del CO y CO<sub>2</sub> se presentan asociadas hasta temperaturas cercanas a 500 °C. Se identifican dos picos bien definidos y un tercer pico de menor tamaño para temperaturas cercanas a 380 °C (**Figura 2-7**).
- Las curvas de generación de CH<sub>4</sub> y de H<sub>2</sub> inician su evolución de manera notable a temperaturas superiores a 400 °C (**Figura 2-7**).
- Las reacciones durante la pirólisis del cuesco de palma se presentan a temperaturas menores para velocidades de calentamiento menores. Este efecto se considera que es ocasionado principalmente por los efectos de la catálisis de la ceniza presente en el cuesco.
- El efecto del tamaño de grano es más notable en el desarrollo de las reacciones de la pirólisis y la formación de los productos del proceso que los efectos externos a las partículas, debidos a la altura del lecho del material sólido.

**Efecto de la carbonización en el desarrollo de la porosidad** En el estudio mencionado [19] se determina el volumen acumulado y la distribución de los radios de los poros del material carbonizado durante la pirólisis para muestras de cuesco de palma con tamaños de grano  $x$  entre 2 y 3 mm (experimentos TGA14 a TGA17 en las **Figuras 2-8 y 2-9**). A partir de estos resultados se determina que el volumen acumulado de los poros se incrementa de manera continua hasta temperaturas del orden de 345 °C, es decir, hasta el segundo pico de la curva del flujo de masa de reacción para las condiciones de procesamiento empleadas en ese estudio. Luego se detecta a 500 °C una leve disminución del volumen de poros, que puede relacionarse con la reacción de la lignina en la biomasa. Hasta la temperatura final de pirólisis (960 °C) ocurre un incremento porcentual de la meso y macroporosidad, que toma lugar bajo la conservación del volumen total acumulado a temperaturas más bajas. Este desarrollo puede explicarse a través de las reacciones secundarias de la fase condensable en el interior de las partículas.



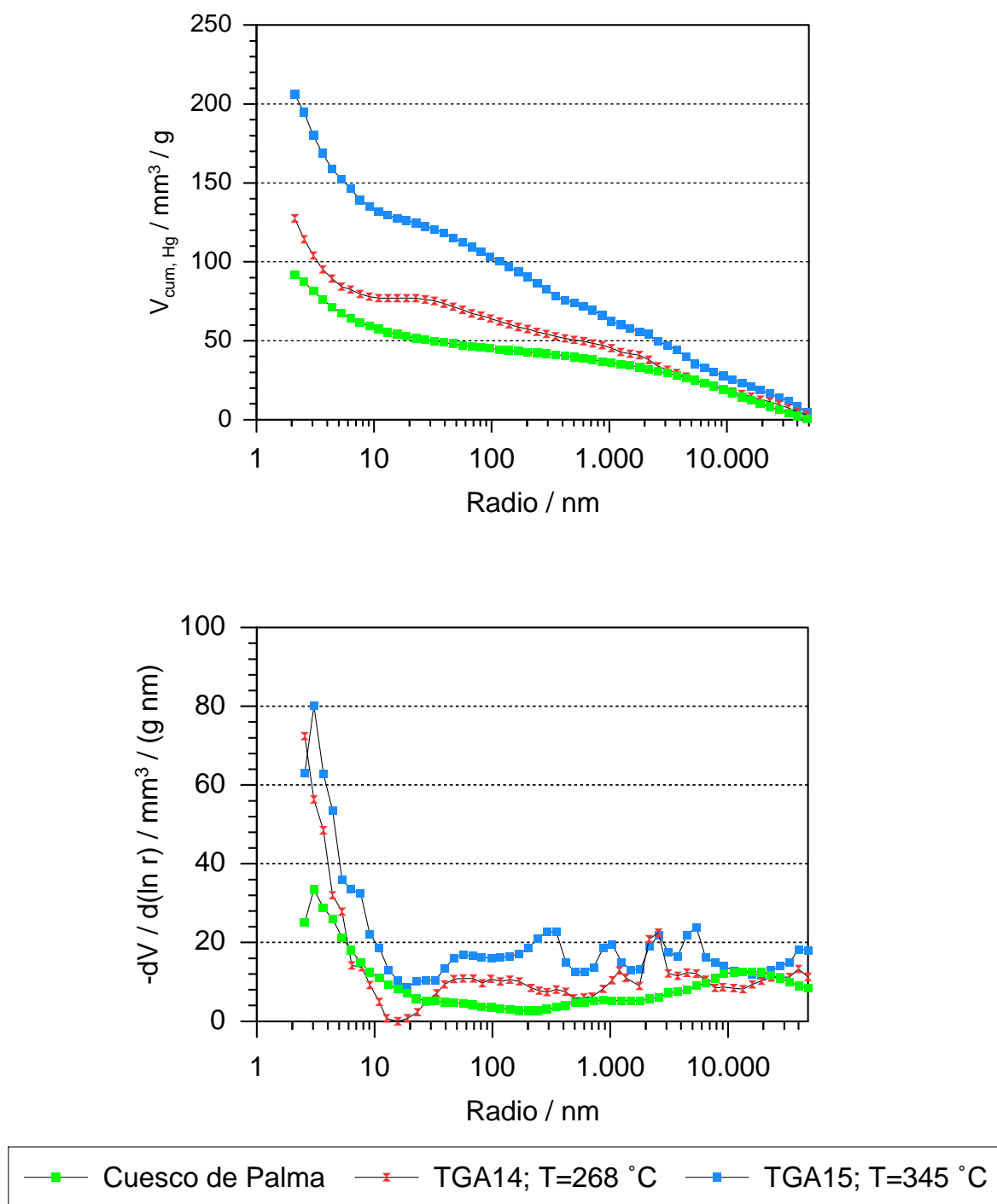
En la **Figura 2-10** se presenta la isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77 K para un carbonizado (pirolizado) obtenido a través de carbonización hasta 960 °C en atmósfera inerte y se compara con la isoterma obtenida para un carbón activado producido, a partir de este carbonizado, por medio de activación con vapor de agua a 850 °C [19]. En la figura se observa que no hay desarrollo de la porosidad para el carbonizado mientras que el activado presenta una alta capacidad de adsorción. El alto volumen adsorbido a bajas presiones relativas es un indicativo de la presencia de microporos en el sólido. A medida que aumenta la presión relativa, la isoterma correspondiente al carbón activado presenta una pequeña pendiente la cual, junto con el lazo de histéresis, se asocian con la presencia de mesoporos.

**Efecto del vapor de agua en la atmósfera de reacción** El efecto del vapor de agua durante la pirólisis de la biomasa se estudia mediante la variación de la concentración del  $H_2O$  en el gas de arrastre. En las **Figuras 2-6 y 2-7** se muestran los resultados de los experimentos de termogravimetría TGA6 y TGA18. Estos resultados indican que el vapor de agua no tiene efectos apreciables, ni en la fase sólida ni en la fase volátil, hasta temperaturas del orden de 550 °C. A partir de esta temperatura se nota el incremento de la concentración del  $CO$ ,  $CO_2$  y  $H_2$ , respecto a los resultados de la pirólisis en atmósfera inerte de  $N_2$ . Estos efectos son ocasionados por las reacciones secundarias de la materia volátil condensada en el carbonizado a temperaturas menores y, principalmente, por las reacciones heterogéneas de gasificación parcial del carbonizado, que incrementa su reactividad con el vapor de agua a medida que aumenta la temperatura. En la **Figura 2-6** se muestran las curvas de la formación de los componentes del gas, cuando se tiene la presencia de vapor agua en la atmósfera de reacción.

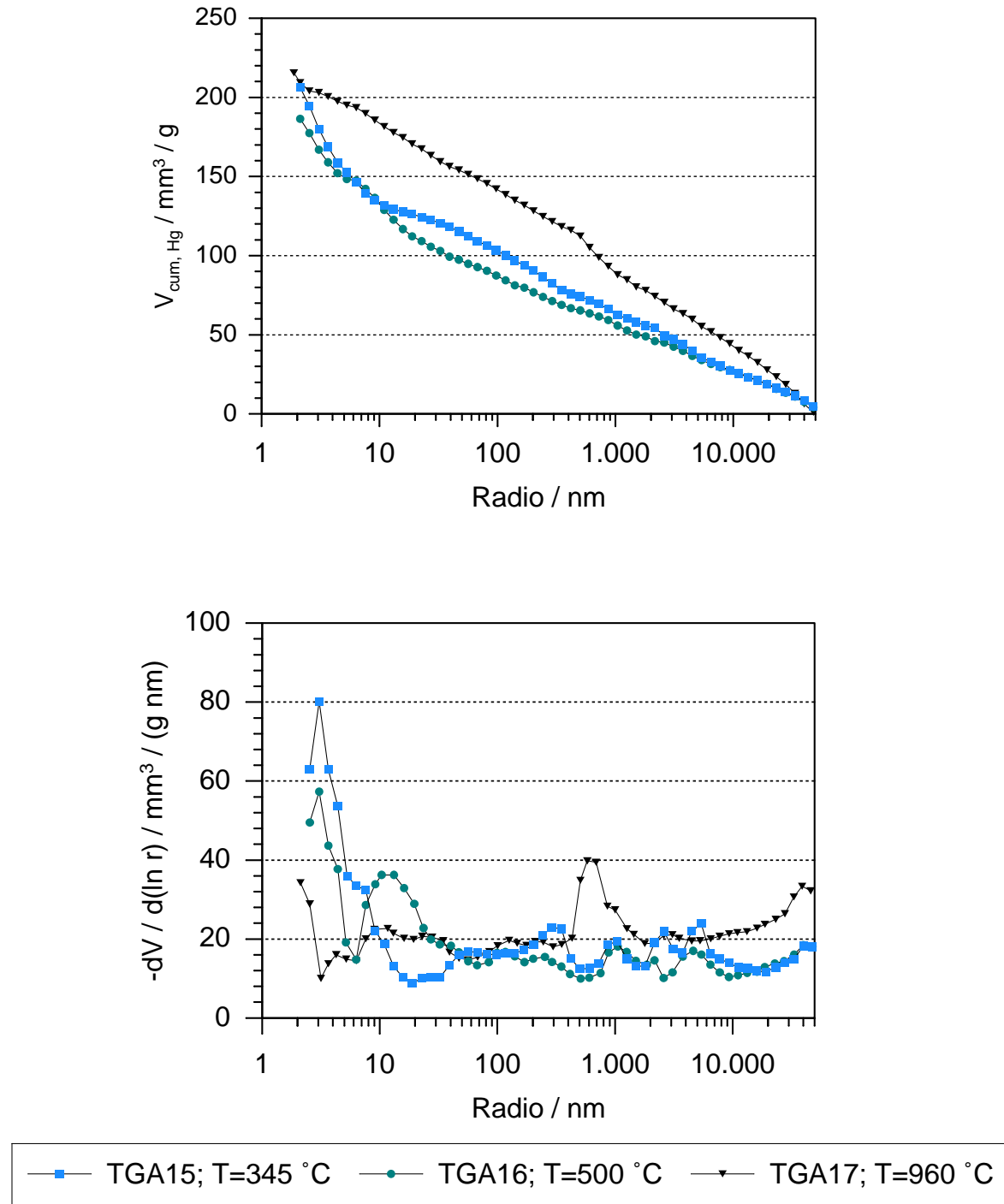
### 2.2.2. Gasificación parcial o activación del carbonizado

El papel de la gasificación parcial y controlada del carbonizado es el incremento de los poros accesibles o la ampliación del ancho de los poros ya existentes. En la **Figura 2-11** se presenta la variación de la masa y la generación de productos durante la gasificación de carbonizado de cuesco de palma con vapor de agua como agente de reacción.

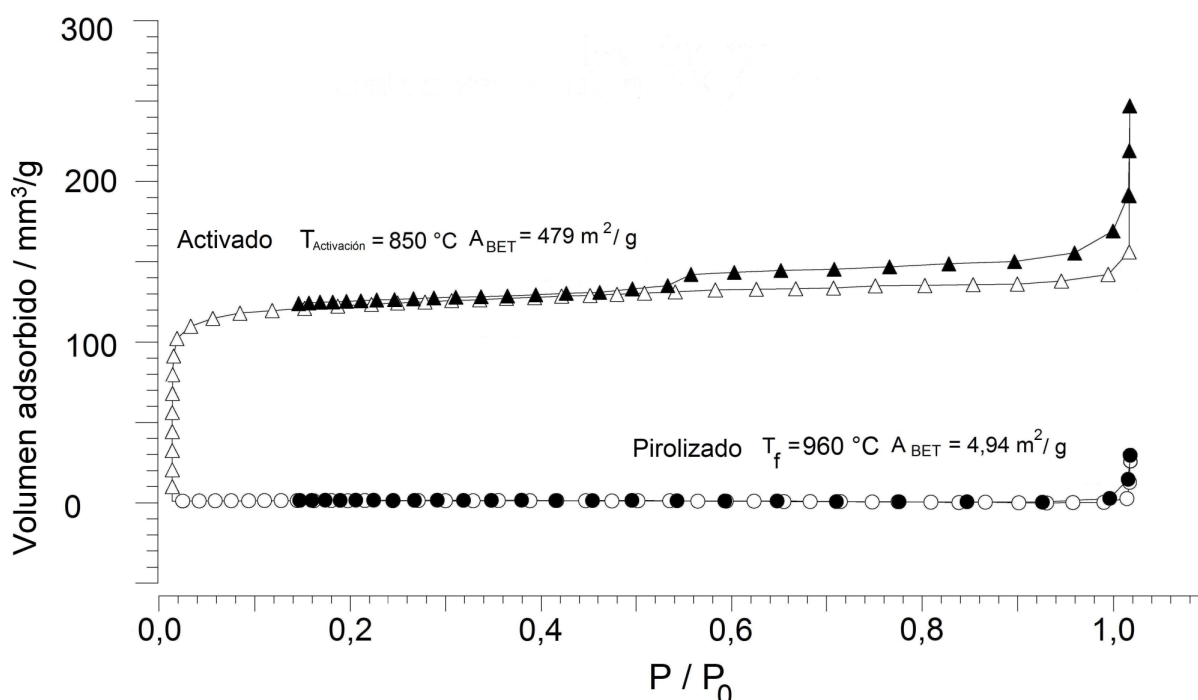
Varios estudios se han dedicado a investigar el proceso de activación en dos etapas. González et. al [22] estudian los efectos de la pirólisis y los problemas debidos a la difusión durante la activación de hueso de oliva en reactores horizontales y verticales. No encuentran diferencias en el desarrollo de la porosidad durante la activación y determinan que la tasa de reacción es mayor en el horno vertical que en el horizontal. Concluyen que la reacción es controlada por la difusión en ambos reactores, especialmente cuando aumenta



**Figura 2-8:** Análisis de porosimetría de carbonizados de biomasa (arriba: volumen acumulado; abajo: distribución del radio de poros) obtenidos mediante pirólisis a  $\kappa=10$  K/min;  $2 < x < 3$  mm; hasta las siguientes variaciones de masa  $w_{\text{waf}}/1$ : TGA14: 4,1 % ; TGA15: 36,0 %. (tomada de [19]).



**Figura 2-9:** Análisis de porosimetría de carbonizados de biomasa (arriba: volumen acumulado; abajo: distribución del radio de poros) obtenidos mediante pirólisis a  $\kappa=10$  K/min;  $2 < x < 3$  mm; hasta las siguientes variaciones de masa  $w_{waf} / 1$ : TGA15: 36,0 %; TGA16: 61,6 % y TGA17: 67,8 %. (tomada de [19]).



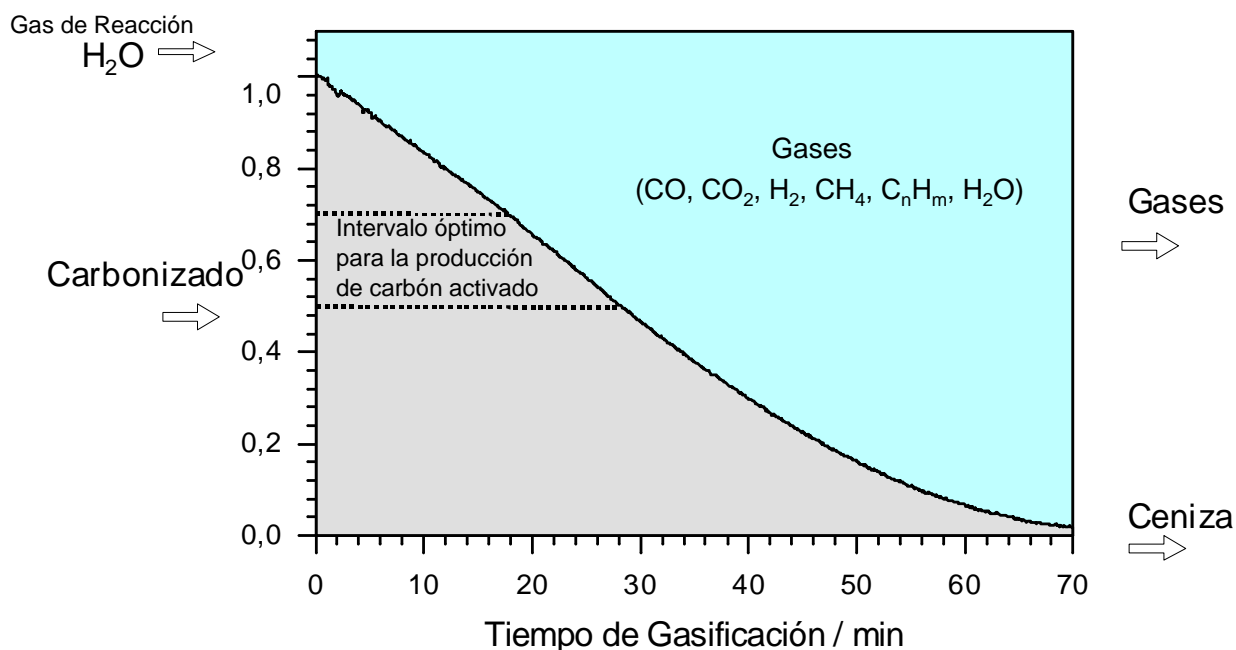
**Figura 2-10:** Isotermas de Adsorción de Nitrógeno a 77 K de muestras obtenidas a partir de hueso de palma (tomada de [19]).

la reactividad. Si la reacción química ocurre con mayor rapidez que la difusión del gas, la concentración del gas de reacción es menor en el interior de la partícula y su reacción localizada en la parte externa se hace relevante.

En otro trabajo este mismo grupo de investigación [20] realiza estudios de activación de cáscaras de coco y almendras y huesos de duraznos, ciruelas, olivas y cerezas, con el objetivo de comparar el desarrollo de la porosidad con las características originales del carbonizado. Estos autores señalan que los resultados indican un desarrollo similar de la porosidad con el aumento del grado de activación (de conversión) para todas las materias primas y que este desarrollo parece ser característico del modo de activación utilizado. También afirman que es posible encontrar diferencias en la distribución de poros del carbón activado si estas diferencias ya existen en el carbonizado de origen.

### 2.2.3. Activación en una etapa de calentamiento o activación directa

Gergova et al. [16] realizan experimentos de activación de huesos de albaricoque con vapor de agua en procesos de una y dos etapas. Establecen que no hay efecto significativo de la



**Figura 2-11:** Variación de la masa de carbonizado de huesco de palma y generación de gases durante su gasificación con vapor de agua como agente de reacción en un equipo de termogravimetría.

temperatura de carbonización en la estructura porosa. También sostienen que el desarrollo de la porosidad en los dos procesos es muy diferente debido a la presencia del agua durante el calentamiento. Sin embargo, debe notarse que el trabajo experimental realizado por este grupo se hace para tiempos de reacción iguales y no para grados de conversión iguales. De esta manera se hace difícil la comparación de las características de las muestras de los carbones activados producidos. En otro estudio [17], este grupo de investigación produce carbones activados a partir de huesos de albaricoque, cáscaras de almendras, nueces y coco y semillas de uva, en una atmósfera de vapor de agua. Realizan activación a 600, 650 y 700 °C por 1, 2 y 3 h. Obtienen grados de conversión diferentes en los activados, lo que impide la comparación de los resultados de porosimetría y el área superficial en igualdad de condiciones. De este estudio sus autores concluyen que las propiedades de los carbones activados producidos dependen del tratamiento térmico: temperatura y tiempo de sostenimiento. Este mismo grupo reporta otro estudio [18] en el que emplean huesos de albaricoque, cáscaras de almendra, huesos de cereza y semillas de uva, bajo condiciones experimentales similares a las del estudio anterior. Utilizan un reactor vertical y ubican las materias primas en una malla de acero. También activan muestras de celulosa y lignina. Los resultados de este estudio muestran mayor microporosidad relativa en la celulosa (45 %) que en la lignina (20 %), aunque no logran ninguna conclusión respecto a los

efectos de los componentes de la biomasa en las características de la porosidad. De este trabajo concluyen que la estructura final del carbón activado depende en gran medida de las características del material de origen.

#### 2.2.4. Gas de activación

Durante la activación se presentan reacciones químicas heterogéneas entre el agente de reacción y el carbonizado y homogéneas, entre los productos volátiles y el agente de gasificación. En la **Tabla 2-4** se presentan las principales reacciones del proceso de gasificación. La reacción R1, correspondiente a la reacción del carbonizado con vapor de agua constituye la principal reacción en el presente estudio. La reacción con CO<sub>2</sub> siempre se presenta debido a la generación de este gas por la reacción homogénea del vapor de agua con el monóxido de carbono formado (reacción R6). Para el caso de la activación en una etapa hay también presencia de dióxido de carbono generado durante la carbonización del material. De acuerdo a experimentos de gasificación de carbonizados en equipos de termogravimetría (con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como agentes de reacción), se determina que la reactividad del CO<sub>2</sub> es hasta 4 veces menor que la del vapor de agua [48] .

**Tabla 2-4:** Reacciones de la gasificación ( $\Delta_r H$  calculado a  $T = 298$  K y  $p = 1$  bar)[33].

| Reacciones heterogéneas, Gas / Sólido |  | $\Delta_r H$ / kJ/mol |
|---------------------------------------|--|-----------------------|
| R <sub>1</sub>                        | Reacción heterogénea con vapor de agua<br>$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$  | + 119                 |
| R <sub>2</sub>                        | Reacción de Boudouard<br>$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$                        | + 162                 |
| R <sub>3</sub>                        | Hidrogenación<br>$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$                               | - 87                  |
| R <sub>4</sub>                        | Combustión parcial<br>$C + 1/2O_2 \longrightarrow CO$                          | - 123                 |
| R <sub>5</sub>                        | Combustión<br>$C + O_2 \longrightarrow CO_2$                                   | - 406                 |
| Reacciones homogéneas, Gas / Gas      |  |                       |
| R <sub>6</sub>                        | Reacción homogénea con vapor de agua<br>$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$ | - 42                  |
| R <sub>7</sub>                        | Metanización<br>$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$                        | - 206                 |

El vapor de agua y el dióxido de carbono son los gases comúnmente empleados a nivel de laboratorio para la producción de carbón activado. A nivel industrial el agente de gasificación que se emplea en mayor proporción es vapor de agua, debido a su bajo costo, su dosificación técnicamente sencilla y su mayor reactividad respecto al dióxido de carbono. El uso del oxígeno permite condiciones de mayor reactividad pero este mismo hecho ocasiona que las reacciones se presenten preferentemente en la superficie de las partículas. De esta manera, se genera una macroporosidad elevada y, además, se presentan dificultades técnicas para controlar adecuadamente el desarrollo del proceso. Sin embargo, el oxígeno y el aire se emplean para algunos tratamientos de oxidación de los carbones activados a temperaturas del orden de 300 °C. El oxígeno también se emplea en la activación de materias primas de biomasa a nivel de laboratorio, a través de innovaciones tecnológicas en los procesos [11].

El volumen de la microporosidad se desarrolla de manera muy similar para la activación con vapor de agua y con dióxido de carbono. Aun así, se han detectado algunas diferencias en la microestructura de los carbones activados cuando se modifican las concentraciones volumétricas del gas de reacción [51]. Estas diferencias se asocian a problemas de difusión de los gases de reacción en la partícula [1, 2] o a efectos de inhibición de las reacciones de gasificación por parte de los productos generados durante el proceso [2, 57]. Se asume que los efectos de inhibición son ocasionados por el hidrógeno y el monóxido de carbono, en las reacciones con vapor de agua y dióxido de carbono, respectivamente.

Para grados de conversión elevados, normalmente superiores al 40 %, se puede presentar un proceso de ablación en el exterior de las partículas, que disminuye su volumen considerablemente. Rodríguez-Reinoso et al. [50] señalan que la ablación de la partícula en la activación con CO<sub>2</sub> es mucho más notoria que en la activación con H<sub>2</sub>O.

### **2.2.5. Temperatura de activación**

Esta temperatura se establece normalmente entre 800 y 1100 °C. El proceso se debe completar con dos factores en competencia: realizarlo en poco tiempo y alcanzar el interior de las partículas para generar la porosidad. Se ha establecido de manera general que con el aumento del grado de conversión se incrementa el volumen de poros en todos los intervalos, especialmente el de microporosidad. Al mismo tiempo, se obtiene menos masa de carbón activado y menos resistencia mecánica [3]. Rodríguez-Reinoso et al. [21] determinan que la densidad aparente de los activados decrece de manera casi lineal con el aumento del grado de conversión (o activación) para temperaturas del orden de 800 - 850 °C. Para temperaturas mayores esta tendencia se hace más lenta, lo que indica que la partícula

reacciona especialmente en su superficie. Los cambios de densidad y la disminución en el tamaño de las partículas indican que hay efectos debidos a la difusión externa e interna en las partículas, que se hacen más notorios a elevadas temperaturas. Estos autores consideran que los efectos de difusión en las partículas disminuyen con el aumento del grado de conversión en favor de los efectos en la carga de material. Concluyen que el desarrollo de microporos sólo es función de la temperatura y del grado de conversión, pero no de la concentración de vapor de  $H_2O$  en el flujo del gas de reacción.

## 2.3. Proceso de adsorción y estructura de los carbones activados

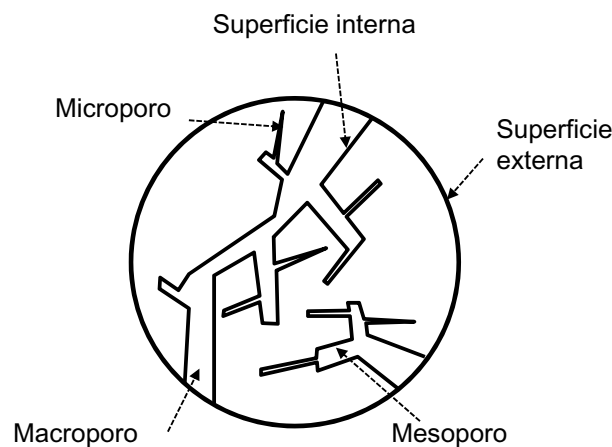
Los carbones activados (CA) son productos carbonosos con una estructura porosa desarrollada y elevada área superficial que pueden adherir en su superficie una alta gama de moléculas por medio del proceso de adsorción. Su volumen de poros es en general mayor a 0,2 ml/g y su superficie interna mayor a 400 m<sup>2</sup>/g [10]. De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada - IUPAC [31] el carbón activado es un material carbonoso poroso producido por medio de la reacción de un carbonizado con gases, o algunas veces mediante la adición de químicos; con el objetivo de incrementar sus propiedades de adsorción.

Los poros, que forman la estructura porosa, se clasifican según su tamaño con base en los principios fisicoquímicos que rigen el proceso de adsorción en cada uno de ellos. Asumiendo una forma cilíndrica, de acuerdo a la IUPAC, los poros se clasifican así (ver **Figura 2-12**) [31]:

- **Microporos:** poros con ancho menor a 2 nm.
- **Mesoporos:** poros con ancho comprendido entre 2 y 50 nm.
- **Macroporos:** poros con ancho mayor a 50 nm.

Poros con ancho menor a 0,7 nm se denominan submicroporos. La adsorción ocurre en los micro y mesoporos, y los macroporos sirven como medio de transporte de las sustancias que se adsorben en el interior de las partículas. El proceso de adsorción ocurre en los microporos por medio de llenado; en los mesoporos, que también sirven como medio de transporte desde los macroporos hasta los microporos, la adsorción ocurre por condensación capilar [23].





**Figura 2-12:** Representación esquemática de la estructura porosa de carbones activados.

Las principales propiedades que debe tener un carbón activado son [43]:

- Alta capacidad de adsorción.
- Distribución adecuada de poros.
- Alta resistencia mecánica.
- Alta concentración de sitios activos (grupos químicos que contienen oxígeno u otro tipo de heteroátomos).
- Bajo contenido de material inorgánico o cenizas.

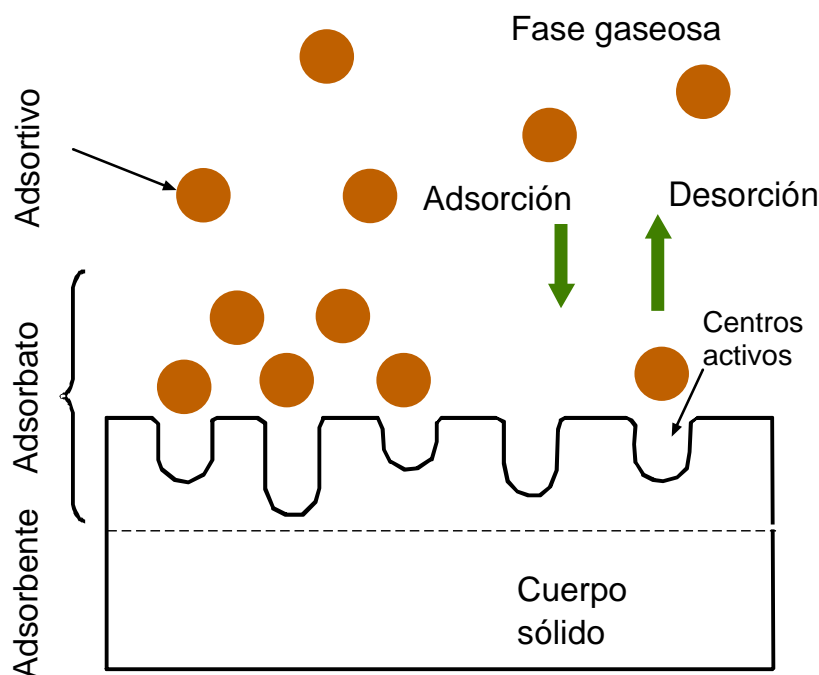
En el proceso de activación con gas de carbonizados obtenidos a partir de biomasa se obtiene carbón no grafitizable (del inglés '*non-graphitizable carbon*'), también llamado carbón isótropo (del inglés '*isotropic carbon*') [43]. Después de la carbonización queda un esqueleto rígido, rico en carbono, con elevado desorden estructural pero que no es amorfo, como lo indican Marsh y Rodríguez-Reinoso [43]. Los espacios generados dentro de la matriz de carbón constituyen su porosidad [43, 50]. El grado de activación o de conversión posterior de los carbonizados, a través de los medios de gasificación (o activación) empleados, determina las propiedades estructurales finales del carbón activado producido. Esta estructura porosa es la característica fundamental que determina la calidad de los carbones activados.

Otras características adicionales que deben considerarse en los carbones activados son la distribución adecuada de la macro y la mesoporosidad, ya que éstas permiten el transporte hasta los microporos de la fase que se adsorbe. También se puede facilitar de esta manera la adsorción de partículas de mayor tamaño, normales en los procesos de adsorción en fases líquidas. La resistencia a la abrasión debe ser suficientemente alta para permitir el uso de los carbones activados por períodos prolongados de tiempo.

### 2.3.1. Proceso de adsorción

Este proceso consiste en la fijación de moléculas en la superficie de un sólido debido a la presencia de fuerzas de atracción intermoleculares en sitios específicos del sólido denominados centros activos. El proceso contrario se denomina desorción. En la **Figura 2-13** se presenta la terminología utilizada en la descripción del proceso. El sólido, en el cual se adsorben las moléculas, se denomina adsorbente. La sustancia a adsorber, se denomina adsortivo y la sustancia que se encuentra adsorbida se denomina adsorbato. La adsorción es un proceso exotérmico debido a la disminución en la energía cinética de las moléculas del adsortivo [32].

La superficie del adsorbente puede ser de naturaleza homogénea o heterogénea. Superficies homogéneas presentan sitios activos con la misma interacción de fuerzas en toda el área disponible para la adsorción. En la práctica, sin embargo, se encuentran superficies heterogéneas con sitios activos con diferentes niveles de energía. En la **Figura 2-13** se indica este aspecto a través de los espacios con diferentes profundidades en el adsorbente.



**Figura 2-13:** Terminología del proceso de adsorción y desorción en carbones activados.

Existen dos teorías principales que describen el proceso de adsorción: la teoría del cubrimiento de superficie y la teoría del llenado de poros. La primera tiene un rango de aplicación general, mientras que la segunda es aplicable para sólidos microporosos. En la adsorción por cubrimiento de superficie se supone que inicialmente se adsorbe una capa de

moléculas en la superficie (adsorción monocapa); cuando esta primera capa está completamente formada se inicia la adsorción de más moléculas sobre ella (adsorción multicapa). A medida que se van formando más capas, las fuerzas de unión entre las moléculas y el sólido disminuyen hasta que en capas posteriores ocurre solamente condensación.

La teoría del llenado de poros aplica para sólidos microporosos y propone que el llenado de los poros se realiza de manera similar al llenado de un líquido en un recipiente. En los microporos el proceso de adsorción es mucho más fuerte que en superficies aplanadas como las que se presentan en los meso y macroporos, ya que las moléculas están sometidas a fuerzas de adsorción superpuestas por la cercanía de las paredes de los poros.

En la adsorción se distingue entre adsorción física y adsorción química. Si la unión de las moléculas al sólido ocurre por medio de fuerzas de van-der-Waals se tiene adsorción física. Durante este proceso la estructura de las moléculas no se afecta. El equilibrio de la adsorción física ocurre en tiempos muy cortos y ésta se da en mayor proporción a bajas temperaturas. En la adsorción química la unión de las moléculas ocurre por medio de fuerzas de valencia de tal manera que la distribución electrónica en las moléculas y en el sólido cambian. Este tipo de adsorción solamente ocurre en monocapa; las capas adicionales se forman por adsorción física. La adsorción química es un proceso mucho más lento que la adsorción física. El tiempo necesario para llegar a estado estacionario depende de la presión y la temperatura del proceso y de las propiedades químicas del sistema gas-sólido. En algunos sistemas puede tardar días o meses hasta alcanzar el estado estacionario [47].

La capacidad de adsorción en equilibrio de un adsorbente es función de la concentración del adsorbtivo específico  $c_i$  (o de su presión parcial  $p_i$ ) en la fase gaseosa o líquida y de la temperatura. Este valor es de aplicación práctica en la determinación de la capacidad máxima de adsorción para condiciones específicas de trabajo y es un parámetro necesario en la modelación matemática de procesos de adsorción. La variación de la capacidad de adsorción en equilibrio de un sólido en función de la concentración del adsorbtivo para una temperatura constante se representa por medio de isothermas de adsorción. Estas se miden experimentalmente y se expresan matemáticamente por medio de la aplicación de diferentes modelos del proceso. Dentro de los principales modelos que describen la adsorción por cubrimiento de superficie se encuentran los de Langmuir [36], Freundlich [14], Temkin [27] y Brunauer, Emmett y Teller (BET) [9]. En la **Tabla 2-5** se presentan las expresiones matemáticas de los diferentes modelos. El grado de llenado  $\Theta_i$  representa la relación entre la cantidad adsorbida en equilibrio ( $c_{Ads,i}^*$ ) y la cantidad máxima adsor-

bida en la primera capa de adsorción ( $c_{Ads,i,1}$ ).  $K_L$ ,  $K_{T1}$ ,  $K_{T2}$ ,  $K_F$ ,  $n_F$  y  $K_{BET}$  son los parámetros de las ecuaciones. La ecuación de BET aplica solamente para adsorción física en multicapa. Las tres restantes encuentran aplicación tanto para adsorción física como para adsorción química.

La entalpía de adsorción representa el cambio en la entalpía cuando un mol de adsorbtivo es adsorbido en una superficie. Su magnitud es un indicativo de la fuerza de unión entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente. Para la adsorción física el valor de la entalpía de adsorción es menor de 40 kJ/mol; en la adsorción química se obtienen valores de más de 80 kJ/mol. Dependiendo del modelo utilizado, ésta se considera constante o variable con respecto al grado de llenado del adsorbente. El modelo de Langmuir asume una entalpía de adsorción constante y una superficie homogénea de adsorción. En la isoterma de Temkin se supone una relación lineal entre el grado de llenado y la entalpía de adsorción. Freundlich asume una dependencia logarítmica entre la entalpía de adsorción y el grado de llenado. La ecuación de BET se deduce a partir de suponer una entalpía de adsorción constante para la primera capa. Para las capas subsiguientes se asume que solamente ocurre condensación. Por medio de transformaciones adecuadas todas las ecuaciones se pueden linealizar, siendo posible obtener sus parámetros a partir de resultados experimentales. La forma linealizada de las ecuaciones se presenta en la **Tabla 2-5**.

Las isothermas de adsorción más comunes para la adsorción física se encuentran divididas en seis tipos. En la **Figura 2-14** se presenta la clasificación de acuerdo a IUPAC [52]. Las isothermas tipo I, II y IV son las más adecuadas para aplicaciones prácticas ya que para bajas concentraciones se tiene una alta capacidad de adsorción. La isoterma tipo I corresponde a la isoterma de Langmuir, que se obtiene para sólidos microporosos. Los tipos II y IV corresponden a isothermas tipo BET. La isoterma tipo II se obtiene para sólidos no porosos o macroporosos. El lazo de histéresis de la isoterma tipo IV se atribuye a la presencia de mesoporos en los cuales ocurre condensación capilar. La presencia de este lazo se debe al hecho de que los poros se comportan como capilares cilíndricos [23]. Durante la adsorción, la forma del menisco formado por el material adsorbido en el capilar es cilíndrica y durante la desorción es hemisférica, lo cual hace que las fuerzas de interacción entre el adsorbente y el adsorbtivo sean diferentes durante la adsorción y la desorción.

**Tabla 2-5:** Representación matemática de isothermas de adsorción de acuerdo a Langmuir [36], Temkin [27], Freundlich [14] y Brunauer, Emmett y Teller (BET) [9].

| Modelo     | Representación Matemática  | Linealización   |
|------------|--|---|
| Langmuir   | $\Theta_i = \frac{K_L P_i}{1 + K_L P_i}$                                 | $\frac{1}{c_{Ads,i}^*} = \frac{1}{c_{Ads,i,1} K_L} \frac{1}{P_i} + \frac{1}{c_{Ads,i,1}}$                           |
| Temkin     | $\Theta_i = K_{T1} \ln P_i + K_{T2}$                                     | $c_{Ads,i}^* = c_{Ads,i,1} K_{T1} \ln P_i + c_{Ads,i,1} K_{T2}$   |
| Freundlich | $\Theta_i = K_F P_i^{\frac{1}{n_F}}$                                     | $\ln c_{Ads,i}^* = \frac{1}{n_F} \ln P_i + \ln c_{Ads,i,1} K_F$   |
| BET        | $\Theta_i = \frac{P_i}{1 - P_i} \frac{K_{BET}}{[1 + (K_{BET} - 1) P_i]}$ | $\frac{P_i}{(1 - P_i) c_{Ads,i}^*} = \frac{(K_{BET} - 1)}{c_{Ads,i,1} K_{BET}} P_i + \frac{1}{c_{Ads,i,1} K_{BET}}$ |

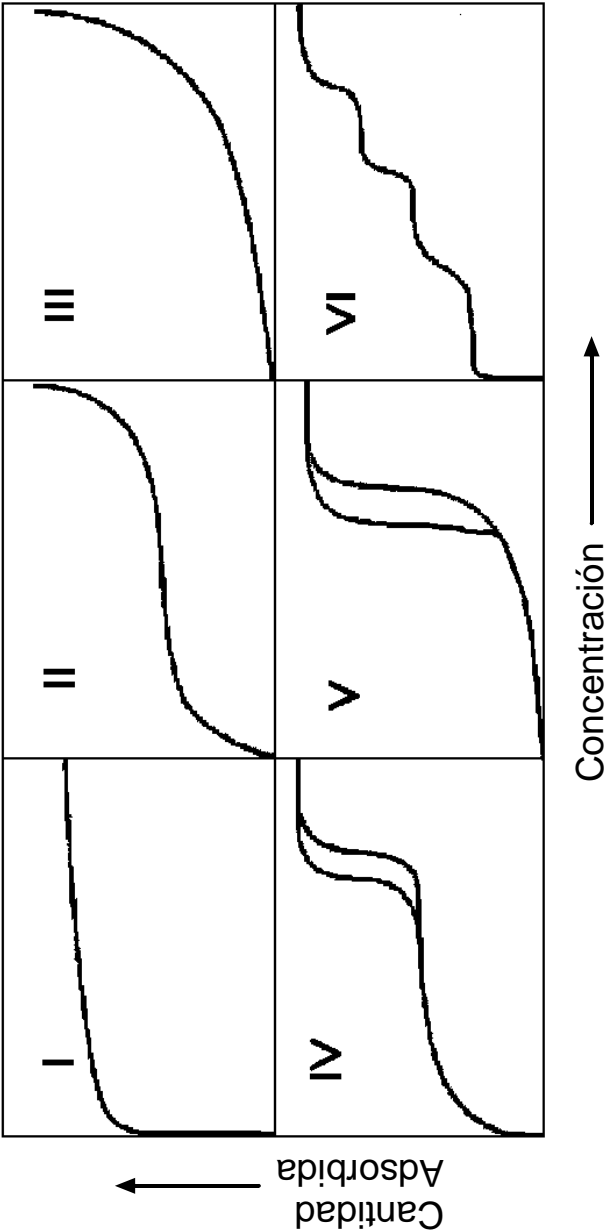


Figura 2-14: Clasificación de las isothermas de adsorción de acuerdo a IUPAC [52].

### 2.3.2. Porosidad

El método estándar de caracterización para la determinación del volumen de macro y mesoporos es la intrusión de mercurio. Este método se basa en el hecho de que el mercurio líquido, debido a su alto ángulo de contacto de  $\theta = 140^\circ$ , penetra en la estructura porosa del carbón activado solamente bajo el efecto de la presión. La presión aplicada es función del tamaño de poro en el que se esté introduciendo el mercurio y su relación está dada por la ecuación de Washburn [23]:.

$$r = -\frac{2\gamma \cos\theta}{p} \quad (2-1)$$

Con  $r$  como el radio de poro, asumiendo que es cilíndrico. Para el caso especial del mercurio se tiene un valor de 0,484 N/m para la tensión superficial [23].

El volumen de microporos se determina a partir del análisis de isothermas de adsorción, aplicando la teoría de Dubinin-Radushkevich [23] para la adsorción por llenado de poros. En esta teoría el concepto de área superficial específica se reemplaza por el de volumen de poros. El desarrollo teórico de este modelo se basa en el potencial de Polanyi y aplica para presiones relativas ( $p/p_0$ ) de máximo 0,3 [52]. El grado de llenado se define como la relación entre el volumen total de poros ( $V_0$ ) y el volumen medido ( $V$ ). La ecuación de Dubinin-Radushkevich en su forma linealizada se puede escribir así:

$$\log_{10} V = \log_{10} V_0 - B(T/\beta)^2 \log_{10}^2(p/p_0) \quad (2-2)$$

Con  $\beta$  como el coeficiente de afinidad del adsorbato que para el nitrógeno es 0,33 y  $B$  el coeficiente estructural del adsorbente, el cual es función de la estructura porosa del material. Esta ecuación fue modificada por Kaganer para la determinación del área superficial específica al reemplazar el concepto de grado de llenado por el de cubrimiento superficial [23]. La ecuación modificada se conoce con el nombre de ecuación DRK. Su uso es, sin embargo, restringido ya que no existe una relación entre los valores encontrados con el método BET y esta ecuación [52].

### 2.3.3. Área superficial específica

El área superficial específica constituye el área superficial total por unidad de masa para un sólido. Para el caso de sólidos porosos incluye el área superficial formada por la estructura porosa del material. Su determinación se realiza a partir de mediciones experimentales de isothermas de adsorción y cálculo de la cantidad máxima adsorbida en monocapa ( $c_{Ads,i,1}$ ). Con este valor y con un diámetro efectivo de las moléculas adsorbidas es posible calcular el área cubierta por una capa de moléculas. Esta área se considera es igual al área superficial

específica del sólido. El modelo más comúnmente utilizado para la determinación del área superficial específica es el de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y el área así determinada se representa como  $A_{BET}$ . Se han propuesto una variedad de adsorptivos para caracterizar la estructura porosa de sólidos [23, 44]. La mayoría de estos adsorptivos comparten las siguientes características [15]:

- Son inertes químicamente.
- Tienen una presión de saturación elevada, de tal manera que se puede cubrir un intervalo amplio de presiones relativas a la temperatura de medición.
- La temperatura de adsorción se puede lograr de manera simple con sistemas criogénicos (nitrógeno o argón líquidos, dióxido de carbono sólido, hielo, etc.).
- Tienen una forma molecular bastante cercana a una esfera. Así se evitan incertidumbres en el cálculo del área superficial debido a las diferentes orientaciones posibles de la superficie del sólido.

El nitrógeno es el gas más ampliamente utilizado para determinar las isothermas de adsorción de los carbones activados. También se ha intentado utilizar el dióxido de carbono, especialmente para la medición de los submicroporos ( $x < 0,7$  nm) o poros de menor tamaño. Las temperaturas mayores a las que se realiza la adsorción con este gas (normalmente 273 K) en comparación a las empleadas para el nitrógeno (normalmente 77 K), permiten mayor capacidad de difusión en las partículas. El tamaño de las moléculas de los dos gases es similar (0,28 nm para el dióxido de carbono y 0,30 nm para el nitrógeno). Sin embargo, ya que para el dióxido de carbono solo se cubre un intervalo de presiones relativas, no es posible determinar todo el rango de microporosidad. Adicionalmente, no se conoce con certeza el estado en que se encuentra el dióxido de carbono en los microporos (gas, líquido o aún sólido), lo que genera incertidumbre en el valor que se debe utilizar para el área transversal de su molécula. Estos problemas se trasladan al cálculo del volumen de microporos al emplear la ecuación de Dubinin-Radushkevich [44]. También se presentan los problemas asociados a la adsorción química del dióxido de carbono en el carbón activado. El grupo de investigación de Rodríguez-Reinoso [15] ha estudiado la caracterización del área superficial de carbones activados con nitrógeno y dióxido de carbono de manera extensiva. En ese trabajo Rodríguez-Reinoso et al. presentan un resumen de un estudio de investigación experimental en el que examinan más de 100 carbones activados a partir de biomasa. Ellos clasifican los carbones activados analizados en tres grupos según el volumen de microporos, medidos por medio de la adsorción de nitrógeno y de dióxido de carbono, así:



- Carbones con volúmenes de poros menores determinados a través de las isothermas de nitrógeno ( $V_{N_2} < V_{CO_2}$ ): Se presentan para tamices moleculares de carbón y carbonizados o carbones activados con bajo grado de gasificación ( $< 5\%$ ). En estos materiales la difusión es restringida para la molécula de nitrógeno por el tamaño estrecho de los microporos o por restricciones a la entrada de ellos.
- Materiales en los que los volúmenes de microporos determinados a través de la adsorción de nitrógeno son similares a los determinados por medio de la adsorción de dióxido de carbono ( $V_{N_2} \simeq V_{CO_2}$ ): Estos se presentan para carbones activados con grados de gasificación de niveles bajos a medios ( $< 35\%$ ) y para algunos tamices moleculares de carbón. La microporosidad es relativamente estrecha y homogénea.
- Finalmente, el intervalo en el que el volumen de poros medido es mayor a través de la adsorción de nitrógeno que la de dióxido de carbono ( $V_{N_2} > V_{CO_2}$ ): Este caso se presenta para carbones activados con alto grado de activación. En este caso la microporosidad es ancha y heterogénea. La diferencia parece ser mayor entre mayor sea el grado de activación.

De los resultados indicados por ese grupo de investigación se considera aquí que para los objetivos del presente trabajo la caracterización del área superficial mediante la adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) ofrece información suficiente y adecuada porque se busca la producción de carbones activados con grados medios a altos de gasificación. Las isothermas de adsorción se determinan según se indica en el Capítulo 3. Las áreas superficiales se determinan por medio del análisis de las isothermas de adsorción a partir de la teoría de BET [9].

## 2.4. Equipo experimental

Para el estudio del proceso de gasificación de biomasa se utilizan diferentes técnicas como el análisis de termogravimetría, análisis de calorimetría diferencial de barrido, análisis térmico simultáneo, análisis en continuo de gases generados, cromatografía de gases y de líquidos para el análisis de los gases generados y la desorción a temperatura programada para el estudio de los centros activos y grupos funcionales presentes en el sólido.

La determinación de parámetros cinéticos se realiza a partir de pruebas de termogravimetría a través del planteamiento de un modelo cinético de reacción. En este tipo de análisis se realiza una medición en continuo de la variación de la masa de una muestra de material en función de la temperatura cuando esta es sometida a un procesamiento térmico. Las condiciones experimentales son tales que se minimiza la ocurrencia de reacciones secundarias y las restricciones por fenómenos de transferencia de calor y de masa en el

sólido. Simultáneamente es posible realizar el análisis del gas generado durante el proceso, al acoplar sistemas de análisis de gases que permiten la medición e identificación de diferentes componentes de la mezcla del gas. Para la detección del CO, CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> se utilizan técnicas de dispersión infraroja no dispersiva (NDIR por sus siglas en inglés); para el H<sub>2</sub> se emplean métodos que utilizan como principio de medición la determinación de la conductividad térmica y para los hidrocarburos de mayor peso molecular (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) detectores de ionización por llama (FID).

El estudio de la carbonización se realiza en atmósfera inerte utilizando para ello comúnmente el nitrógeno como gas de arrastre, aunque también pueden usarse otros gases como argón o helio. Para la gasificación se utilizan mezclas controladas del agente de reacción a estudiar (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o aire) y un gas inerte.

A partir de resultados de estudios de termogravimetría se pueden planear trabajos experimentales posteriores haciendo uso de otros tipos de reactores. Este estudio también se emplea como una herramienta para el análisis posterior de resultados obtenidos en otros reactores, donde se presenta en mayor medida la influencia de los efectos de transferencia de calor y de masa durante el procesamiento de la biomasa. Los modelos cinéticos obtenidos son base para la modelación matemática de reactores a mayores niveles de producción.

## 2.5. Cinética formal de gasificación del carbonizado

Por medio de un análisis de cinética de reacción se describe el desarrollo de las reacciones en función del tiempo y se cumple la función básica de controlar la información correspondiente para el diseño de reactores. La gasificación constituye una reacción heterogénea durante la cual se dan una serie de cambios en la composición y la estructura del carbonizado, que ocasionan que la velocidad de reacción varíe con el grado de conversión. En este caso el lugar donde ocurren las reacciones es el área superficial. Para las reacciones que ocurren en el rango cinético se puede determinar una velocidad de reacción relacionada con el área superficial, de manera análoga a las reacciones homogéneas que ocurren en el volumen. Para ello se introduce el área superficial del sólido a cambio del volumen:

$$r = \frac{\Re}{A} = \frac{1}{\nu_1 A} \frac{dn_i}{dt} \quad (2-3)$$

El área de reacción es una función del grado de conversión, ya que esta va cambiando a medida que ocurre el proceso de gasificación. Para la mayoría de los carbonizados de

carbón mineral y lignito se ha determinado una disminución en la velocidad de reacción con el aumento del grado de conversión. Algunos carbonizados de biomasa presentan un aumento en la velocidad de reacción en las etapas iniciales de la reacción, seguida de una disminución posterior [37].

Para la descripción del lugar de reacción en reacciones heterogéneas se utiliza comúnmente en la literatura [59]:

- El área superficial total - TSA. (calculada de acuerdo a los modelos de BET o Dubinin-Radushkevich)
- El área superficial activa - ASA
- El área superficial reactiva - RSA

Los conceptos de área superficial activa y reactiva se derivan de la teoría de los centros activos [35]. El ASA es el área superficial ocupada por centros activos en los cuales se forman complejos superficiales C(O) responsables de la ocurrencia de las reacciones de gasificación. El área superficial reactiva es aquella en la cual ocurren reacciones de gasificación pero no se forman complejos superficiales [34, 35, 38]. El uso de estos dos conceptos es hasta ahora restringido en el área de la gasificación de carbonizados de biomasa. Debido a dificultades e incertidumbre en la determinación del área de reacción se ha usado frecuentemente la masa momentánea como lugar de reacción. La velocidad de reacción para la gasificación con vapor de agua se puede representar a través de una aproximación de potencias, así:

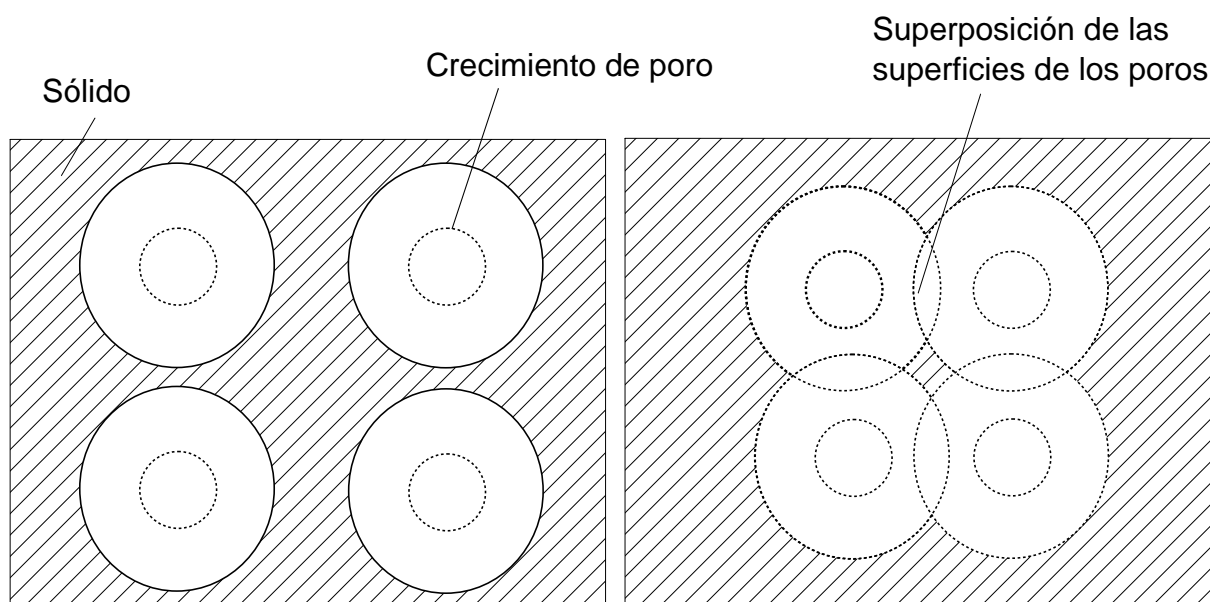
$$\mathcal{R}_{m,waf} = \frac{dw_{m,waf}}{dt} = -k(T) c_{H_2O}^n w_{m,waf}^m \quad (2-4)$$

En esta ecuación no se tienen en cuenta las variaciones en la estructura del sólido, de tal manera que solo es posible determinar una velocidad de reacción única cuando el proceso se desarrolla a temperatura constante. Esta velocidad solamente debe ser referida a una variación de masa en un intervalo determinado durante el proceso de conversión. El valor del exponente  $m$  que representa el orden de reacción con respecto al carbonizado en la ecuación 2-4 se ha supuesto en muchos casos igual a 1.

Para superar esta limitación, la ecuación de la velocidad de reacción se ha modificado a través de un término que depende de la variación de la masa, los parámetros del proceso y/o la variación de las propiedades estructurales del carbonizado. Los modelos que utilizan este procedimiento se pueden dividir en modelos experimentales y modelos teóricos. En la referencia [37] se hace una descripción de los modelos más usados.

Dentro de los modelos teóricos se encuentran el modelo de granos (Grain-Model) desarrollado por Petersen en 1957 [45] y el modelo aleatorio de poros (Random-Pore-Model) de Bhatia y Perlmutter [5, 6] publicado en 1980, que incorpora el primer modelo como un caso particular. Estos modelos consideran que la velocidad de reacción es proporcional al área superficial total y tienen en cuenta la variación del área superficial debido al aumento en el diámetro de los poros del material sólido. El modelo de poros aleatorios considera adicionalmente la disminución del área al colapsar las paredes de los poros en sus intersecciones y se ajusta mejor para sólidos con una distribución amplia de poros. Este modelo simula comportamientos que presentan o no un aumento en la velocidad de reacción. En la **Figura 2-15** se indica esquemáticamente el desarrollo de las superficies de los poros cilíndricos en una superficie.

En su modelo, Bathia y Perlmutter atribuyen el aumento inicial en la velocidad de reacción al aumento del área superficial debido al crecimiento de los poros del material. Este efecto es posteriormente superado por la destrucción de la estructura de poros al colapsar éstos continuamente en sus intersecciones.



**Figura 2-15:** Representación esquemática del desarrollo de las superficies de los poros cilíndricos, que crecen y se unen debido a las reacciones heterogéneas (izquierda y derecha, sistema sin y con superposición de poros, respectivamente) [5].

El flujo másico de reacción del sólido durante la gasificación viene dado por:

$$\mathcal{R} = \frac{dw_{F,waf}}{dt} = -k(T)c_{H_2O}^n \rho_w \left( \frac{A}{A_0} \right) \quad (2-5)$$

El coeficiente de la velocidad de reacción  $k(T)$  se describe a través de la ecuación de Arrhenius. El desarrollo del área superficial interna  $\left( \frac{A}{A_0} \right)$  se determina a partir del planteamiento de un balance de población para la distribución del número de poros en el material [30]. El modelo considera inicialmente la superficie específica  $A$  para el caso de un sistema sin superposición de poros y luego se introduce una relación para la superficie específica correspondiente al sistema con superposición de poros (Ver **Figura 2-15** izquierda y derecha respectivamente). A partir de este análisis se obtiene la Ec. 2-6 que relaciona el área superficial con el volumen de la partícula e incluye los parámetros estructurales  $L_0$  y  $A_0$  los cuales representan la longitud de poros y el área superficial iniciales por unidad de masa del material sólido:

$$\frac{A}{A_0} = \left( \frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \left[ 1 + \frac{4\pi L_0 V_{F,0}}{A_0^2} \ln \left( \frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \right]^{1/2} \quad (2-6)$$

Reemplazando esta expresión en la Ec. 2-5 se obtiene:

$$\mathcal{R} = \frac{dw_{F,waf}}{dt} = -k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} c_{H_2O}^n \rho_w \left( \frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \left[ 1 + \psi \ln \left( \frac{V_F}{V_{F,0}} \right) \right]^{1/2} \quad (2-7)$$

Con:

$$\rho_{w,0} = \frac{1}{V_{F,0}} \quad (2-8)$$

$$\psi = \frac{4\pi L_0}{\rho_{w,0} A_0^2} \quad (2-9)$$

Los cuales representan la densidad verdadera inicial del sólido y un parámetro de la estructura inicial del sólido. Para una densidad verdadera constante del sólido, la relación de volumen es igual a la relación de masa. Para la relación de volúmenes se desarrolla en el modelo la siguiente expresión que incluye, además de parámetros estructurales, la variable de tiempo  $t$ :

$$\frac{V_F}{V_{F,0}} = w_{F,waf} = \exp \left[ -\frac{k(T)c^n t}{V_{F,0}} (A_0 + \pi L_0 k(T)c^n t) \right] \quad (2-10)$$

De manera adimensional esta expresión se puede escribir así:

$$\frac{V_F}{V_{F,0}} = w_{F,waf} = \exp \left( - \left[ \tau + \frac{1}{4} \psi \tau^2 \right] \right) \quad (2-11)$$

Con  $\tau$  el parámetro adimensional de tiempo.

$$\tau = k(T) c^n A_0 \rho_{w,0} t \quad (2-12)$$

Finalmente se obtiene para el flujo másico de reacción la relación:

$$\mathcal{R} = \frac{dw_{F,waf}}{dt} = -k_0 e^{\frac{-E_A}{R T}} c_{H_2O}^n \rho_w (w_{F,waf}) [1 + \psi \ln (w_{F,waf})]^{1/2} \quad (2-13)$$

En el siguiente capítulo se presentan las pruebas de caracterización de las materias primas y los carbones activados.

.

## 3 Caracterización de materias primas y productos

En este capítulo se presentan las pruebas de caracterización de combustibles que se realizan a la biomasa y a los carbones activados producidos. Se describen igualmente las pruebas de caracterización de la microestructura del cuesco de palma, sus carbonizados y carbones activados. Se analizan especialmente las características estructurales de porosidad y la determinación de los diferentes tipos de densidad. Las pruebas de caracterización de la porosidad y el área superficial de los carbonizados se realizan según se indica en este capítulo y los resultados se presentan en el Capítulo 5.

### 3.1. Caracterización de combustibles

Las pruebas de caracterización de combustibles incluyen la determinación del análisis próximo (contenido de agua, de ceniza y de materia volátil) y del análisis último (contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno) así como la medición del poder calorífico. En el momento de realizar las pruebas experimentales de caracterización del presente estudio no se disponía de normas específicas para la biomasa y la caracterización se lleva a cabo según las normas existentes para combustibles fósiles sólidos, como los lignitos y el coque. En la **Tabla 3-1** se presentan las normas empleadas en el presente estudio junto con las normas correspondiente para biomasa creadas o adaptadas recientemente. En la **Tabla 3-2** se presentan los resultados de las pruebas de caracterización.

#### 3.1.1. Análisis próximo

- **Contenido de humedad (humedad analítica):** Se determina por medio de la norma DIN 51718 usando un horno de secado con temperatura de  $106 \pm 2$  °C. Se determina la humedad analítica, con muestras de tamaño de grano menor a 1 mm y 1 g de masa, pesadas con precisión de 0,1 mg. Las muestras se calientan hasta la temperatura indicada y se sostienen a esta temperatura hasta no detectar variaciones en la masa. La temperatura a la que se realiza esta prueba se establece internacionalmente entre 100 - 110 °C. La norma DIN EN 14774-3 establece el mismo procedimiento del



ensayo; la única diferencia se encuentra en la temperatura de secado, la cual se fija en  $105 \pm 2$  °C, ya que a temperaturas más altas es posible que se presenten algunas reacciones iniciales de descomposición.

**Tabla 3-1:** Normas DIN para la caracterización de combustibles sólidos fósiles y de biomasa

| Característica                        | Combustibles fósiles | Combustibles de biomasa |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Contenido de agua (humedad analítica) | 51718                | EN 14774-3              |
| Contenido de ceniza                   | 51719                | EN 14775                |
| Contenido de materia volátil          | 51720                | EN 15148                |
| Poder calorífico                      | 51900                | EN 14918                |

**Tabla 3-2:** Resultados de la caracterización de diferentes tipos de biomasa.

|                | Análisis elemental<br>/ % |           |           |                        | Análisis próximo<br>/ % |           |          | Poder calorífico<br>/MJ/kg |                         |
|----------------|---------------------------|-----------|-----------|------------------------|-------------------------|-----------|----------|----------------------------|-------------------------|
|                | $c_{waf}$                 | $h_{waf}$ | $n_{waf}$ | $o_{waf}$ <sup>1</sup> | $w$                     | $F_{waf}$ | $a_{wf}$ | $H_{o,wf}$ <sup>2</sup>    | $H_{u,wf}$ <sup>2</sup> |
| Cuesco         | 52,8                      | 5,7       | <1        | 40,5                   | 11,2                    | 79        | 1,4      | 22,2 <sup>3</sup>          | 21,1 <sup>3</sup>       |
| Fibra          | 48,7                      | 6,3       | <1        | 44,4                   | 5,2                     | 79        | 5,2      | 18,4                       | 17,1                    |
| Madera de haya | 48,9                      | 0,5       | <1        | 45,4                   | 5,53                    | 90        | 0,39     | 18,3                       | 17,1                    |

<sup>1</sup> Valor calculado por diferencia

<sup>2</sup> Valores estimados con la correlación de Boie (Ec. 3-1)

<sup>3</sup> Valor experimental

- **Contenido de ceniza:** Se determina según la norma DIN 51719, que se utiliza para combustibles sólidos como carbón mineral, coque, lignitos, turba, carbón vegetal y briquetas producidas a partir de estos materiales. Se preparan muestras de  $1 \pm 0,1$  g con precisión de 0,1 mg, con tamaño de grano menor a 0,2 mm según lo indica la norma DIN 51701-3. Para la prueba se establece un calentamiento con tasa constante hasta  $500 \pm 10$  °C, en 60 min. Luego se calientan las muestras hasta  $815 \pm 10$  °C y se sostienen mínimo por 60 min. La norma DIN EN 14775 establece un calentamiento inicial hasta 250 °C en un tiempo de 30 a 50 min. Esta temperatura se sostiene

por 1 h y seguidamente se realiza un calentamiento hasta  $550 \pm 10$  °C con una tasa de calentamiento de 10 K/min y tiempo de sostenimiento de 120 min. En caso de que después de ese tiempo la muestra presente restos de material sin reaccionar se sigue sometiendo la muestra a la temperatura de  $550 \pm 10$  °C por periodos de 30 min hasta que el cambio en la masa sea menor a 0,5 mg.

En este trabajo se realizan las pruebas a 815 °C y 550 °C. Para algunas materias primas la variación entre las fracciones de ceniza determinadas a las temperaturas indicadas llega a ser superior al 20 %, siendo menor la fracción determinada a  $815 \pm 10$  °C. Este hecho se puede explicar por el incremento en la vaporización de metales alcalinos y el incremento en la descomposición de carbonatos con el incremento de la temperatura. Para el caso del cuesco y de la fibra de la palma de aceite esta variación es del orden del 0,5 %. Por esta razón el uso de cualquiera de éstas fracciones no es determinante en los resultados. En este trabajo se emplean los valores obtenidos a 815 °C. La composición elemental de la ceniza no se determina en este trabajo. Los resultados de las fracciones de productos obtenidos a través de los experimentos de transformación termoquímica ejecutados en este trabajo se presentan en base seca y libres del contenido de ceniza y se designan con el término *waf*.

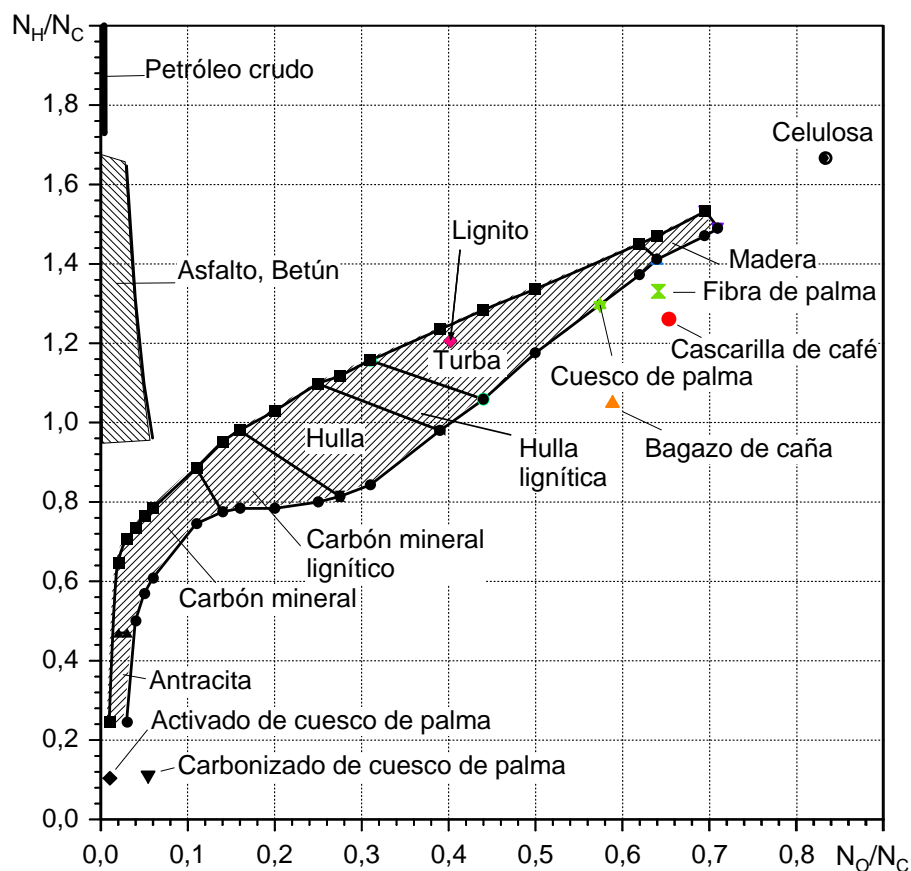
- **Contenido de materia volátil:** Se realiza según el procedimiento indicado en la norma DIN 51720, establecida originalmente para carbón mineral, lignitos y coque. Esta prueba sirve como un estándar de comparación de la disposición del combustible para ser gasificado. Para esta prueba se pesan muestras de  $1 \pm 0,1$  g con precisión de 0,1 mg y tamaño de grano menor a 0,2 mm según lo indica la norma DIN 51703-3. Las muestras se secan según lo indica la norma DIN 51718. El horno se precalienta a 900 °C y se deja estabilizar la temperatura; luego se introducen las muestras. Después de 7 min se retiran del horno, se dejan enfriar por 3 min y se introducen en un desecador, hasta que alcancen la temperatura ambiente. Finalmente se vuelven a pesar. El procedimiento indicado en la norma DIN EN 15148 no difiere del de la norma DIN 51720.

### 3.1.2. Análisis elemental

- **Composición elemental:** Se determina para las materias primas y los productos sólidos obtenidos durante su procesamiento. El análisis se hace a través de un analizador elemental de la marca Carlo Erba, modelo 1106. El tamaño de las muestras que se analizan es de 1,0 mg. Este equipo realiza la combustión de la muestra a 1023 °C y seguidamente un análisis de cromatografía de los productos de la com-

bustión. Se determina el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Por diferencia se calcula el contenido de oxígeno. El contenido de azufre no se determina, ya que su presencia en la biomasa es despreciable. Mediciones del contenido de azufre realizadas en el mismo equipo indican un valor de 0,0 % para carbonizados y activados de cuesco de palma [47].

- Relación atómica:** Las relaciones atómicas entre el oxígeno y el carbono y entre el hidrógeno y el carbono permiten una representación clara del grado de carbonización para una serie de combustibles. Esta representación se realiza a través del diagrama de van-Krevelen, que se desarrolla originalmente para ilustrar el grado de carbonización o rango de los diferentes tipos de carbón. También se pueden representar los demás tipos de combustibles fósiles. Este mismo diagrama se emplea para la presentación de las relaciones atómicas de varios tipos de biomasa, sus carbonizados y los aceites obtenidos durante la pirólisis (ver **Figura 3-1**). De igual manera es posible representar los carbonizados y los carbones activados de biomasa obtenidos a diferentes temperaturas.



**Figura 3-1:** Diagrama de van Krevelen

### 3.1.3. Poder calorífico

Se determina con una bomba calorimétrica de acuerdo a la norma DIN 51900. Para hallar el poder calorífico superior e inferior se quema una muestra de combustible bajo condiciones establecidas. A través de la transformación de energía durante la combustión se incrementa la temperatura del calorímetro en relación a la temperatura inicial y se mide este incremento de temperatura. También se conoce la masa de la muestra en forma peletizada. A partir de estas mediciones, con la capacidad térmica del calorímetro conocida y considerando algunas correcciones para los productos de la combustión, es posible hallar el poder calorífico. La norma DIN EN 14918 contempla el mismo procedimiento que se acaba de describir. La presión del oxígeno en la bomba calorimétrica debe ser de  $30 \pm 2$  MPa.

La realización de esta prueba es dispendiosa y demorada. Se realiza para las materias primas y para algunas muestras procesadas, que se identifican en el trabajo. Para las demás muestras sólidas y líquidas se emplea en este trabajo la correlación presentada por Boie [7] para combustibles sólidos. En la forma empleada para esta correlación en el presente trabajo debe indicarse la composición elemental en base normalizada (respecto a la unidad) y libre del contenido de humedad:

$$H_{o,wf}/(MJ/kg) = 34,83c_{wf} + 115,84h_{wf} + 10,47s_{wf} + 6,28n_{wf} - 10,80o_{wf} \quad (3-1)$$

Un estudio comparativo [4] entre mediciones y los valores obtenidos con esta correlación indica discrepancias menores al 4% para diferentes tipos de biomasa. De igual manera, Wiest [58] obtiene diferencias menores al 2% para mediciones con carbonizados de maíz producidos mediante pirólisis en un horno rotatorio, en comparación con los valores obtenidos a partir de la misma correlación de Boie. Para determinar el poder calorífico inferior se considera el término de la entalpía de evaporación del agua formada durante la reacción y el valor determinado para el poder calorífico superior, según se indica en la norma DIN 5499.

## 3.2. Caracterización estructural

En la **Tabla 3-3** se resumen los resultados de esta caracterización para el cuesco de palma empleado en el presente trabajo.

**Tabla 3-3:** Caracterización estructural del cuesco de palma

| Densidad<br>/ kg/m <sup>3</sup> |          |          | Volumen de poros<br>/ mm <sup>3</sup> /g |          |          | Porosidad<br>/ 1 | Área superficial<br>/m <sup>2</sup> /g |           | Ángulos<br>característicos /° |          |
|---------------------------------|----------|----------|--|----------|----------|------------------|--|-----------|-------------------------------|----------|
| $\rho_b$                        | $\rho_s$ | $\rho_w$ | $V_{Ma}$                                 | $V_{Me}$ | $V_{Mi}$ | $\epsilon$       | $A_{Hg}$                               | $A_{BET}$ | $\varphi_s$                   | $\gamma$ |
| 773                             | 1208     | 1381     | 48,5                                     | 51,2     | < 1      | 0,13             | 24,4                                   | < 1       | 34,8                          | 25,8     |

### 3.2.1. Análisis del tamaño de granos

Para este análisis es posible utilizar varios procedimientos que se basan en principios de medición diferentes. En el desarrollo de este trabajo se utiliza el análisis por tamizado en seco de acuerdo a la norma DIN 22019. Para ello se emplea un equipo de múltiples tamices de la marca Retsch tipo Vibro, que funciona por vibración y proporciona un movimiento perpendicular al material respecto a la base del tamiz. Este equipo emplea series de tamices para el análisis según la norma DIN 4188, con diámetro externo de 300 mm. La muestra de material de 300 g se deposita en el tamiz superior. Se inicia la prueba y se permite un tiempo de movimiento de 20 min para que la materia prima se reparta a través de las diferentes mallas. Después se pesa el material que permanece en cada tamiz y se determina la distribución del tamaño de granos. Para combustibles de biomasa se encuentra actualmente en desarrollo la norma DIN CEN/TS 15149 partes 1, 2 y 3. Los resultados del análisis del tamaño de granos de la muestra original de cuesco de palma que se utiliza para el desarrollo del presente estudio se presentan en la **Tabla 3-4**.

**Tabla 3-4:** Análisis del tamaño de granos del cuesco de palma

| Tamaño $x$ / mm     | $\geq 3,15$ | $\leq 3,15$ bis 2,00 | $\leq 2,00$ bis 1 | $\leq 1$ | Suma |
|---------------------|-------------|----------------------|-------------------|----------|------|
| Fracción másica / % | 20,0        | 42,0                 | 36,4              | 1,4      | 99,8 |

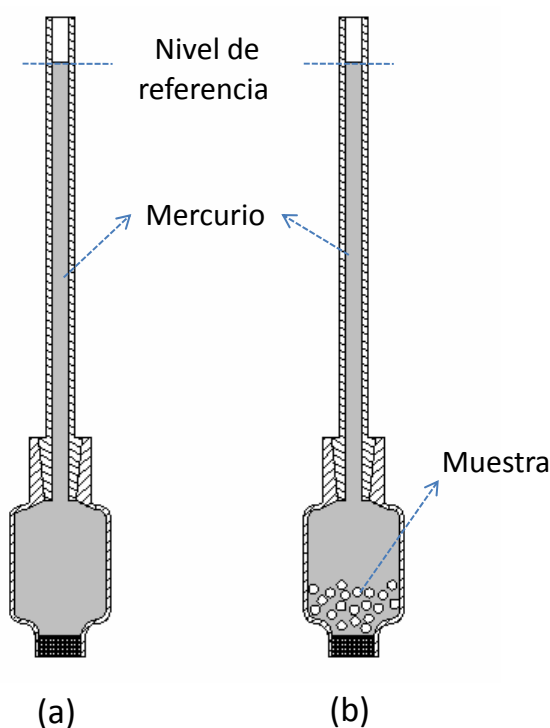
### 3.2.2. Densidad

Para los combustibles sólidos es posible identificar diferentes tipos de densidad según el volumen que se considere en cada caso, así:

- **Densidad a granel:** Representa el cociente de la masa vertida en un recipiente y el volumen de éste, cuando el material se deposita bajo condiciones establecidas. Se utiliza el procedimiento descrito en la norma DIN 51705, con una bureta de 100 ml y un canal vibratorio para la alimentación del material. Se debe regular la vibración

de tal manera que se llene la bureta con una tasa de 1 mL/s aproximadamente. Los resultados de esta prueba dependen de la humedad, de la distribución del tamaño de granos y del ensamble del propio dispositivo de medición, parámetros que se controlan según lo indica la norma DIN 51705. Para combustibles de biomasa se ha desarrollado la norma DIN EN 15103, que no contempla el uso de un canal vibratorio para la alimentación.

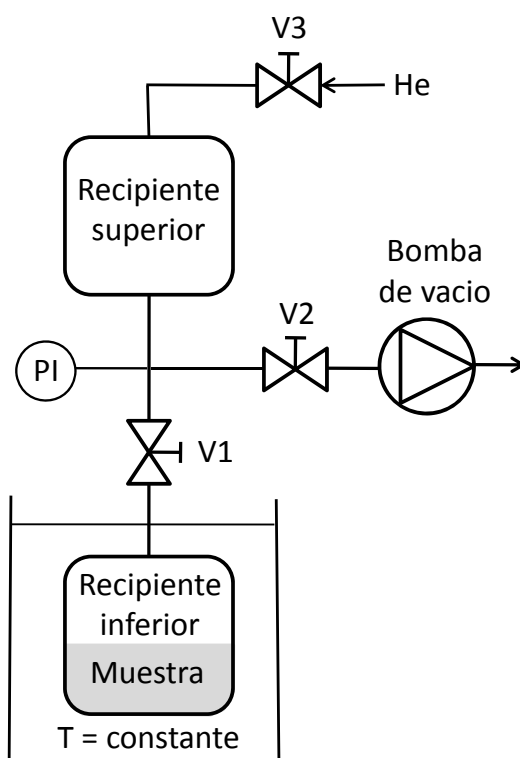
- **Densidad aparente:** Esta densidad excluye el volumen libre formado entre las partículas de la cama de material. Su determinación se realiza con ayuda de un porosímetro de mercurio de la marca Carlo Erba, modelo Pascal 140. Se utiliza una probeta con peso conocido como la indicada en la **Figura 3-2**. La probeta se somete inicialmente a vacío de 1 Pa, y luego se llena con mercurio hasta alcanzar el nivel de referencia indicado en la figura. Se lleva la probeta hasta presión ambiente y se pesa nuevamente **Figura 3-2 (a)**. Se desocupa, se vuelve a pesar y se deposita la muestra de material previamente secada y pesada con precisión de 0,1 mg. Se repite el procedimiento de vacío y llenado con mercurio en el equipo, para finalmente volver a pesar **Figura 3-2 (b)**.



**Figura 3-2:** Probetas utilizadas en la determinación de la densidad verdadera a través de la intrusión de mercurio.

Esta prueba es muy sensible a las condiciones de humedad de la muestra, de precisión en la determinación del peso de la probeta (en vacío, con muestra y con mercurio) y de temperatura en el laboratorio. A partir de la diferencia en peso entre las dos mediciones se determina la masa de mercurio desplazada por la muestra. Con la densidad del mercurio conocida se determina el volumen de mercurio desplazado; el cual corresponde al volumen de la muestra. Junto con la masa de la muestra es posible determinar el valor de la densidad aparente. Esta prueba se realiza en un laboratorio climatizado a 20 °C. En el presente trabajo se consigue repetir los resultados de esta densidad, para una muestra del mismo material, con precisión de 0,01 %.

- **Densidad verdadera:** Representa la densidad de la sustancia pura, sin considerar el volumen entre partículas ni su porosidad interna. En la **Figura 3-3** se presenta el montaje utilizado para su determinación. La prueba se lleva a cabo con helio pues es el gas noble que se adsorbe en menor medida en el material, tiene un diámetro atómico pequeño y se comporta, bajo condiciones normales, como un gas casi ideal.



**Figura 3-3:** Montaje experimental para la determinación de la densidad verdadera utilizando helio

Para la realización de esta prueba se siguen las indicaciones de la norma DIN 51913. Los volúmenes de los recipientes superior e inferior se determinan inicialmente con una muestra estándar de densidad verdadera conocida. En el recipiente inferior de medida se ubica la muestra de material; se analizan muestras del orden de 100 g. El recipiente se somete a vacío y calentamiento hasta 106 °C, para el caso de materias primas de biomasa, y hasta 350 °C, en el caso de productos carbonizados o carbones activados. La muestra se mantiene a esta temperatura por 12 h para permitir que se alcance la temperatura indicada en toda la muestra de material. Luego se permite un tiempo de enfriamiento de 12 h. El recipiente superior se llena con helio y se mide el gradiente de presión. Seguidamente se deja fluir el helio al recipiente de inferior y se mide nuevamente la presión. Con el uso de la ecuación de estado de los gases ideales se puede determinar el volumen ocupado por la muestra sólida.

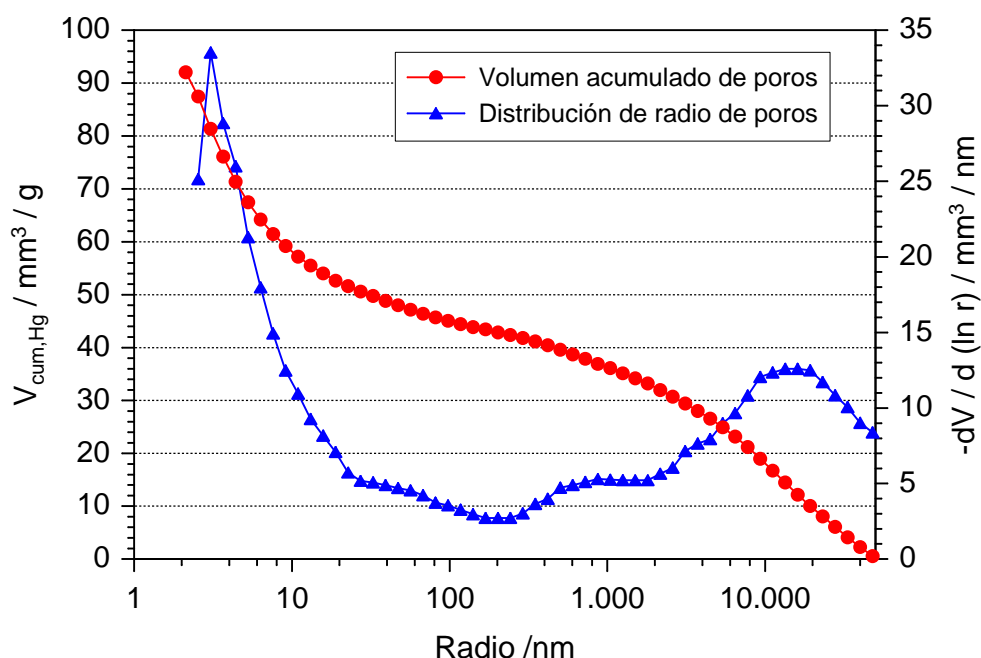
### 3.2.3. Microestructura

La clasificación del tamaño de los poros de los carbones activados se hace según las indicaciones de IUPAC presentadas en la **Sección 2.3**. A continuación se hace la descripción de los métodos experimentales utilizados:

- **Macro y mesoporosidad:** El volumen y la distribución de los macro y mesoporos se determinan a través de la intrusión de mercurio según la norma DIN 66133. Para la macroporosidad se emplea el mismo equipo y procedimiento utilizados para determinar la densidad aparente, pero se permite el incremento de la presión en la probeta hasta cerca de 4 bar. El equipo hace la medición automática de la variación del volumen de mercurio en el capilar de la probeta con el cambio en la presión. Posterior a este análisis se pesa la probeta y se lleva a un equipo marca Carlo Erba, modelo Poros4000, en el que se hace la medición de la mesoporosidad aumentando la presión hasta 4000 bar. En este equipo se ubica la probeta con la muestra en un autoclave, que se llena con aceite para alta presión, y se sella. Posteriormente se aumenta gradualmente la presión en el sistema y se mide el cambio en el volumen del mercurio. Es posible variar la tasa de incremento y decremento de la presión. Para ambos análisis se requiere realizar experimentos con la probeta con mercurio y sin muestra, para determinar los efectos debidos a la compresión del mercurio durante el análisis. Para la realización de esta prueba se deben tener las mismas precauciones en el procedimiento de medición de la densidad aparente.

Como resultados de estas mediciones se obtiene una densidad semi verdadera, que excluye el volumen de macro y meso poros, pero no el volumen de micro poros; también se determina la densidad aparente y el porcentaje de porosidad de la muestra.





**Figura 3-4:** Análisis de porosimetría del cuesco de palma empleado en este estudio. Se presentan las curvas obtenidas por intrusión de mercurio para el volumen acumulado y la distribución del radio de poros.

Para la presentación de la curva de distribución de poros se hace uso de una escala logarítmica en base 1,2 que permite una presentación equidistante del intervalo de poros en función de su volumen. La información del volumen de los poros, según esos intervalos, se presenta de manera diferencial y acumulada. En la figura **Figura 3-4** se presentan los resultados obtenidos para el cuesco de palma de aceite utilizado en el presente estudio. En las **Figuras 2-8 y 2-9** se presentan los resultados para las curvas de distribución de poros de los carbonizados obtenidos del proceso de pirólisis.

- **Microporosidad y área superficial:** Se sigue la norma DIN 66131 para determinar la superficie específica total de materiales sólidos, a través de la adsorción de gas, según el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [9]. Para realizar esta prueba se deben emplear gases que presenten buenas propiedades para la adsorción física y que tengan una interacción baja (fuerzas de Van der-Waals) con la superficie del sólido. Al disminuirse la presión, estos gases deben desorberse rápidamente. Generalmente se emplea nitrógeno a la temperatura de ebullición (77 K) a presión atmosférica. Estas mismas condiciones se emplean en este trabajo. Para el análisis se utiliza un equipo de la marca Carlo Erba, modelo Sorptomatic 1990. Se someten las muestras a un vacío de  $10^{-3}$  mbar. Las muestras carbonizadas y los

carbones activados del análisis se calientan durante su permanencia en vacío hasta 350 °C, con una tasa de calentamiento de 5 K/min; esta temperatura se sostiene por 12 h. Luego se deja enfriar la bureta con la muestra durante 12 h, antes de realizar la prueba de adsorción. Se emplean muestras entre 0,3 - 0,6 g pesadas con precisión de 0,1 mg. Estas muestras se pesan antes y después de la evacuación de gases en vacío y del calentamiento. El nitrógeno que se emplea es producido por la empresa Westfalen AG, con calidad 4.8 (99,998 % N<sub>2</sub>). El equipo mide continuamente la temperatura del baño de nitrógeno líquido, en el que se ubica la bureta, y tiene un depósito de reserva (también con nitrógeno líquido) para mantener la temperatura en el baño de nitrógeno. Durante la prueba se mide continuamente la presión de saturación  $p_0$ .

El volumen de microporos en el intervalo de poros menor a 2 nm se determina según la ecuación de Dubinin y Radushkevich [9] y siguiendo las indicaciones de las normas DIN 66135-1 y DIN 66135-3. Esta última norma ha sido desarrollada originalmente para determinar el volumen de microporos de carbones activados.

En el siguiente capítulo se hace una descripción de la sección experimental desarrollada durante el presente estudio.

.

## 4 Sección Experimental

En este capítulo se presentan los planes experimentales para el estudio de la cinética de reacción de la gasificación de los carbonizados de cuesco de palma y para evaluar la influencia de los parámetros del proceso en el desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados producidos. Para la realización del trabajo experimental de esta sección se emplea un equipo de termogravimetría que se describe detalladamente en este capítulo.

### 4.1. Plan experimental

El plan experimental de gasificación en la termobalanza se divide en dos partes. Inicialmente se realiza un plan experimental de gasificación en dos etapas realizando la variación de la concentración de vapor de agua y de la temperatura hasta alcanzar la gasificación total del carbonizado. Posteriormente se realizan experimentos de gasificación parcial en una etapa (activación directa) hasta alcanzar niveles determinados de conversión de la masa sólida para determinar las propiedades de los carbones activados obtenidos. A continuación se describen estos dos planes experimentales.

#### 4.1.1. Experimentos para la determinación de la cinética de reacción de la gasificación

El plan experimental realizado consiste en experimentos de gasificación total en la termobalanza con la variación de la temperatura de gasificación y de la concentración de vapor de agua en la atmósfera de reacción. Para su realización se utiliza un carbonizado obtenido inicialmente en un horno tubular vertical. Las condiciones empleadas para la pirólisis en este reactor fueron de 100 g de materia prima inicial; uso de un flujo volumétrico de  $N_2$  y calentamiento controlado hasta una temperatura de 900 °C con una tasa de calentamiento de 3 K/min. Para disminuir la influencia de los efectos de transferencia de calor y de masa en el interior de las partículas se trabaja con un tamaño de grano  $x < 0,5$  mm.

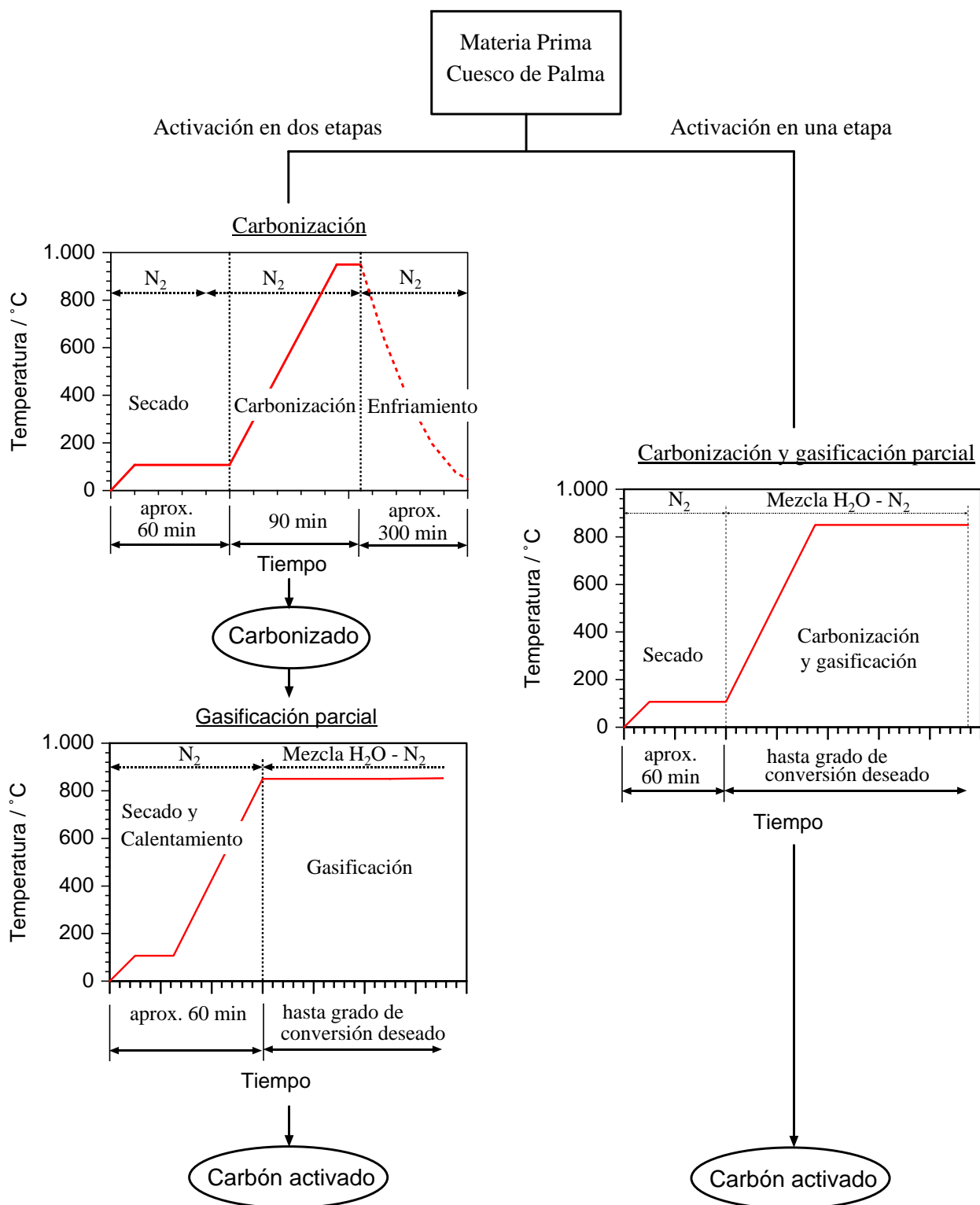
Para la realización de los experimentos de gasificación en la termobalanza se utiliza 1 g de carbonizado, el cual es llevado bajo un flujo de nitrógeno hasta la temperatura de gasificación deseada. En este momento se cambia el flujo de nitrógeno por el flujo de la mezcla de vapor de agua y nitrógeno correspondiente y se mantiene la temperatura hasta alcanzar la gasificación total del carbonizado (grado de conversión del 100 %). Se realizan experimentos con variación de la temperatura de gasificación (750, 850 y 900 °C) y de la concentración del vapor de agua en la atmósfera de reacción (30, 70 y 100 %). En la **Tabla 4-1** se indican los parámetros empleados en los experimentos realizados. La determinación teórica de los parámetros formales de reacción para la gasificación de los carbonizados del cuesco de palma se realiza en el Capítulo 6.

**Tabla 4-1:** Plan de experimentos para determinar los parámetros de la cinética formal de la gasificación del cuesco de palma con vapor de agua.

| Experimento  | $x$ / mm | $H$ / mm | $T_E$ / °C | $\kappa$ / K/min | $w_{F,waf}$ / 1 | H <sub>2</sub> O / % |
|--|----------|----------|------------|------------------|-----------------|----------------------|
| Gasificación completa: Variación de la concentración de H <sub>2</sub> O |          |          |            |                  |                 |                      |
| TGAVV1   | < 0,5    | 5        | 851        | 10               | 0,0             | 30                   |
| TGAVV2   | < 0,5    | 5        | 850        | 10               | 0,0             | 70                   |
| TGAVV3   | < 0,5    | 5        | 851        | 10               | 0,0             | 100                  |
| Gasificación completa: Variación de la temperatura                       |          |          |            |                  |                 |                      |
| TGAVV4   | < 0,5    | 5        | 753        | 10               | 0,0             | 70                   |
| TGAVV5   | < 0,5    | 5        | 903        | 10               | 0,0             | 70                   |

#### 4.1.2. Experimentos para el estudio de la microestructura de los carbones activados

El segundo plan experimental consta de experimentos realizados hasta niveles determinados de conversión de la masa sólida durante la gasificación. El producto sólido obtenido (o carbón activado) es analizado posteriormente para determinar su área superficial específica y su porosidad. En la **Tabla 4-2** se presenta el plan de experimentos realizado. Los experimentos TGATV1 a TGATV13 se llevan a cabo por medio de activación en una etapa de acuerdo a las condiciones presentadas en la **Figura 4-1** (derecha). Para efectos de comparación se realiza adicionalmente un experimento por medio de activación en dos etapas (experimento TGAZP5) de acuerdo al procedimiento indicado en la **Figura 4-1** (izquierda). A continuación se describe la variación de parámetros realizada:



**Figura 4-1:** Procedimiento experimental utilizado para la activación de cuesco de palma en una y dos etapas.

1. **Grado de conversión:** Se relaciona directamente con el tiempo que se dejan reaccionar las muestras de carbonizado a la temperatura de gasificación. El incremento del tiempo de permanencia permite aumentar el grado de conversión o activación de las muestras. Con la variación de este parámetro se busca estudiar el desarrollo de la estructura porosa durante el proceso de gasificación a temperatura constante. Para ello se emplean tiempos de residencia en el intervalo entre 0 - 120 min (experimentos TGATV1, -2, -3, -4, -5).
2. **Temperatura de gasificación:** El proceso de activación directa en atmósfera con vapor de agua se realiza hasta temperaturas de 750 (TGATV6), 850 (TGATV1-5) y 900 °C (TGATV9). Luego se mantienen estas temperaturas constantes y se permite la gasificación parcial del carbonizado. El estudio central se realiza a 850 °C por varias razones. Aunque el aumento de la temperatura de gasificación aumenta la reactividad del carbonizado y se puede realizar el proceso en tiempos menores, se debe tener en cuenta que también se incrementan los efectos del transporte de calor y de masa con este aumento de la temperatura de reacción. Este hecho puede conducir a la reacción localizada y excesiva de la superficie externa de las partículas y al aumento de la macroporosidad en detrimento de la meso y la micro porosidad de los carbones activados. El otro factor que se considera es la posibilidad técnica de realizar el proceso de activación en un horno rotatorio de calentamiento indirecto. Este tipo de hornos permite alcanzar temperaturas máximas de proceso cercanas a 850 °C debido a las condiciones propias de su diseño.

La producción de muestras de carbón activado a 750 y 900 °C busca evaluar la influencia de los efectos de difusión y transporte del gas de reacción dentro de las partículas en el desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados. También permiten evaluar la información cinética para la gasificación del cuesco.

Con el objetivo de evaluar el desarrollo de la porosidad durante el calentamiento en la atmósfera de vapor de agua se produce una muestra de material a 480 °C (TGATV7), sin permitirle tiempo adicional de reacción al carbonizado a esta temperatura.

3. **Tasa de calentamiento:** Se establece de manera formal una tasa de calentamiento estándar de 5 K/min para la serie de experimentos. La influencia de este parámetro se evalúa con experimentos realizados a 3 (TGATV11) y 15 K/min (TGATV10). Las condiciones técnicas del equipo de termogravimetría disponible no permite utilizar tasas de calentamiento constantes mayores a este último valor.

**Tabla 4-2:** Plan de experimental para la gasificación directa (en una etapa) de cuesco de palma.

| Experimento | $x$ / mm   | $H$ / mm | $T_E$ / °C | $\kappa$ / K/min | $w_{F,waf}$ / 1 | H <sub>2</sub> O / % |
|-------------|--|----------|------------|------------------|-----------------|----------------------|
|             | Variación del grado de conversión                          |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV1      | 2 - 3  | 7        | 857        | 5                | 0,095           | 30                   |
| TGATV2      | 2 - 3  | 7        | 851        | 5                | 0,160           | 30                   |
| TGATV3      | 2 - 3  | 7        | 851        | 5                | 0,185           | 30                   |
| TGATV4      | 2 - 3  | 7        | 858        | 5                | 0,223           | 30                   |
| TGATV5      | 2 - 3  | 7        | 855        | 5                | 0,284           | 30                   |
|             | Variación de la temperatura de gasificación                |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV6      | 2 - 3  | 7        | 767        | 5                | 0,157           | 30                   |
|             | Variación de la temperatura final durante el calentamiento |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV7      | 2 - 3  | 7        | 480        | 5                | 0,369           | 30                   |
|             | Variación de la tasa de calentamiento                      |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV10     | 2 - 3  | 7        | 853        | 15               | 0,185           | 30                   |
| TGATV11     | 2 - 3  | 7        | 857        | 3                | 0,184           | 30                   |
|             | Variación de la concentración de H <sub>2</sub> O          |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV12     | 2 - 3  | 7        | 857        | 5                | 0,196           | 70                   |
|             | Variación de la altura del lecho de sólidos                |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV13     | 2 - 3  | 25       | 857        | 5                | 0,189           | 30                   |
|             | Variación del tamaño de granos                             |          |            |                  |                 |                      |
| TGATV9      | 2 - 3  | 7        | 895        | 5                | 0,125           | 30                   |
| TGATV8      | < 0,5  | 7        | 902        | 5                | 0,134           | 30                   |
|             | Activación en dos etapas (pirólisis y gasificación)        |          |            |                  |                 |                      |
| TGAZP5      | 2 - 3  | 7        | 851        | 5                | 0,161           | 30                   |

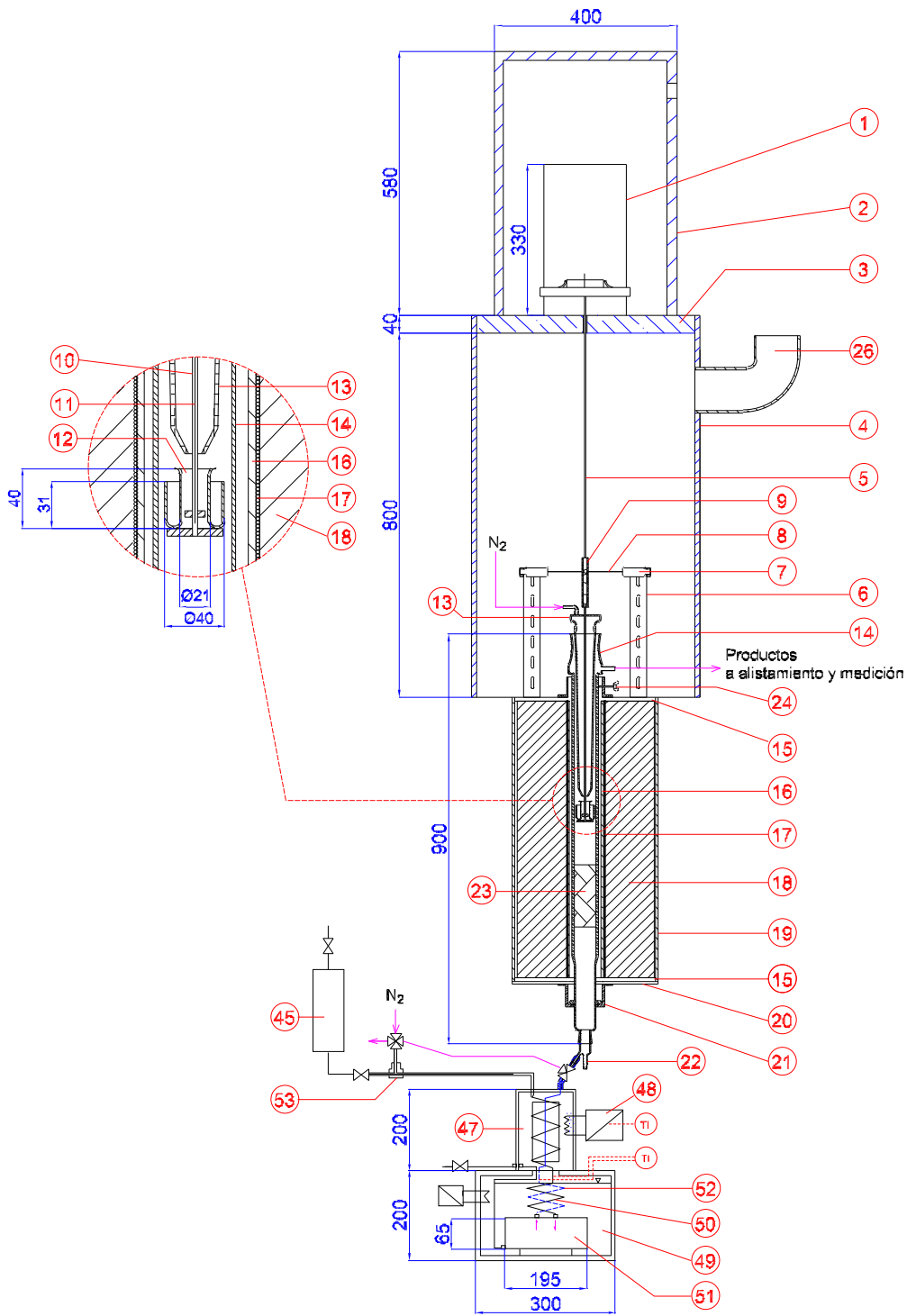


4. **Concentración volumétrica del vapor de agua:** Se elige de manera estándar una concentración volumétrica de vapor de agua de 30 % en la mezcla con el gas de arrastre ( $N_2$ ). Para la evaluación de este parámetro se realizan una variación de la concentración volumétrica del vapor de agua al 70 % (TGATV12).
5. **Altura del lecho de sólidos:** La variación de la altura del lecho de material en el crisol de reacción busca evaluar la influencia ocasionada por los fenómenos de transporte debidos a la propia cama de material en la cinética de reacción y la estructura porosa del activado. De manera estándar se usa un lecho de sólidos de 7 mm de altura inicial y se realiza una variación hasta 25 mm (TGATV13), que corresponden a masas iniciales de cuesco de 3,00 g y 10,00 g, respectivamente.
6. **Tamaño de granos:** Para la producción de carbón activado en este trabajo se emplea cuesco de palma según las fracciones originales obtenidas del proceso de extracción del aceite de palma. De esta manera se elige trabajar con muestras que presentan espesores de pared hasta de 3 mm y tamaños de partículas entre 2 y 3 mm, según las condiciones propias del fruto de la palma de aceite en Colombia (ver **Figura 2-1** y **Tabla 3-4**). Se busca caracterizar los carbones activados producidos evitando las etapas de tamizado y molienda adicionales. El material solamente se muele hasta tamaños menores a 0,5 mm para evaluar la influencia de los fenómenos de difusión y transporte a elevadas temperaturas durante la gasificación, lo que se hace a través de los experimentos TGATV8 y TGATV9.

## 4.2. Equipos

El equipo de termogravimetría que se utiliza se muestra en las **Figuras 4-2** y **4-3**. Se selecciona el uso de este equipo porque permite procesar muestras de biomasa o carbonizados del orden de gramos. Esto permite generar muestras de carbones activados en cantidades suficientes para permitir los análisis posteriores de caracterización de su microestructura. El análisis de los gases generados durante el procesamiento se hace a través de varios analizadores en continuo (EGA). En la descripción que se presenta a continuación se hace referencia a la numeración de las partes del equipo según se indica en las **Figuras 4-2** y **4-3**.

1. **Estructura del horno:** En este equipo se pueden procesar muestras de biomasa o carbonizados hasta de 10 g; el equipo ha sido diseñado y construido de tal forma que se pueden evitar en gran medida las reacciones secundarias de la fase volátil. El equipo está compuesto por un horno tubular marca Heraeus, referencia



**Figura 4-2:** Esquema del equipo empleado para los análisis de termogravimetría (TGA) (dimensiones en mm).

ROF 7/50, con 2,6 kW de potencia eléctrica, que permite alcanzar una temperatura máxima de 1300 °C. El calentamiento eléctrico es regulado por un controlador PID de la marca Eurotherm, referencia 818P. El horno lo conforman dos cilindros cerámicos concéntricos. El cilindro mayor (18) tiene diámetros externo e interno de 300 y 85 mm, respectivamente. Sobre la superficie interna de este cilindro y a lo largo de toda su longitud se ubica la resistencia eléctrica (17). El cilindro cerámico interior (16) tiene 70 mm de diámetro externo y 5 mm de espesor de pared, quedando en contacto directo con la resistencia eléctrica para permitir el calentamiento homogéneo del reactor (14). En las superficies superior e inferior de los cilindros cerámicos del horno se ubican sendas láminas de aislamiento térmico (15). Longitudinalmente se tiene una carcaza metálica de protección (19). A través del soporte (21) fijado por medio de tornillos y aislado térmicamente, se permite la ubicación longitudinal del reactor (14).

2. **Reactor:** Es de vidrio de cuarzo, con diámetro externo de 50 mm, espesor de pared de 2 mm y 900 mm de longitud total. Las partes superior e inferior del reactor tienen acoples para piezas de vidrio, que cumplen la función de sello y permiten la alimentación del gas de arrastre para el proceso. El reactor tiene en su parte inferior un cambio de sección hasta un diámetro de 40 mm. En la parte externa de esta sección se ubica un anillo concéntrico de vidrio, con diámetro externo de 50 mm, que se apoya en el soporte (21) y permite mantener la posición axial del reactor en el horno. El reactor se centra radialmente por medio de tres tornillos prisioneros (24) ubicados de manera equidistante en la periferia del soporte superior. La sección superior del reactor tiene un diámetro de 70 mm con un agujero de salida para la fase volátil proveniente de su interior. En la parte superior del reactor se aloja concéntricamente la pieza cónica de vidrio de cuarzo (13). Esta pieza tiene un agujero en su cara superior para permitir la entrada del soporte (10) del crisol (12), que aloja el termopar (11) en su parte interna. A esta pieza cónica se le dosifica nitrógeno por un conducto lateral para realizar el sello del reactor e impedir la entrada de aire o la salida de la fase volátil de su interior.
3. **Soporte del crisol y la muestra:** El soporte (10) es un cilindro de vidrio de cuarzo con diámetros externo e interno de 4 y 2 mm, respectivamente. En su sección inferior se ubica el crisol de la muestra, que se apoya en su base por medio de tres soportes radiales. En el interior del soporte (10) se ubica el termopar (11) de NiCr/Ni de 1 mm de diámetro para la medición de la temperatura de reacción. Este termopar se ajusta por medio del soporte superior de teflón (9). La señal de temperatura del termopar se transmite a través de los dos contactos (8), que se apoyan en los dos soportes de teflón (7), fijados a la estructura metálica (6). La conexión a la balanza

- (1) se hace a través de la cadena (5), a la que se acopla el soporte (9). El ensamble completo de los elementos para el soporte del crisol y la medición de la temperatura de reacción tiene un peso de 85 g.
4. **Crisol para la muestra de biomasa:** La forma y las dimensiones del crisol se indican en la sección detallada de la **Figura 4-2**. Este crisol tiene una capacidad volumétrica máxima de 10 cm<sup>3</sup>; su forma anular ayuda a disminuir los gradientes de temperatura dentro de la muestra al permitir la ubicación concéntrica de la materia prima en la sección externa de su diámetro.
5. **Balanza:** Es de la marca Bosh, referencia SAE200 con una capacidad máxima de peso de 210 g y una resolución de 0,1 mg. Esta balanza se ubica dentro de una carcasa (2) aislada térmicamente para evitar efectos de las condiciones ambientales del laboratorio y de la luz solar. La superficie sobre la cual se ubica la balanza tiene un espesor de 40 mm de aislante térmico para evitar los efectos debidos al aumento de temperatura de la sección superior del horno. Esta superficie hace parte de la estructura de soporte (4), que tiene una puerta frontal plástica. Además, el aire de esta sección se extrae de manera controlada, por medio del sistema de extracción de gases del laboratorio (26), para evitar el incremento de la temperatura en esta sección y en la balanza.
6. **Alimentación del gas de arrastre:** La entrada del flujo principal del gas de arrastre al reactor se hace por la parte inferior a través del acople de vidrio (22). En el interior del reactor se ubica una fracción de lana de vidrio (23) en una sección de 100 mm de longitud, para estabilizar las condiciones de este flujo en el interior del reactor y antes de cruzar por la zona del crisol con la muestra de material. La pieza superior cónica (13) del reactor se puede quitar, lo que permite ubicar y retirar el crisol que contiene la muestra. La forma de esta pieza permite disminuir el volumen disponible dentro del reactor y el tiempo de permanencia de la fase volátil en su interior. El gas de arrastre utilizado es nitrógeno con calidad 4.6, de la empresa Westfalen AG. Este gas se conduce desde un cilindro a presión (43) hasta el regulador de presión (44). Luego pasa a las válvulas de control de flujo másico de la marca Brooks Instruments (41) y (42), con referencias 5850S para caudales de 0 - 2000 ml/min y de 0 - 4000 ml/min, respectivamente. Las válvulas se controlan por medio del computador disponible (39). Se utiliza un flujo de 0,5 l/min a través de la válvula (42) y se conduce a la sección superior del reactor (13), para evitar la entrada de aire y la salida de la fase volátil de su interior. El flujo de 1,5 l/min de la válvula (41) se conduce hasta el acople (22) de la sección inferior del reactor.

7. **Conducción y enfriamiento de la fase volátil:** En la parte superior del cuerpo del reactor se encuentra un agujero de salida, al que se conecta una manguera de teflón (27) de 3 mm de diámetro interno, para conducir la fase volátil al enfriador tipo Liebig (28). A este intercambiador se le alimenta agua a 1 °C, a través del uso de un enfriador de la marca Lauda, referencia RE212. De esta manera se evacua y enfría rápidamente la fase volátil generada durante el proceso, evitando sus reacciones secundarias. Se tiene un depósito (29) para el condensado. Luego, el flujo cruza por un filtro de lana mineral (30), ubicado dentro de un baño de agua con sal a una temperatura  $< 0$  °C (31), para condensar la fracción que aún permanece en la fase volátil. Desde aquí, el gas se conduce a un filtro y luego se divide en dos rutas: una fracción de 0,7 l/min cruza por el sistema de los analizadores de gas, que cuentan con una bomba de diafragma (33). La otra fracción se conduce a través de un rotámetro (25), con el que se controla el flujo de gas de la bifurcación; esta línea cuenta con otra bomba de diafragma (34).
8. **Análisis de la composición del gas en continuo (EGA):** Todos los analizadores en continuo para la medición de las concentraciones de los componentes de la mezcla de gas son de la marca Maihak. Para la medición volumétrica del nitrógeno (36) se cuenta con un analizador de la referencia Thermor615 que trabaja por medio de la detección de la conductividad térmica. Este equipo posee un rango de medición entre 0 y 1 % en volumen y una precisión de 0,001 %. Para la medición volumétrica del monóxido de carbono, metano y oxígeno (37) se cuenta con el equipo de referencia Multor610, que tiene un rango de medición para el monóxido de carbono y el metano entre 0 y 15 % con una precisión de 0,0001 %; el rango de medición para el oxígeno es entre 0 y 25 %, con una precisión de 0,001 %. El monóxido de carbono y el metano se miden por medio de un detector infrarrojo no dispersivo y oxígeno por medio de paramagnetismo. Finalmente se tiene un analizador de la referencia Unor610 para la medición de la concentración volumétrica del dióxido de carbono (38). Este equipo tiene un rango de medida entre 0 y 5 % y una precisión de 0,001 % en volumen y trabaja bajo el principio de medición de detección de ondas infrarrojas no dispersivas.
9. **Medición volumétrica del gas:** Después de cruzar por los analizadores los flujos de gas se unen nuevamente y se conducen al contador de gas (35). Este contador es de tipo de tambor, de la marca Ritter, referencia TG3, diseñado para un caudal mínimo de 5 l/h y máximo de 360 l/h, con un error de medición establecido mediante calibración del fabricante de +0,2 %. Finalmente el flujo de gas se dirige al sistema de extracción del laboratorio (26).

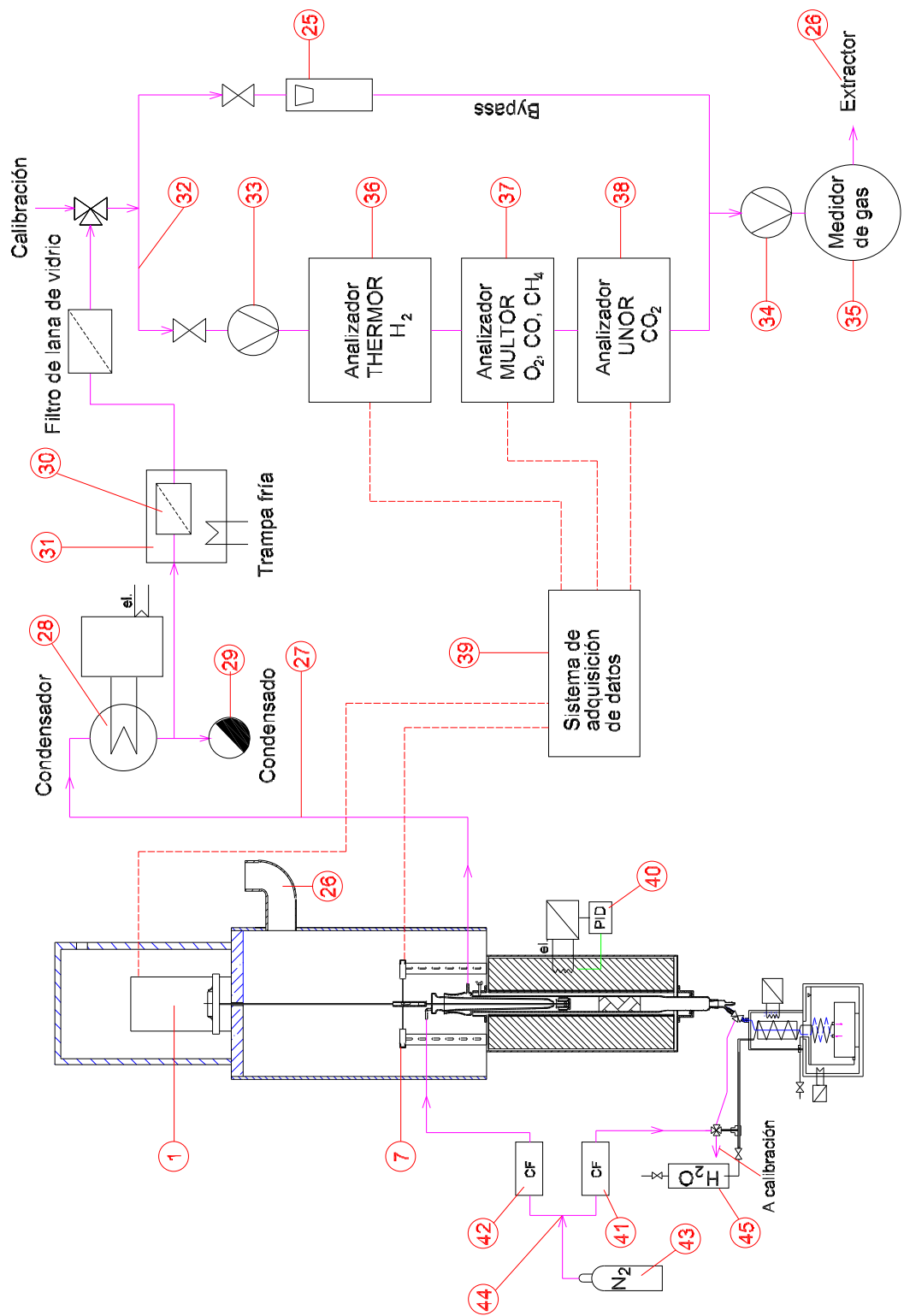


Figura 4-3: Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) y del análisis en continuo de los gases generados (EGA).

10. **Saturador de vapor de agua:** Se emplea para la dosificación de vapor de agua con el flujo del gas de arrastre para la gasificación del carbonizado. Para ello se diseña como parte de este trabajo, el saturador de vapor de agua que se muestra en las **Figuras 4-2 y 4-3**, y cuyo detalle se presenta en la **Figura 4-4** [49].

El agua se dosifica al sistema por medio del tanque (45), a presión constante; en la conexión (53) se une el agua con el flujo de nitrógeno y cruza por el evaporador (47), que se mantiene a una temperatura de 140 °C por medio de un sistema de calentamiento eléctrico con control de temperatura (48). El vapor de agua se satura en el serpentín de cobre (50), ubicado dentro del baño de agua (49). Éste se mantiene a temperatura constante, de acuerdo a la concentración volumétrica buscada para el vapor de agua en el flujo y a las condiciones ambientales de presión y temperatura. El agua que se condensa permanece en el depósito (51) del saturador y se evacua para cada experimento. El flujo se conduce desde aquí hasta la entrada inferior del reactor (22), a través del tubo (52), que cruza por el centro del serpentín del saturador y del evaporador, para evitar que la temperatura de la mezcla disminuya. Como control del funcionamiento del sistema de saturación se mide la temperatura de salida del flujo del evaporador antes de ingresar al serpentín del saturador y la temperatura de salida del flujo del baño de agua, en dirección al reactor. La parte inferior del reactor se aísla convenientemente para evitar la condensación del flujo en esta sección.

En el lugar señalado con la letra *I* en la **Figura 4-4** y considerando que el equipo trabaja a presión atmosférica, la concentración del vapor de agua está dada por:

$$x_{H_2O} = p_{H_2O}/p_{atm} \quad (4-1)$$

Donde  $p_{H_2O}$  representa la presión de saturación del vapor de agua en el sistema. La temperatura que se establece en el baño de agua corresponde a la temperatura de saturación para la presión  $p_{H_2O}$  según la concentración de vapor de agua que se requiera establecer. El flujo másico de agua necesario para obtener la concentración de vapor de agua en la mezcla se determina a partir de la ecuación de estado para la mezcla nitrógeno - vapor de agua asumiendo un comportamiento de gases ideales, así:

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{p_{H_2O} \dot{V}_{mez}}{R_{H_2O} T_{mez}} \quad (4-2)$$

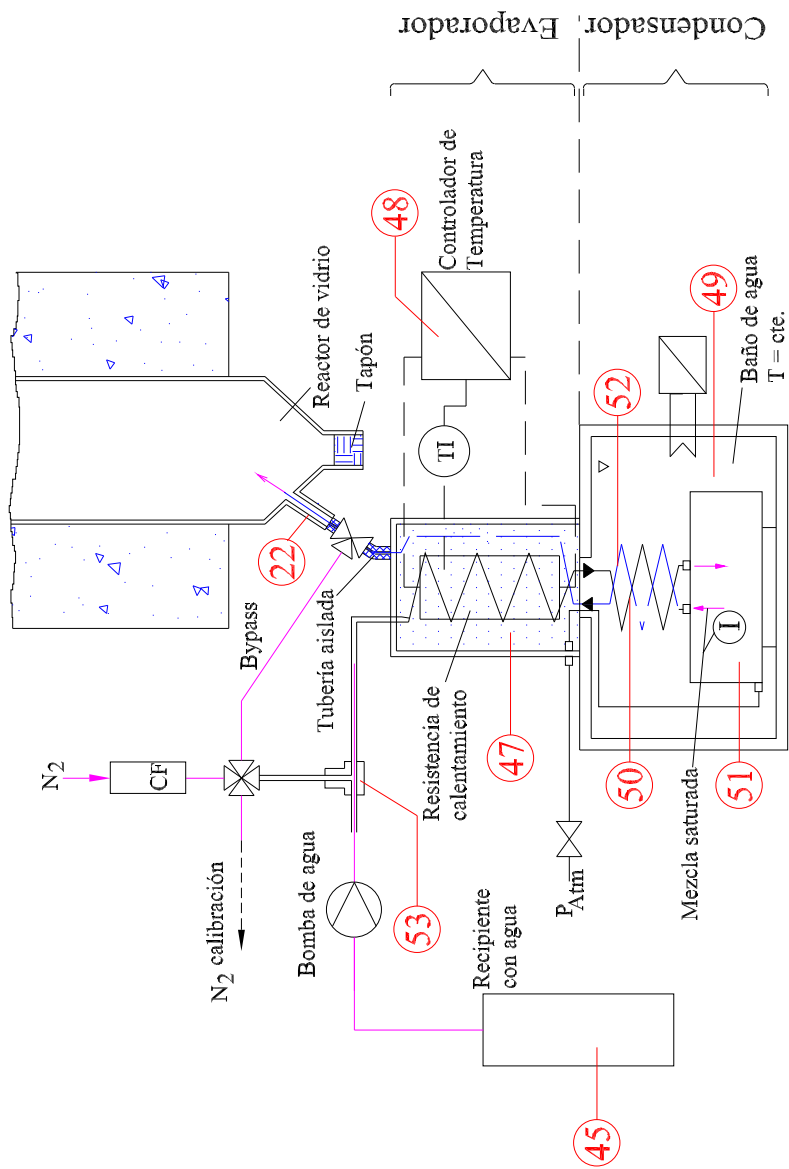


Figura 4-4: Saturador de vapor de agua [49].



El flujo de agua que se debe suministrar al saturador en la conexión (53) debe ser mayor al valor determinado por la ecuación anterior. El flujo volumétrico de la mezcla  $\dot{V}_{mez}$  es el correspondiente a la temperatura y presión en el tanque. Éste flujo es constante para cada experimento y se fija en 2 l/min para las condiciones ambientales, siendo necesario realizar la correspondiente conversión para las condiciones en el lugar I. El flujo de nitrógeno que debe suministrarse corresponde a la diferencia entre el flujo total de la mezcla y el flujo de agua. Éste se determina a partir de la **Ecuación 4-3**, evaluada a las condiciones ambientales:

$$\dot{V}_{N_2} = (1 - x_{H_2O})\dot{V}_{mez} \quad (4-3)$$

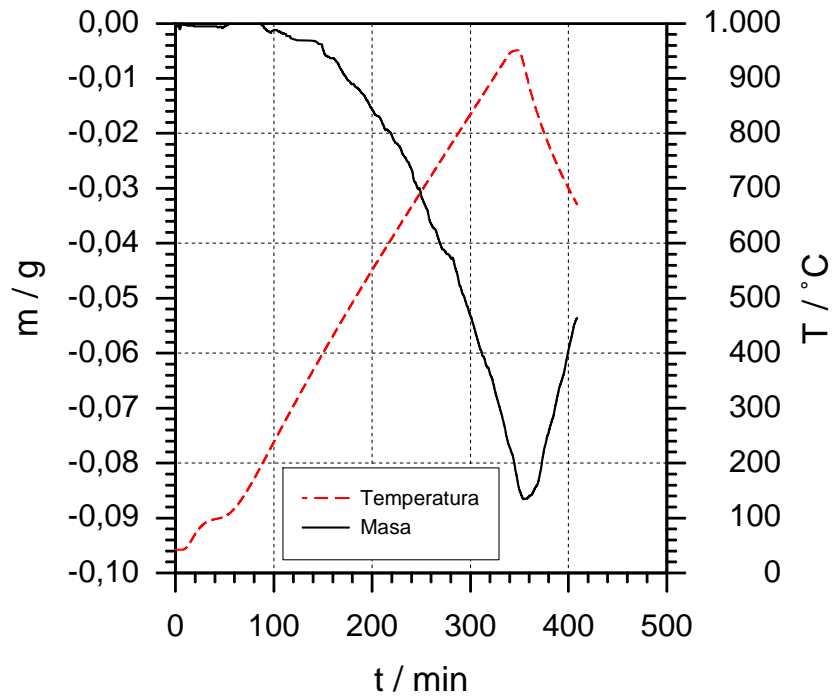
El condensado del depósito (51) se evacua luego de cada experimento. En el presente trabajo se desprecian los efectos debidos a la variación volumétrica del depósito (51) debida a la acumulación del condensado en él durante cada experimento.

11. **Adquisición de la información:** Las señales de temperatura del reactor y de la muestra, la señal de la medición de la masa de la balanza y la señal de los analizadores de gas se transmiten al computador (39) a través del sistema de adquisición de información de la marca Hewlett Packard 34970A. La información se almacena en el computador cada 2 s y se puede visualizar continuamente durante el desarrollo del experimento por medio de una aplicación desarrollada en el software HP Vee de Hewlett Packard.

### 4.3. Procedimiento y ejecución de experimentos

Aquí se describen los procedimientos de calibración de los equipos empleados y de ejecución de los experimentos de gasificación parcial. Las referencias que se hacen al equipo se identifican a través de la misma numeración de las partes empleada en las **Figuras 4-2** y **4-3**.

1. Inicialmente se realizan mediciones de calentamiento del equipo con el crisol sin muestra de biomasa para evaluar los efectos de la fuerza de flotación ocasionada por el flujo del gas de barrido. Para ello se utiliza una tasa de calentamiento constante y un flujo del gas de barrido de 1,5 l/min de nitrógeno. En la **Figura 4-5** se muestran los resultados de estas mediciones. A partir de la curva obtenida se genera un polinomio que se emplea para restar este efecto en los experimentos de pirólisis y de activación directa.



**Figura 4-5:** Efecto de la fuerza de flotación sobre el crisol que soporta la muestra de materia prima en el equipo de termogravimetría ( $\kappa = 3 \text{ K/min}$ ).

2. Se realizan pruebas para la medición de los gradientes de temperatura entre los termopares que miden la temperatura del crisol (11) y directamente en la muestra de material. Las mediciones se realizan para tasas de calentamiento de  $\kappa = 3$  y  $10 \text{ K/min}$  encontrándose diferencias máximas de  $6 \text{ K}$ , que ocurren en los picos de reacción característicos de la pirólisis de biomasa. Para las temperaturas constantes de gasificación las dos mediciones coinciden.
3. Para realizar el experimento se pesa el crisol con la muestra de biomasa en una balanza marca Mettler modelo AE160, con una precisión de  $0,1 \text{ mg}$ . Luego se ubica el crisol concéntricamente en el reactor, colgándolo de la balanza por medio del dispositivo indicado en la **Figura 4-2**.
4. La producción de carbonizados para el estudio de su cinética de reacción se realiza con muestras molidas de cuesco de palma. Para ello la biomasa se muele en un molino de impacto de la marca IKA Werke, modelo MF10 y se realiza el análisis de tamizado como se indica en el Capítulo 3. Este mismo procedimiento de molienda se lleva a cabo para la variación del tamaño de grano en el proceso de activación en una única etapa de calentamiento.

5. Se establece el programa de calentamiento del controlador de temperatura. Se incluye una etapa de secado para cada muestra a 106 °C, por un período de tiempo generalmente entre 45 a 60 min. Esta etapa se culmina cuando no se detecta variación de la masa del material sólido en la termobalanza. Después del secado se programa la etapa de calentamiento con una velocidad constante hasta la temperatura final elegida. Esta temperatura se sostiene por el periodo de tiempo necesario hasta alcanzar el grado de conversión buscado en el carbonizado (ver **Figura 4-1**).
6. A continuación se procede a realizar la calibración de los analizadores de gases. La calibración del punto máximo de los intervalos de medición para cada componente se realiza con una mezcla de gas hecha en una bomba de pistones de la marca H. Wösthoff GmbH, referencia 5KA27/7a-F. Esta calibración se hace de manera periódica al iniciarse una serie de experimentos. Adicionalmente, para cada experimento se realiza la calibración del punto mínimo o cero de los analizadores, con un flujo de nitrógeno de 0,7 l/min, conectado directamente de la línea de gas al sistema de análisis. Posteriormente se establecen los flujos de las dos válvulas de control másico de nitrógeno para las secciones superior e inferior del reactor. Se permite un tiempo de diez minutos de barrido del aire del interior del reactor y de las líneas de conducción hasta los analizadores y se verifica que la concentración que se mide para el oxígeno sea menor a 0,06 % en volumen.
7. Luego se tara la balanza y se inicia el programa de calentamiento de acuerdo a la **Figura 4-1**. Luego del tiempo de estabilización para la temperatura se cambia el flujo de sólo nitrógeno al flujo con la mezcla de nitrógeno y vapor de agua, según la concentración en volumen del vapor de agua establecida para la gasificación parcial del carbonizado. Los experimentos en una etapa se realizan de manera similar pero se emplea el flujo con la mezcla de nitrógeno y vapor de agua desde el inicio del calentamiento a cambio del flujo de sólo nitrógeno.
8. Cuando se ha cumplido con el programa de calentamiento establecido se suprime el suministro de potencia eléctrica al horno y se deja la muestra en el reactor bajo un flujo de 1,0 l/min de nitrógeno, hasta que alcanza la temperatura ambiente.
9. Finalmente se saca la muestra del reactor, se pesa inmediatamente y se guarda convenientemente para los análisis posteriores de caracterización. El equipo se limpia y se prepara para un nuevo experimento.

En el siguiente capítulo se presentan y discuten los resultados del estudio experimental adelantado en este trabajo.

.

.

## 5 Resultados y discusión

Inicialmente se analizan los efectos de las variables en el desarrollo del proceso de activación. De acuerdo a este análisis se define un procedimiento para la evaluación de los parámetros cinéticos de reacción, que se presenta en el siguiente capítulo.

Para los análisis que se presentan a continuación se debe considerar que al realizarse el proceso de activación directa (en una única etapa de calentamiento), el material sólido que permanece en el crisol en cada instante durante el calentamiento lo conforman la biomasa que no ha reaccionado y el carbonizado que se ha formado durante el proceso. Estas condiciones ocurren hasta que finalicen las reacciones de pirólisis de la biomasa.

### 5.1. Desarrollo de la porosidad

Los resultados de las pruebas de caracterización de los carbones activados producidos se presentan en la **Tabla 5-1**. En la **Figura 5-1** se muestra una curva típica de variación de la masa para la activación en una etapa de cuesto de palma a una temperatura de 850 °C y en la **Figura 5-2** se presentan los resultados del análisis de microestructura para los experimentos con variación del grado de conversión a esta temperatura. A partir de las mediciones de intrusión de mercurio se determinan los volúmenes correspondientes de la macro y mesoporosidad de los carbones activados producidos. A partir de la información obtenida de las pruebas de adsorción de N<sub>2</sub> en los carbones activados producidos se determina el volumen de microporos aplicando el modelo de Dubinin-Radushkevich y la distribución de microporos aplicando el modelo de Horvath-Kawazoe. Estos últimos se realizaron con la ayuda del Software Advanced Data Processing ADP version 5.1 de la compañía Thermo Electron S. P. A.

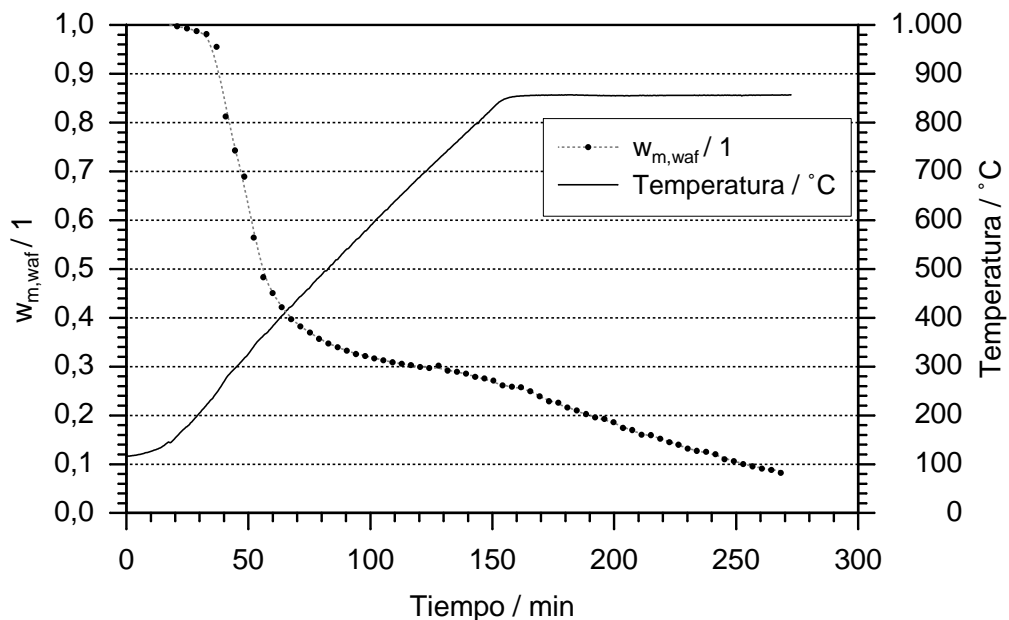
En la **Figura 5-2** (a) se presentan los volúmenes de micro, meso y macroporos para los carbones activados en función del grado de conversión de la masa sólida (en relación a la biomasa inicial de cada experimento en base seca y libre de cenizas (*waf*)).

**Tabla 5-1:** Caracterización de los carbones activados producidos en el equipo de termogravimetría

| Experimentos TGATV- |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 1   | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | ZP5   |
|                     | Volumen / mm <sup>3</sup> /g  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $V_{T,Hg}$          | 594   | 358   | 304   | 283   | 218   | 197   | 223   | 384   | 456   | 332   | 351   | 278   | 304   | 418   |
| $V_{Ma,Hg}$         | 307   | 177   | 179   | 206   | 165   | 143   | 161   | 207   | 231   | 222   | 198   | 157   | 182   | 208   |
| $V_{Me,Hg}$         | 287   | 181   | 125   | 77    | 53    | 54    | 62    | 177   | 225   | 110   | 153   | 121   | 122   | 209   |
| $V_{Mi,DR}$         | 612   | 420   | 375   | 345   | 195   | 208   | 22    | 523   | 495   | 362   | 382   | 345   | 381   | 434   |
|                     | Densidad a granel / g / cm <sup>3</sup>   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $\rho_s$            | 0,696   | 0,868 | 0,901 | 0,994 | 1,052 | 0,851 | 1,015 | 0,650 | 0,776 | 0,826 | 0,699 | 0,859 | 0,868 | 0,855 |
|                     | Porosidad /1 (excluyendo los microporos)  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $\epsilon$          | 0,413   | 0,311 | 0,270 | 0,249 | 0,197 | 0,180 | 0,226 | 0,258 | 0,354 | 0,274 | 0,246 | 0,239 | 0,263 | 0,352 |
|                     | Área superficial interna y factor de generación de área superficial, $\alpha_{BET}$ / m <sup>2</sup> /g |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $A_{Hg}^1$          | 140   | 104   | 91    | 39    | 21    | 101   | 26    | 104   | 116   | 63    | 95    | 72    | 66    | 117   |
| $A_{BET}$           | 1424  | 1016  | 902   | 748   | 480   | 1024  | 50    | 1251  | 1186  | 884   | 934   | 848   | 942   | 1028  |
| $\alpha_{BET}$      | 135   | 153   | 167   | 167   | 136   | 161   | 18    | 156   | 147   | 164   | 172   | 166   | 178   | 165   |

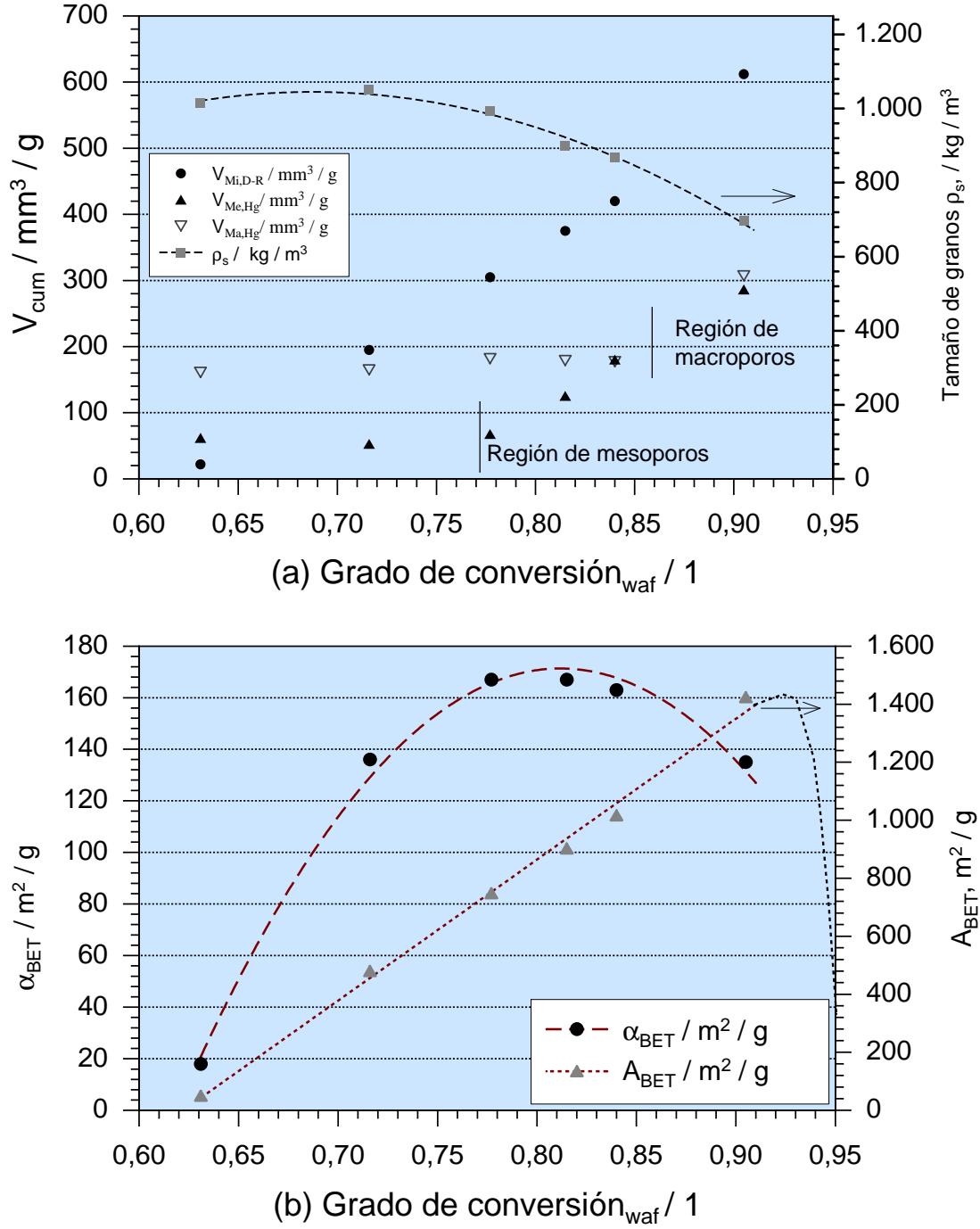
<sup>1</sup> Área superficial interna de los meso y macroporos determinada por intrusión de mercurio considerando poros cilíndricos.

Se identifica un desarrollo continuo de la estructura meso y microporosa durante todo el proceso de activación. Se reconoce una tendencia de crecimiento casi lineal para el volumen de los microporos en el intervalo de medición de este trabajo. El volumen de mesoporos se desarrolla de una manera más lenta en las etapas iniciales de la gasificación y el volumen de macroporos permanece constante hasta valores intermedios del grado de conversión. Posteriormente la pendiente del desarrollo del volumen de la mesoporosidad se hace mayor que la pendiente para el desarrollo del volumen de los macroporos. Esta tendencia puede deberse a reacciones en la superficie externa de las partículas para los grados de conversión mayores o la unión de poros al romperse sus paredes durante el proceso de reacción, lo que implica una disminución porcentual del volumen de macroporos. Estos resultados indican un desarrollo continuo del volumen de los poros de las partículas, que toma lugar a través del ensanchamiento de los microporos. Este proceso debe conducir finalmente a la destrucción de la microporosidad del sólido y con ello de su área superficial interna. Esto ocurre en el caso de la activación en una etapa del cuesco de palma para una variación total de la masa superior al 90 % bajo las condiciones empleadas en este trabajo. La densidad aparente muestra una disminución continua para las condiciones del proceso a temperatura constante.



**Figura 5-1:** Variación de la masa del sólido durante la gasificación parcial de cuesco de palma: tasa de calentamiento de 3 K/min; temperatura 857 °C;  $x_{H_2O} = 0,30/1$ ; tamaño de granos,  $2 \text{ mm} < x < 3 \text{ mm}$  y altura del lecho de 7 mm.





**Figura 5-2:** (a) Volúmenes de micro, meso y macroporos de los carbones activados producidos a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\kappa=5\text{ K/min}$ ;  $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,3/1$ ;  $H=7\text{ mm}$  y tamaño de granos  $2\text{ mm} < x < 3\text{ mm}$  como una función del grado de conversión del sólido y (b) área superficial específica BET y factor de generación de área superficial  $\alpha_{BET}$ , que representa el producto de la masa sólida y el área superficial BET correspondientes; experimentos TGATV7, -5, -4, -3, -2, -1).

## 5.2. Área superficial aparente, $A_{\text{BET}}$

Con la información obtenida de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se determina el área superficial aparente  $A_{\text{BET}}$ , según se indica en el Capítulo 3. Los resultados se incluyen en la **Tabla 5-1** y se presentan en la **Figura 5-2** (b) en función del grado de conversión total de la masa sólida (en relación a la biomasa inicial de cada experimento), de manera análoga a la presentación de los resultados de los volúmenes de porosidad (**Figura 5-2** (a)).

De estos resultados se identifica un desarrollo casi lineal del área superficial  $A_{\text{BET}}$  en función del grado de conversión de la masa del carbón activado. Se presenta simultáneamente el factor de generación de área superficial  $\alpha_{\text{BET}}$  definido como el producto del grado de conversión de la masa sólida por el área superficial  $A_{\text{BET}}$  correspondientes en cada caso. Los demás parámetros no ejercen una influencia apreciable en el desarrollo que se obtiene del área superficial BET. Este factor ayuda en la identificación del intervalo óptimo y de mayor productividad para los carbones activados producidos. Bajo las condiciones de procesamiento empleadas en este trabajo en el equipo de termogravimetría, se determina que el intervalo óptimo de producción se encuentra entre grados de conversión totales de la masa sólida de 78 hasta 83 %. En relación a la masa de carbonizado que se obtiene del proceso de pirólisis en el mismo equipo y bajo condiciones de procesamiento similares, estos grados de conversión corresponden a valores entre el 30 y el 40 %, que representa los grados de conversión para el proceso de activación en dos etapas (pirólisis y gasificación). El inicio y el final de este intervalo corresponde de manera adecuada con el inicio de las pendientes de crecimiento del volumen de meso y macroporos, respectivamente (ver **Figura 5-2** (a)).

## 5.3. Efecto de los parámetros del proceso en la estructura de poros

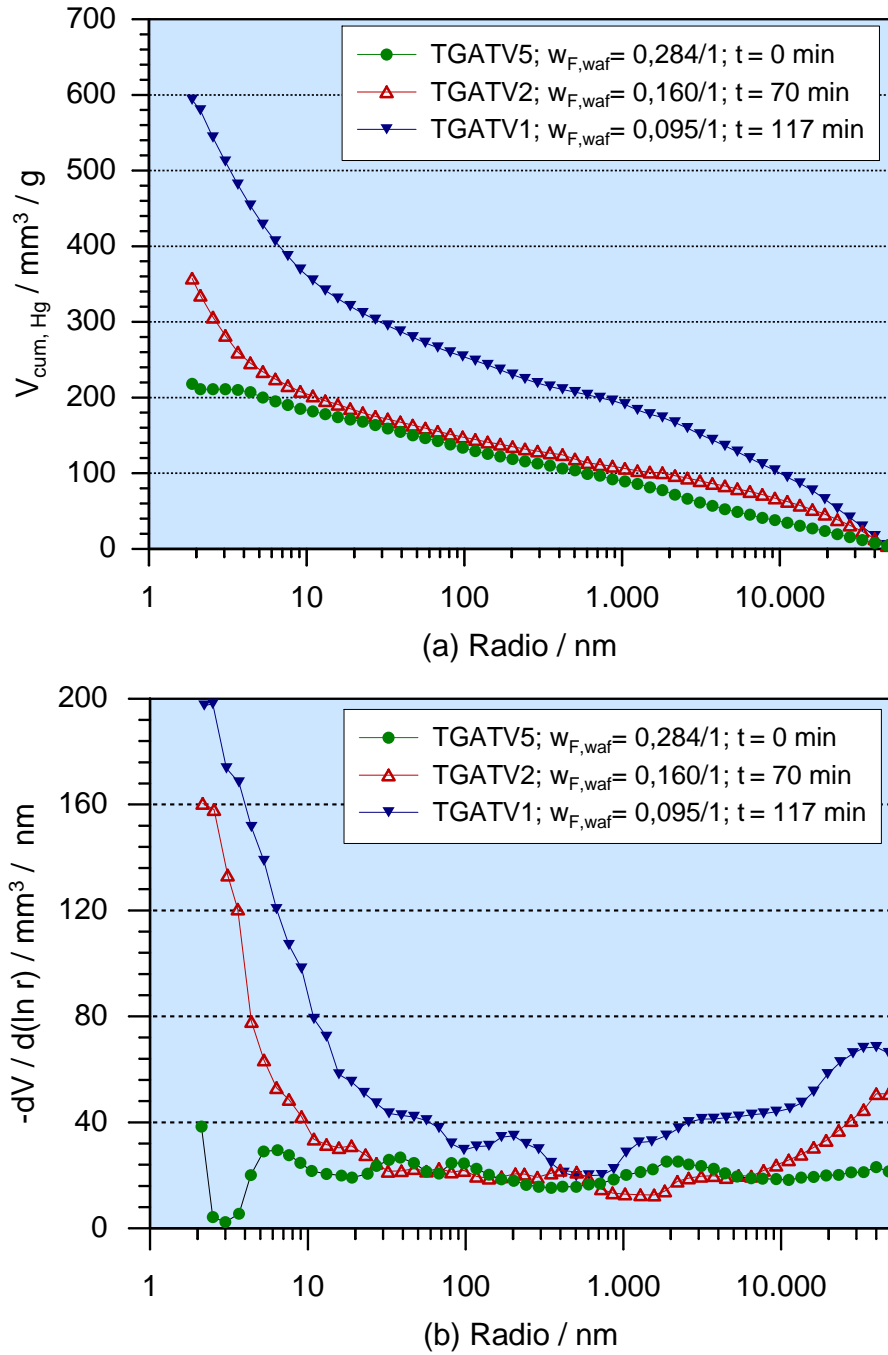
A continuación se analiza la influencia de los parámetros del proceso en el desarrollo de la porosidad de los carbones activados producidos:

### 5.3.1. Influencia del grado de conversión

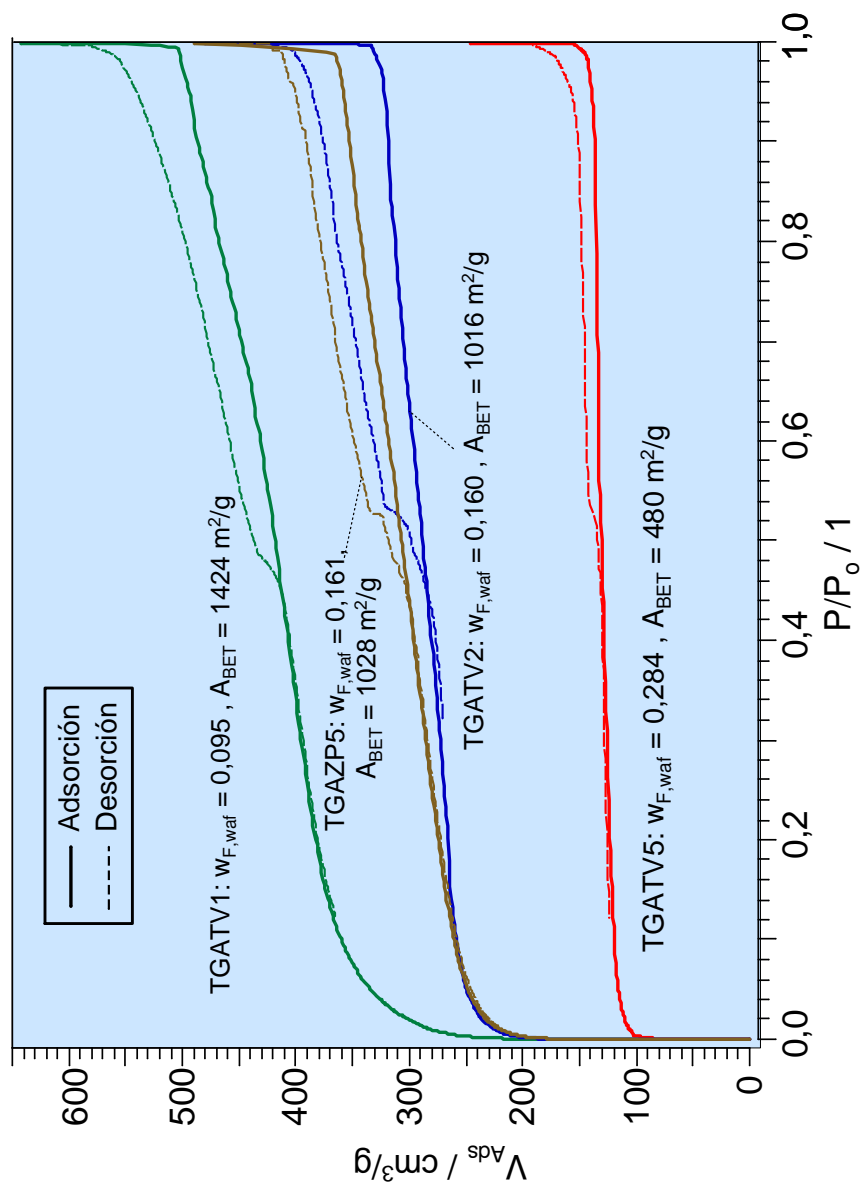
En la **Figura 5-3** se presentan el volumen acumulado de poros (**Figura 5-3** (a)) y la distribución de meso y macroporos (**Figura 5-3** (b)) obtenidos de experimentos de intrusión

de mercurio de muestras de carbones activados producidos a una temperatura constante y aproximada de 850 °C hasta diversos grados de conversión (TGATV1, -2, -3, -5). El volumen de poros crece de manera continua para grados de conversión mayores (hasta los valores de los grados de conversión medidos en este trabajo). El volumen de macroporos se incrementa especialmente para grados de conversión altos.

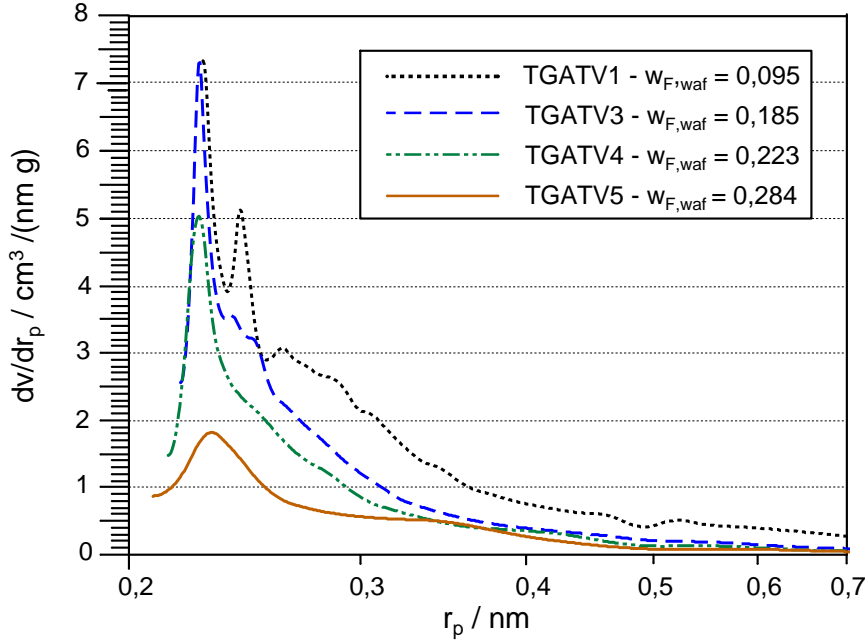
En la **Figura 5-4** se muestran los resultados de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para las muestras TGATV1, -2 y -5. Todos los carbones activados presentan isothermas tipo IV de la clasificación de la IUPAC [23], la cual es típica para carbones activados (ver **Figura 2-14**). El incremento acelerado en el volumen adsorbido a muy bajas presiones parciales es un indicativo del desarrollo de la microporosidad de las muestras. A mayor volumen adsorbido en esta región, mayor es el volumen de microporos. El incremento posterior en el volumen adsorbido a mayores presiones relativas y la presencia de un lazo de histéresis dan evidencia de la presencia de mesoporos. El incremento de la mesoporosidad para grados de conversión mayores se reconoce en el incremento de la pendiente de éstas isothermas. En la **Figura 5-5** se presenta la distribución de microporos para las pruebas TGATV1, -3, -4 y -5. En las primeras etapas del proceso de activación y hasta grados de conversión cercanos a 82 % se determina un desarrollo continuo de microporos con radio efectivo de 0,23 nm, el cual para etapas posteriores del proceso de activación se detiene dando paso al desarrollo de microporos con radio efectivo de 0,26 nm. Estos resultados indican un crecimiento continuo del volumen de microporos en función del grado de conversión del carbonizado hasta un valor determinado, a partir del cual se inicia un proceso de ensanchamiento de esta porosidad, generándose para altos grados de conversión dos picos bien definidos en la estructura de microporos.



**Figura 5-3:** Influencia del grado de conversión en: (a) El volumen acumulado de poros y (b) La distribución del radio de poros de los carbonos activados correspondientes ( $T=850$  °C,  $x_{H_2O} = 0,30$ ).



**Figura 5-4:** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K para muestras con diferentes grados de conversión (TGATV5, -2 y -1), del proceso de activación directa (850 °C;  $x_{H_2O}=0,30$ ;  $\kappa=5 \text{ K/min}$ ) y para una muestra del proceso de activación en dos etapas (TGZP5; temperatura de pirólisis de 960 °C,  $\kappa=5 \text{ K/min}$ ; proceso de activación a 850 °C;  $x_{H_2O}=0,30$ ).



**Figura 5-5:** Distribución de microporos de acuerdo a Horvath-Kawazoe para muestras con diferentes grados de conversión (TGATV1, -3, -4 y -5), del proceso de activación directa (850 °C;  $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,30$ ;  $\kappa=5 \text{ K/min}$ ).

### 5.3.2. Comparación del proceso de activación directo (en una etapa) y en dos etapas de calentamiento

En la **Figura 5-6** se comparan los resultados del experimento de activación directa TGATV2 con la activación realizada en dos etapas (pirólisis a 960 °C y gasificación parcial del carbonizado a 851 °C). Para grados de conversión similares se obtienen áreas superficiales  $A_{\text{BET}}$  similares (de 1016 y 1028  $\text{m}^2/\text{g}$ ; **Figura 5-4**, para la activación directa y en dos etapas, respectivamente). El volumen acumulado de la muestra del proceso de activación en dos etapas es ligeramente mayor que el correspondiente a la muestra del proceso de activación directa, sin embargo, las curvas de distribución del radio de poros son muy similares. Bajo las condiciones de procesamiento empleadas en este trabajo no es posible establecer diferencias en el desarrollo de la microestructura entre las muestras correspondientes a la activación directa y en dos etapas de calentamiento.

### 5.3.3. Influencia de la concentración del vapor de agua

No se encontraron efectos apreciables de este parámetro en el desarrollo de la microestructura de los carbones activados. Las diferencias en los volúmenes acumulados (experimentos TGATV3 y TGATV12, **Figura 5-7**) se asocian en este trabajo a las variaciones corre-

spondientes de los grados de conversión. La distribución del radio de poros es muy similar para éstas dos muestras de carbones activados. El tiempo necesario de reacción hasta los grados de conversión indicados presenta una variación considerable para éstas dos concentraciones de vapor de agua, variando de 15 a 30 min (para 70 y 30 % Vol. de concentración de vapor de agua, respectivamente).

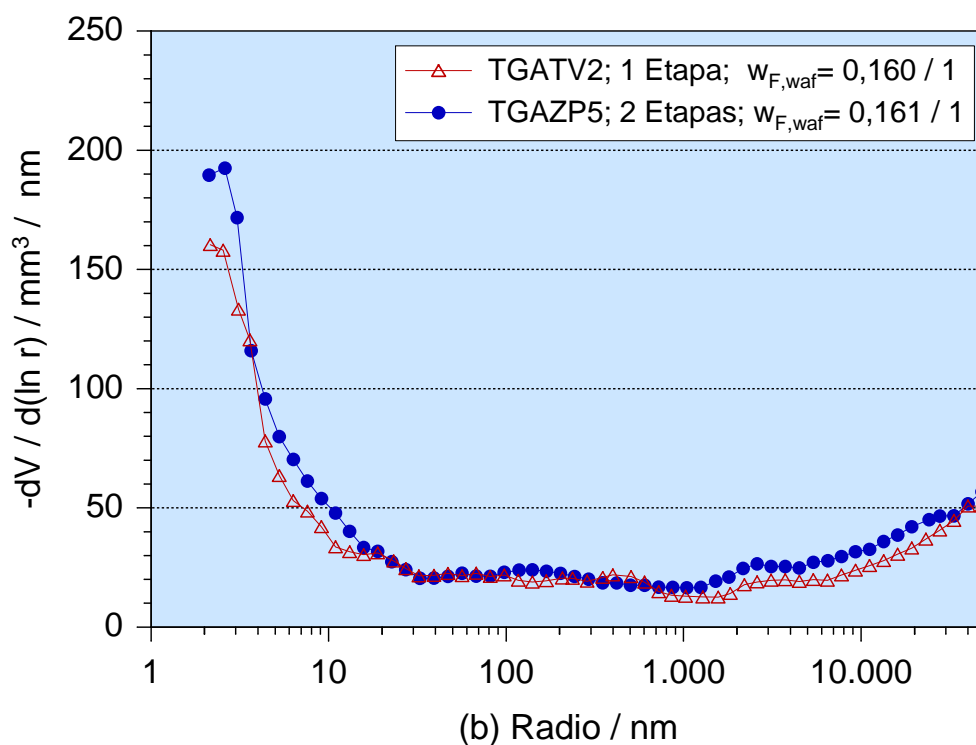
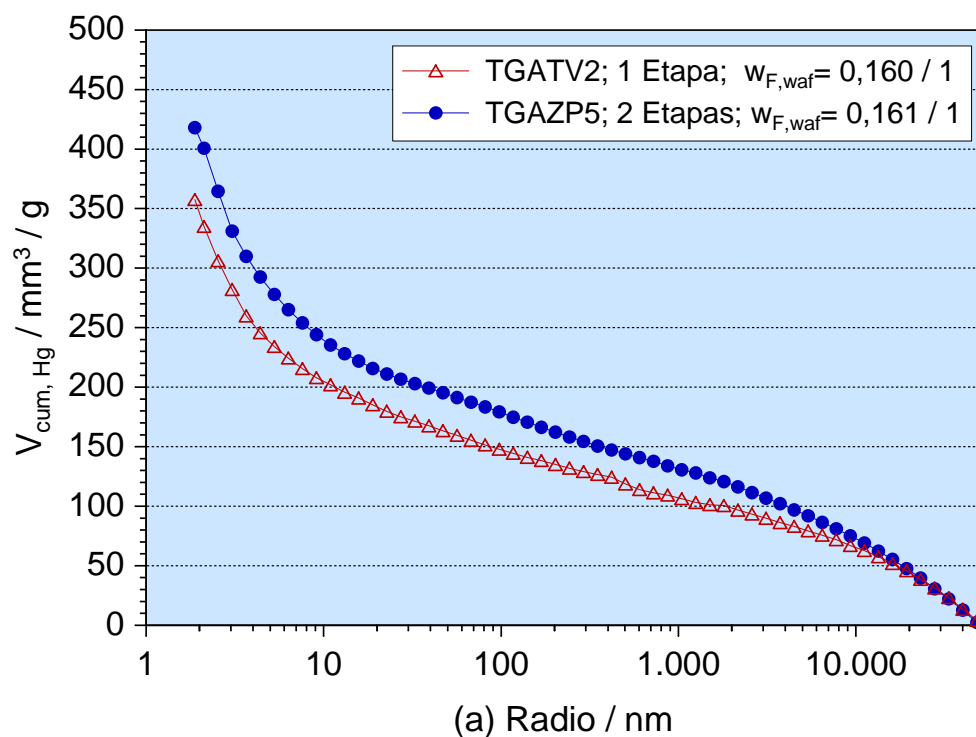
#### 5.3.4. Influencia de la temperatura

Para grados de conversión similares se presenta un desarrollo similar de la porosidad para muestras producidas a 750 y 850 °C (**Figura 5-8**). El área superficial obtenida es ligeramente superior para la temperatura menor. Estos resultados indican que bajo las condiciones de procesamiento empleadas en este trabajo, los efectos de difusión en las partículas desempeñan un papel despreciable hasta temperaturas del orden de 850 °C. La microestructura de los sólidos se origina desde la pirólisis y se conserva hasta que se alcanza la temperatura de gasificación (**Figura 5-9**). La mesoporosidad para radios de poro menores a 10 nm permanece poco desarrollada bajo éstas condiciones durante el calentamiento.

#### 5.3.5. Influencia de la tasa de calentamiento

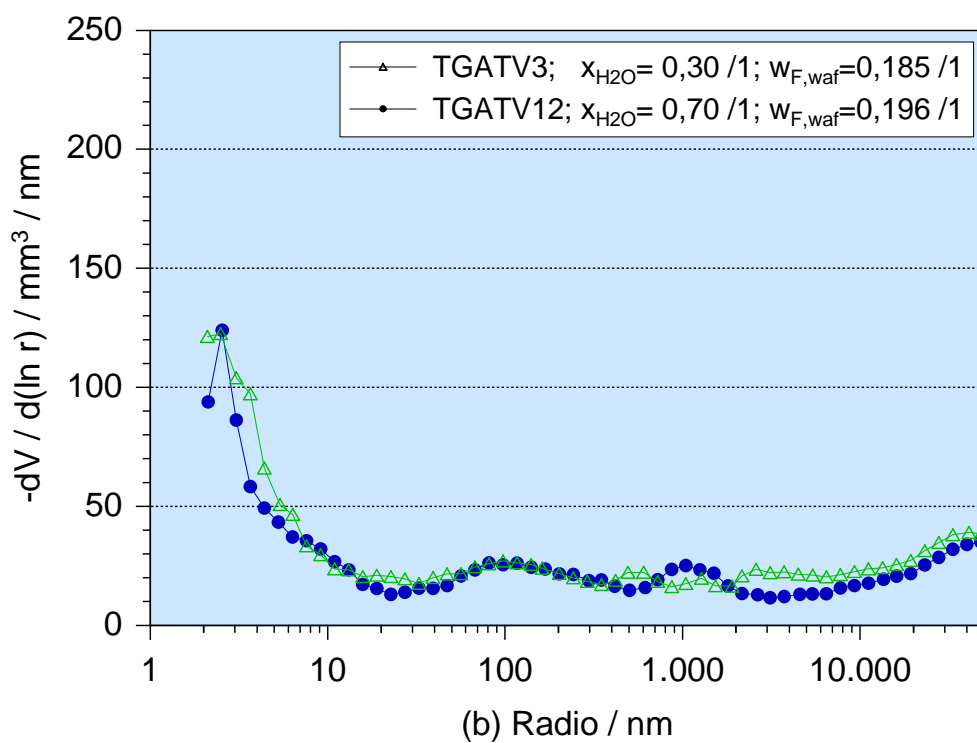
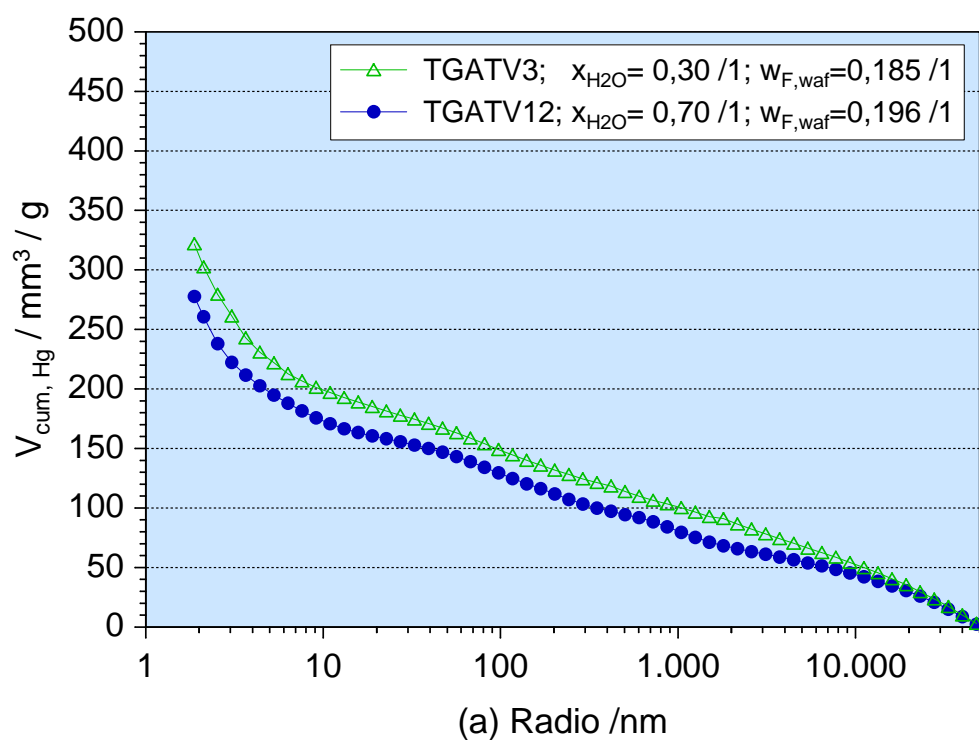
Para grados de conversión similares se obtienen volúmenes acumulados de poros similares a través de la variación de la tasa de calentamiento en el equipo de termogravimetría. Sin embargo, se puede detectar que la curva de distribución del radio de poros del sólido presenta valores mayores en el intervalo correspondiente a la macroporosidad (**Figura 5-10**). Teniendo en cuenta el desarrollo de la porosidad para condiciones de procesamiento isotérmico, es posible adscribir estos resultados a la influencia de las condiciones del proceso de pirólisis. De esta manera puede haberse presentado el desarrollo de reacciones de recondensación de alquitrane en el interior de las partículas a bajas temperaturas o presentarse efectos asociados con las condiciones más severas de calentamiento, como el posible rompimiento de paredes de poros y el consecuente aumento relativo de porosidad en un intervalo específico como el indicado en la (**Figura 5-10**).

En la **Figura 5-11** se observa la distribución de microporos para las muestras producidas con tasas de calentamiento de 15 y 3 K/min. Aunque las muestras presenten un volumen acumulado similar (362 mm<sup>3</sup>/g y 382 mm<sup>3</sup>/g) la muestra producida con una tasa de calentamiento menor presenta una distribución de poros que abarca un intervalo más amplio de diámetros de poro, presentando picos en radios de poro de 0,22, 0,23 y 0,28 nm.

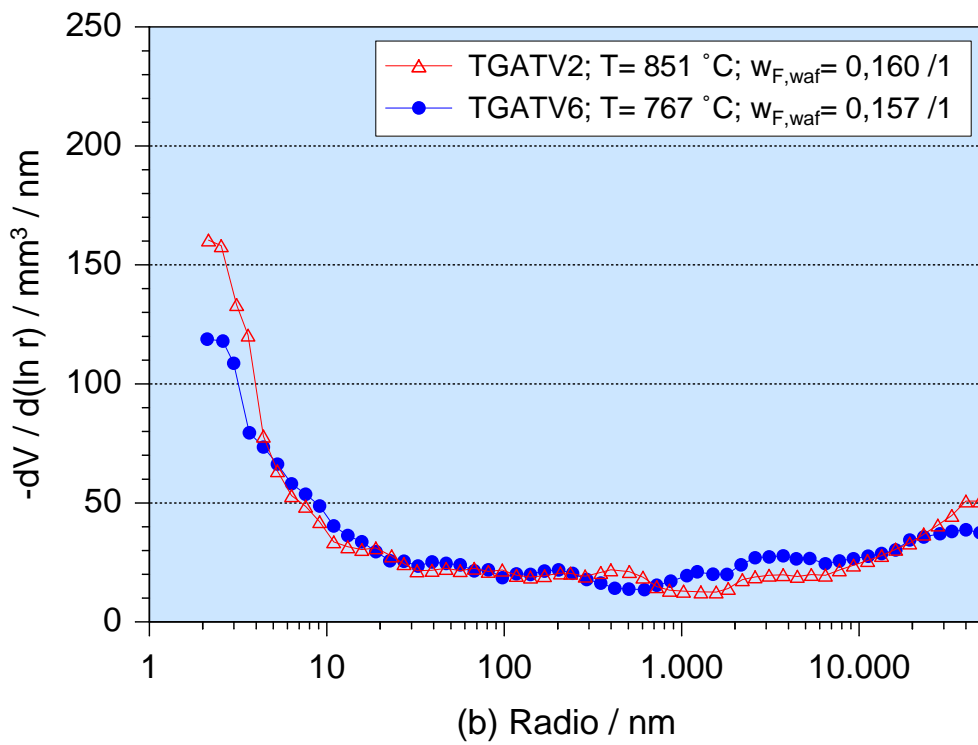
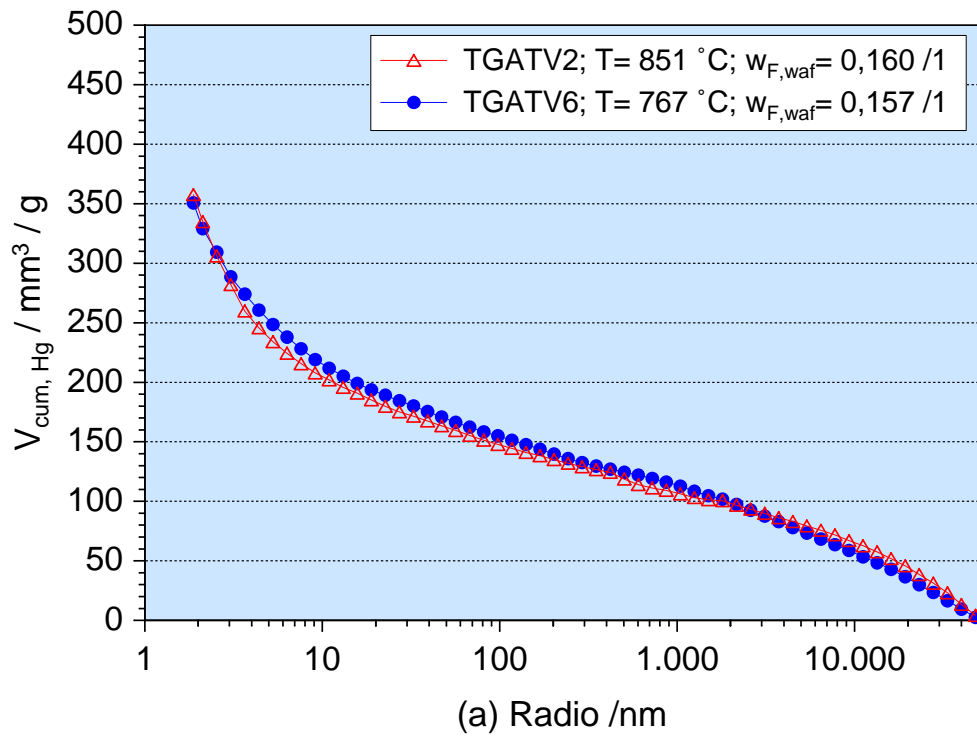


**Figura 5-6:** (a) Volumen acumulado y (b) distribución del radio de poros de los carbones activados producidos por medio de activación en una y dos etapas ( $\kappa=5$  K/min;  $x_{H_2O}=0,30$ ).

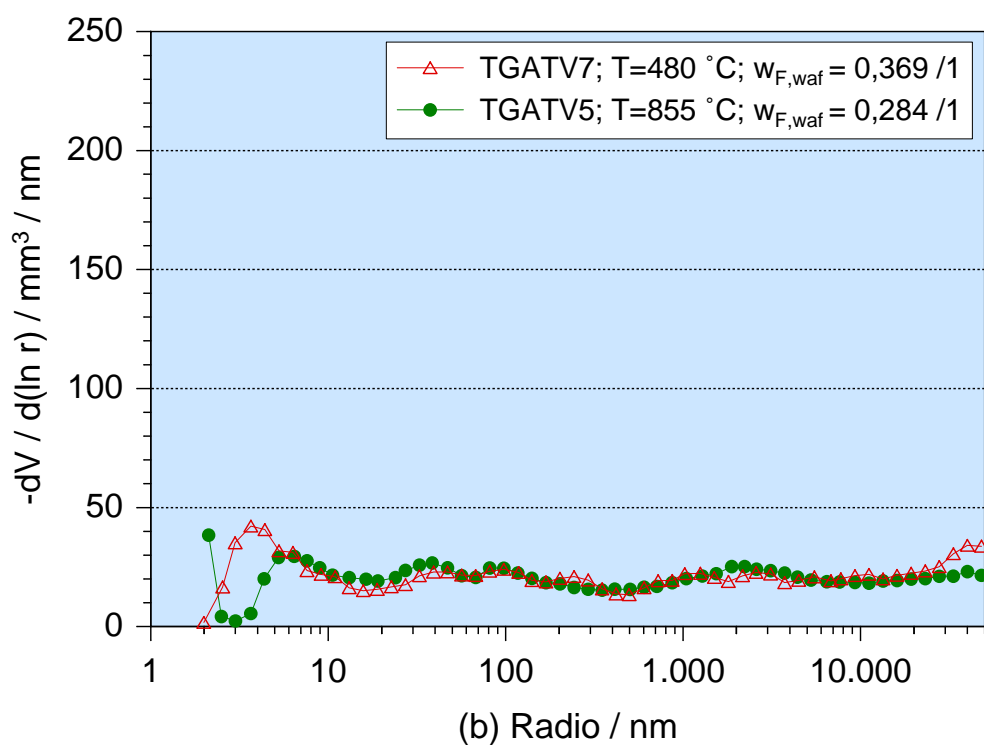
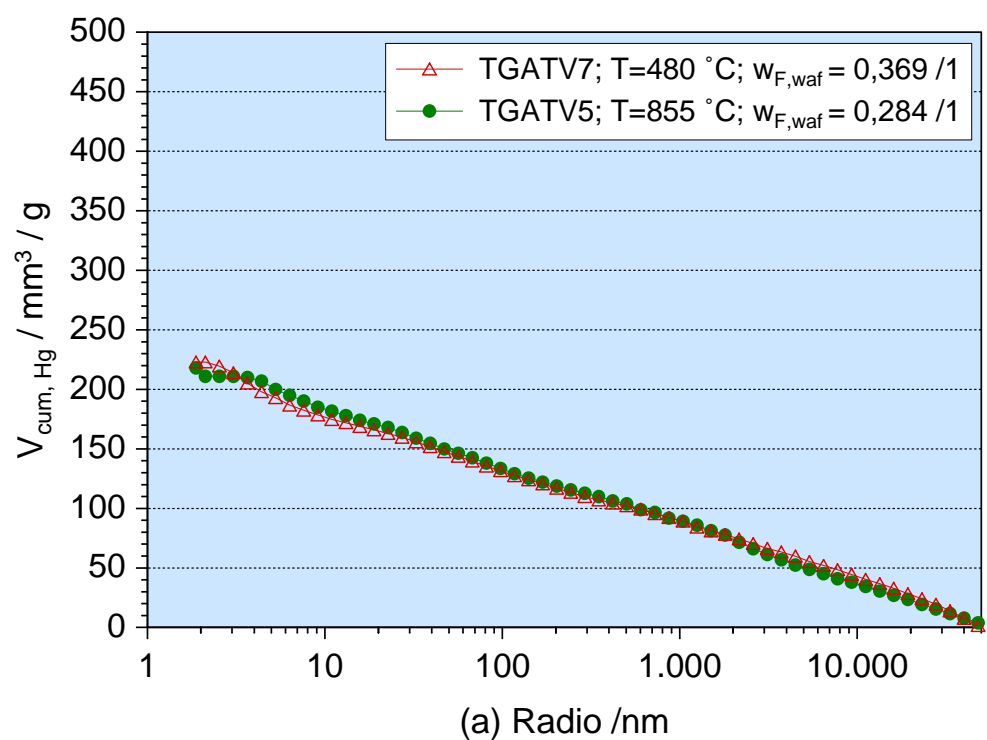




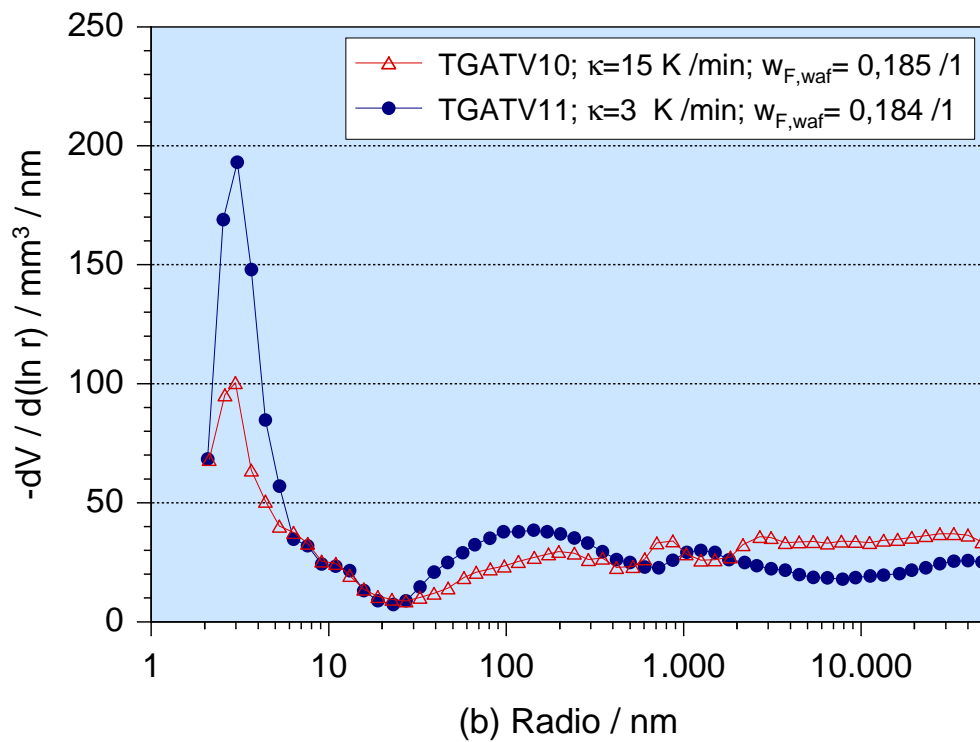
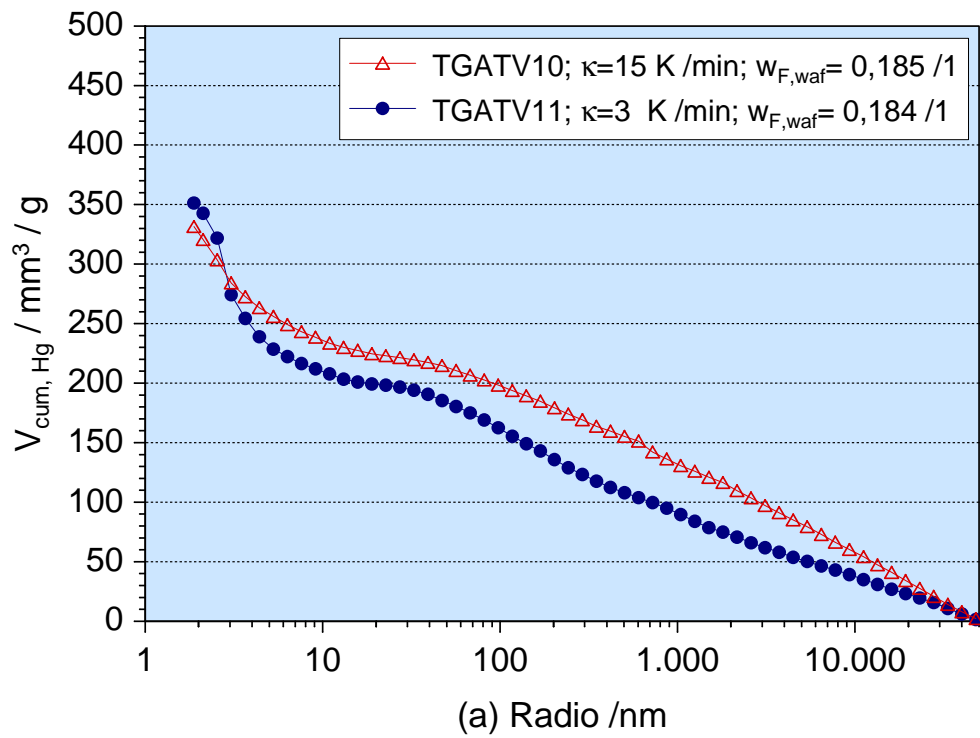
**Figura 5-7:** (a) Volumen acumulado de poros y (b) distribuciones de radios de poros de los carbones activados producidos con diferentes concentraciones de vapor de agua en la atmósfera de reacción.



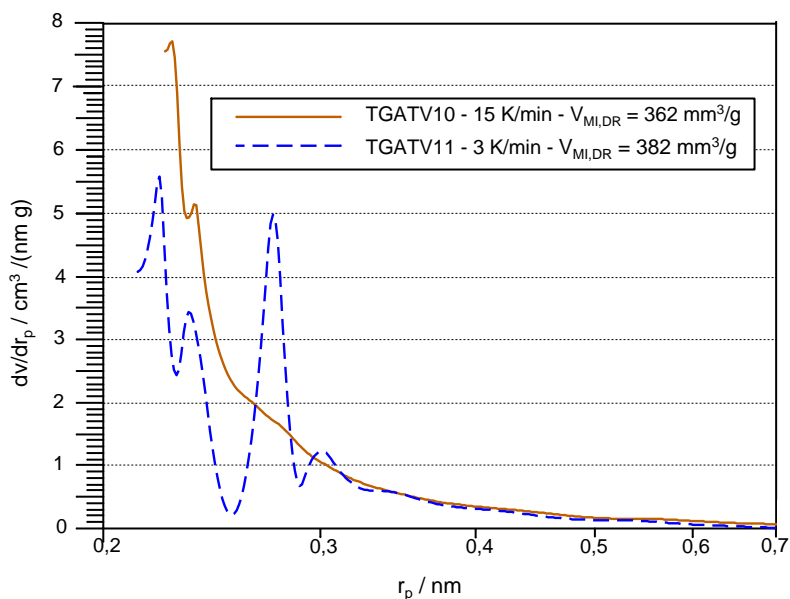
**Figura 5-8:** (a) Volumen acumulado de poros y (b) distribución del radio de poros para los carbonizados producidos mediante diferentes temperaturas.



**Figura 5-9:** (a) Volumen acumulado de poros y (b) distribución del radio de poros para los carbonizados producidos hasta diferentes temperaturas finales (sin considerar tiempos de residencia).



**Figura 5-10:** (a) Volumen acumulado de poros y (b) distribución del radio de poros para los carbonizados producidos mediante diferentes tasas de calentamiento del sólido.



**Figura 5-11:** Distribución de microporos para las muestras TGATV10 y TGATV11 producidas con variación en la tasa de calentamiento.

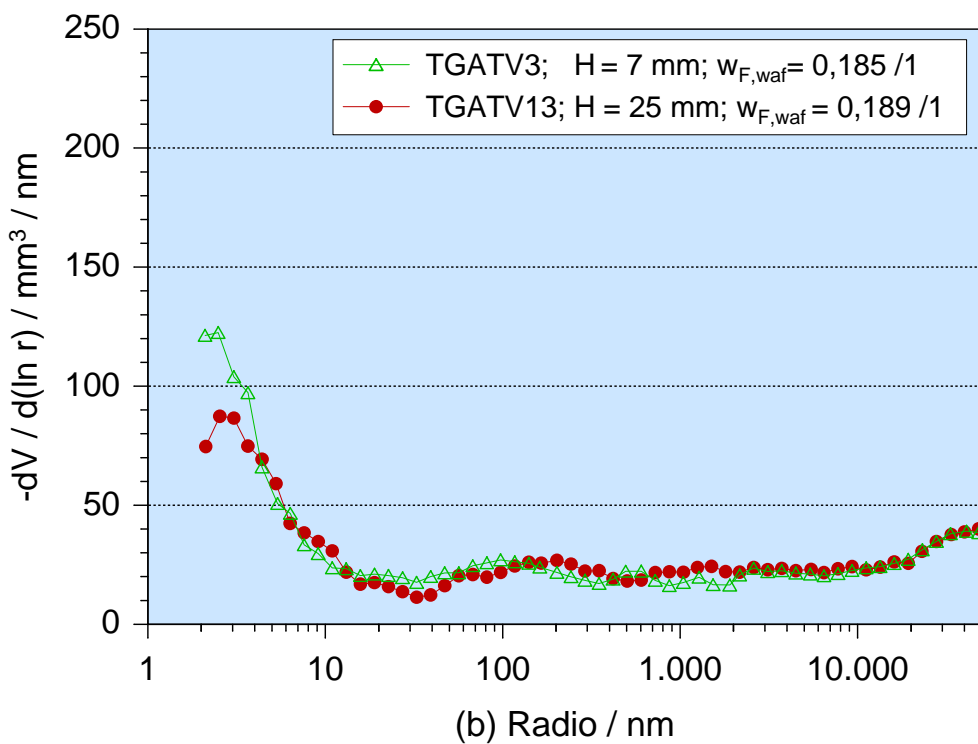
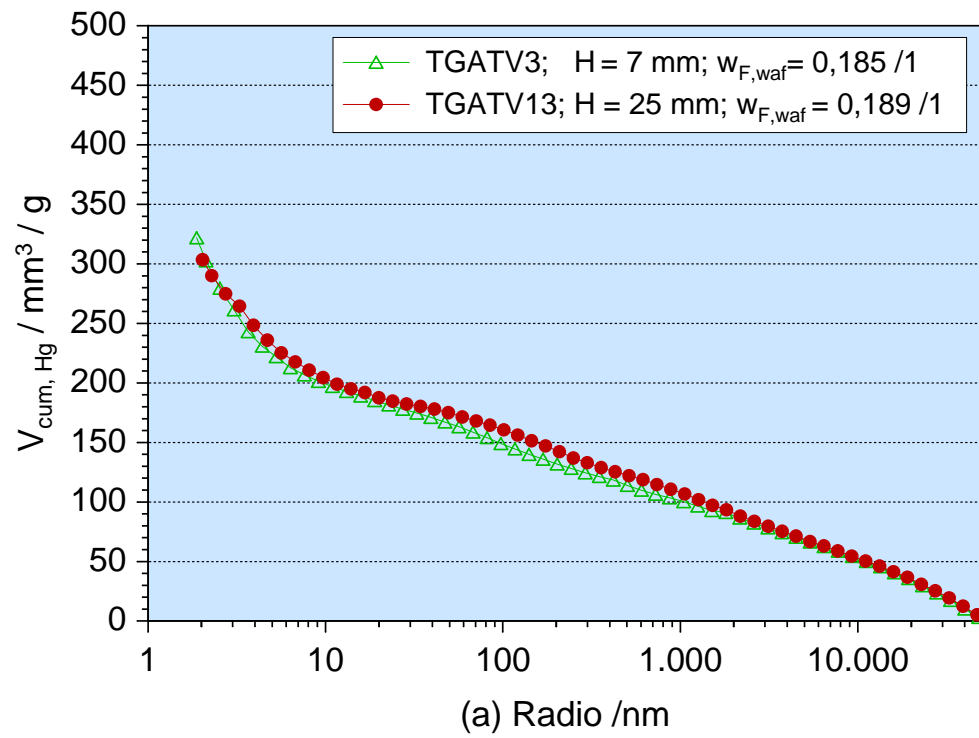
### 5.3.6. Influencia de la altura del lecho de reacción

Para grados de conversión similares no cambia el desarrollo de la porosidad para una variación de la altura del lecho de los sólidos de 7 a 25 mm (experimentos TGATV3 y TGATV13; **Figura 5-12**). Es apreciable la diferencia en los tiempos de reacción para alcanzar grados de conversión similares, el cual es del doble (30 y 60 min, respectivamente) para el lecho más alto. Este resultado indica la presencia elevada de efectos de difusión fuera de la estructura porosa en el lecho de material sólido.

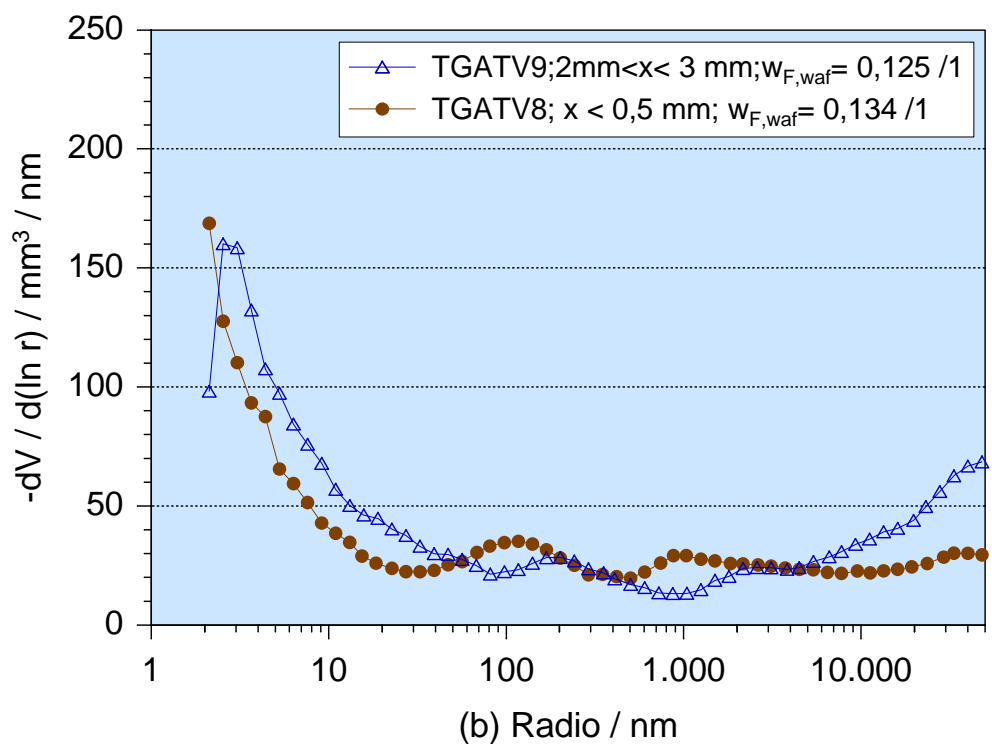
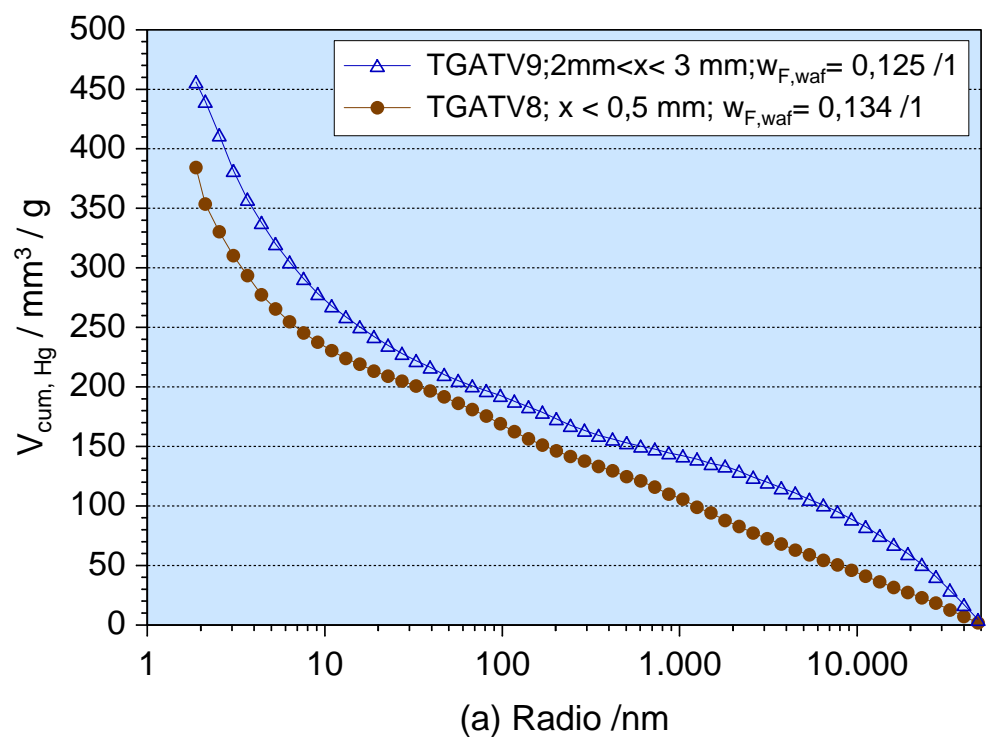
### 5.3.7. Influencia del tamaño de granos:

En el intervalo de los macroporos se detecta un mayor volumen acumulado de poros para la muestra con mayor tamaño de granos (experimentos TGATV8 y TGATV9; **Figura 5-13**) y un desarrollo mayor del área superficial BET (y de esta manera de la microporosidad) para la muestra con el menor tamaño de granos (1251 y 1186 m<sup>2</sup>/g para grados de conversión de 0,866 y 0,875). Estos resultados indican la presencia de efectos de difusión en el interior de las partículas que ocasionan una reacción localizada en la superficie externa.

En el siguiente capítulo se calculan los parámetros cinéticos formales de reacción según el modelo de poros aleatorios presentado en la **Sección 2.5** y el plan experimental desarrollado en el **Capítulo 4** (ver **Tabla 4-1**).



**Figura 5-12:** (a) Volumen acumulado de poros y (b) distribuciones de radios de poros de los carbones activados producidos con diferentes alturas del lecho de sólidos en el crisol de reacción.



**Figura 5-13:** (a) Volumen acumulado de poros y (b) distribuciones de radios de poros de los carbones activados producidos con diferentes tamaños de grano de las partículas de cuesco de palma.

.



.

## 6 Cálculo de los parámetros cinéticos de reacción

Para la determinación de los parámetros cinéticos a partir de la aplicación del modelo aleatorio de poros descrito en la **Sección 2.5** se deben conocer los valores iniciales para el área superficial específica ( $A_0$ ), la longitud media equivalente de poros ( $L_0$ ) y la densidad verdadera ( $\rho_{w,0}$ ). El área superficial específica y la densidad verdadera se determinan directamente a partir de los resultados obtenidos de las pruebas de intrusión de mercurio realizados a los carbonizados utilizados en las pruebas de gasificación. La longitud equivalente de los poros ( $L_0$ ) se determina a partir del radio de poros promedio ( $r_{p,0}$ ), obtenido de las mismas pruebas experimentales, asumiendo poros con forma cilíndrica.

Los resultados de estas mediciones así como los valores calculados para  $L_0$  y  $\psi$  según la **Ecuación 2-9** se muestran en la **Tabla 6-1**.

La energía de activación aparente  $E_A$ , el factor preexponencial  $k_0$  y el orden de reacción  $n$  de la **Ecuación 2-13** se determinan a partir de los experimentos realizados en el equipo de termogravimetría (ver **Tabla 4-1**). Para ello se estima el flujo inicial de reacción  $\mathcal{R}_0$  a través de la pendiente inicial de la variación de la masa durante la gasificación a temperatura constante. El orden de reacción se calcula a partir de los experimentos con variación de la concentración del vapor de agua a temperatura constante. Bajo la consideración del valor constante en este caso ( $k(T)\rho_w$ ) y  $\frac{A}{A_0} = 1$  lo que indica que se obtiene a partir de la **Ecuación 2-5**:

$$\ln \mathcal{R}_0 = \ln (k(T)\rho_w) + n \ln c_{H_2O} \quad (6-1)$$

El orden de reacción  $n$  se determina de la pendiente de la regresión lineal de los valores de  $\ln \mathcal{R}_0$  en función de  $\ln c_{H_2O}$ . La energía de activación aparente  $E_A$  y el coeficiente de la velocidad de reacción  $k(T)$  se determinan de manera análoga de los experimentos con variación de la temperatura para una concentración constante del vapor de agua.

**Tabla 6-1:** Parámetros de la estructura porosa para carbonizados de cuesco de palma producidos en el equipo de termogravimetría.

| Área superficial /m <sup>2</sup> /g |    | Volumen /mm <sup>3</sup> /g |     | Densidad /kg/m <sup>3</sup> |       | Parámetros                            |                      |
|-------------------------------------|----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------|
| A <sub>BET</sub>                    | <5 | V <sub>Mt,DR</sub>          | ≈0  | ρ <sub>w,0</sub>            | 2000  | r <sub>p,0</sub> / nm/kg              | 19                   |
| A <sub>Hg</sub>                     | 22 | V <sub>T,Hg</sub>           | 222 | ρ <sub>s,0</sub>            | 1397  | L <sub>0</sub> / nm/kg                | 2,0·10 <sup>20</sup> |
| A <sub>0</sub>                      | 22 | V <sub>0</sub>              | 222 | ε <sub>0</sub> /1           | 0,301 | ψ/1 = $\frac{4\pi L_0}{A_0^2 \rho_w}$ | 2,6                  |

En este caso el factor  $\rho_w c_{\text{H}_2\text{O}}^n$  es constante. Así se obtiene:

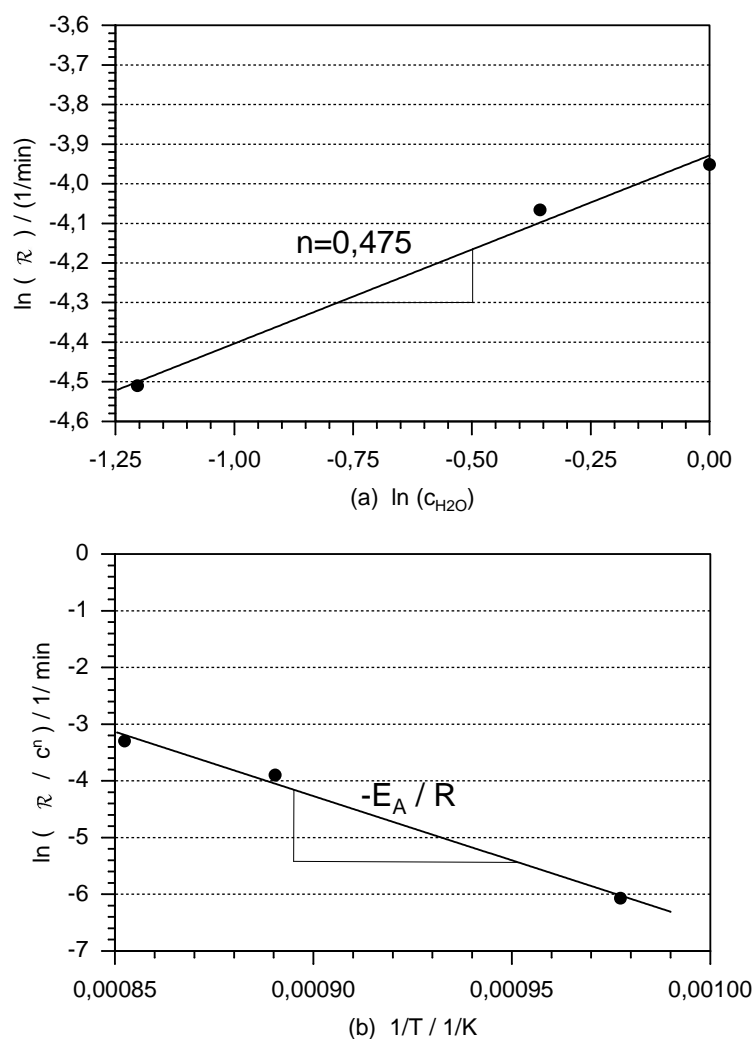
$$\ln \mathcal{R}_0 = \ln (k_0 c_{\text{H}_2\text{O}}^n \rho_w) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (6-2)$$

A partir de esta correlación se estiman los valores de la energía de activación aparente  $E_A$  y el factor preexponencial  $k_0$ . La determinación de estos parámetros se ilustra en la **Figura 6-1** y los valores determinados se resumen en la **Tabla 6-2**. En la **Figura 6-2** se comparan los valores medidos experimentalmente y los simulados a través de la Ec. 2-13 para la variación de la masa del carbonizado para los experimentos realizados con variación de la temperatura y la concentración de vapor de agua. La **Figura 6-3** presenta la variación de la masa junto con los flujos másicos de reacción para los experimentos realizados a 850 y 900 °C.

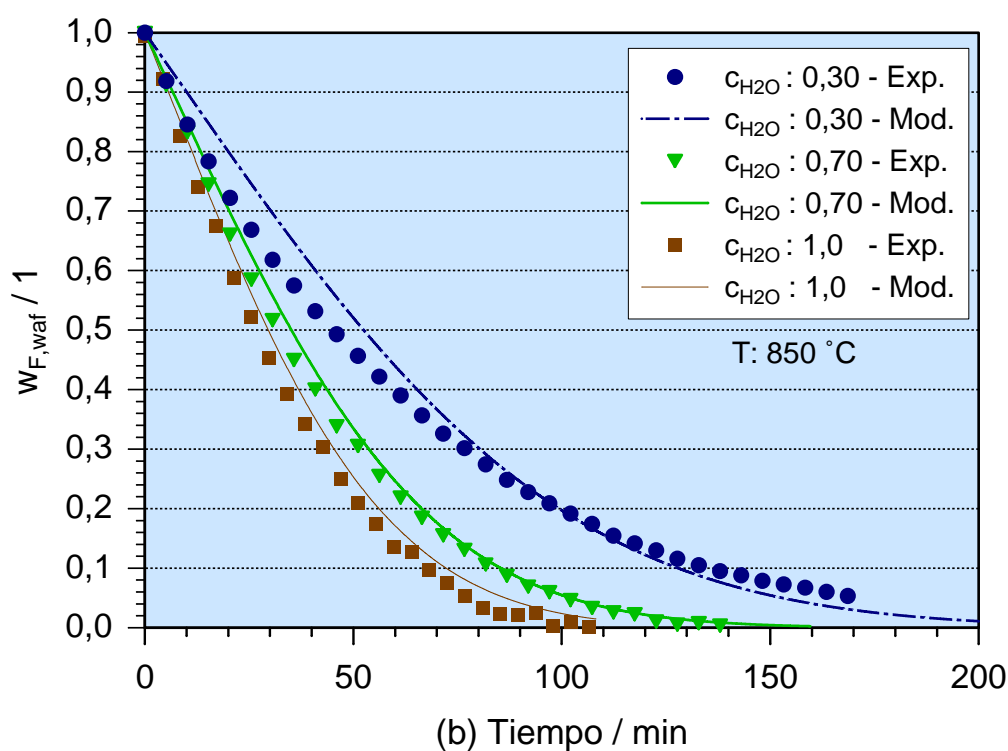
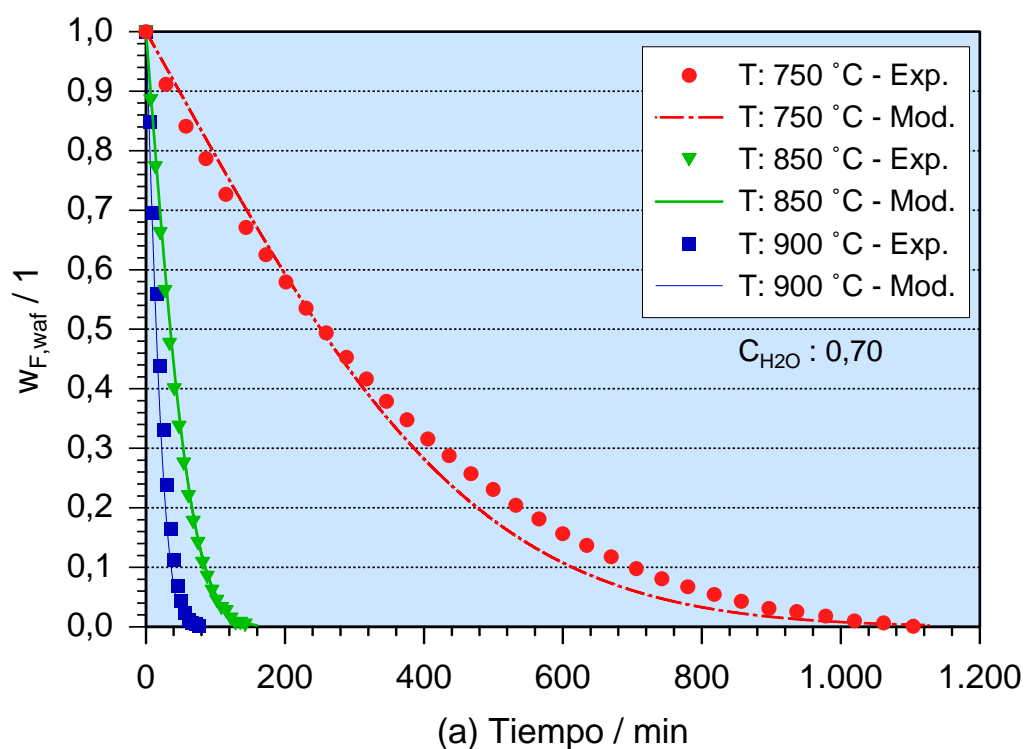
**Tabla 6-2:** Parámetros formales cinéticos de reacción para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma en una atmósfera de vapor de agua.

| n/1   | $E_A$ /kJ/mol | $k_0$ /1/min     |
|-------|---------------|------------------|
| 0,475 | 188           | $1,0 \cdot 10^7$ |

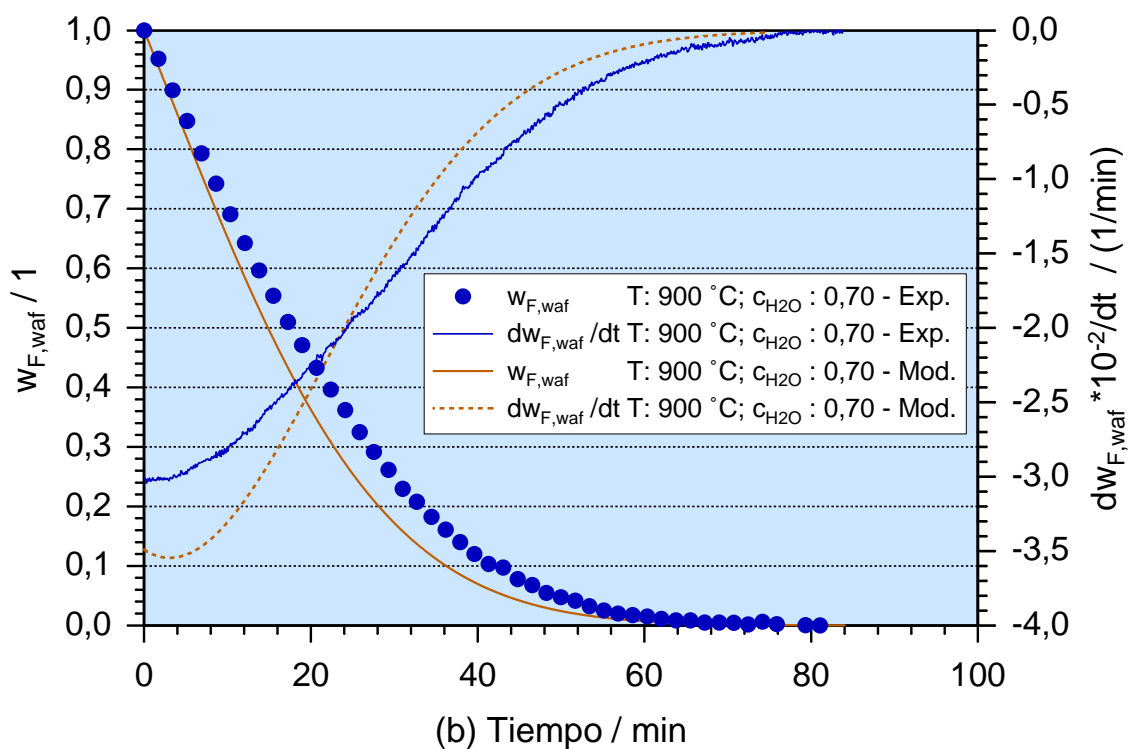
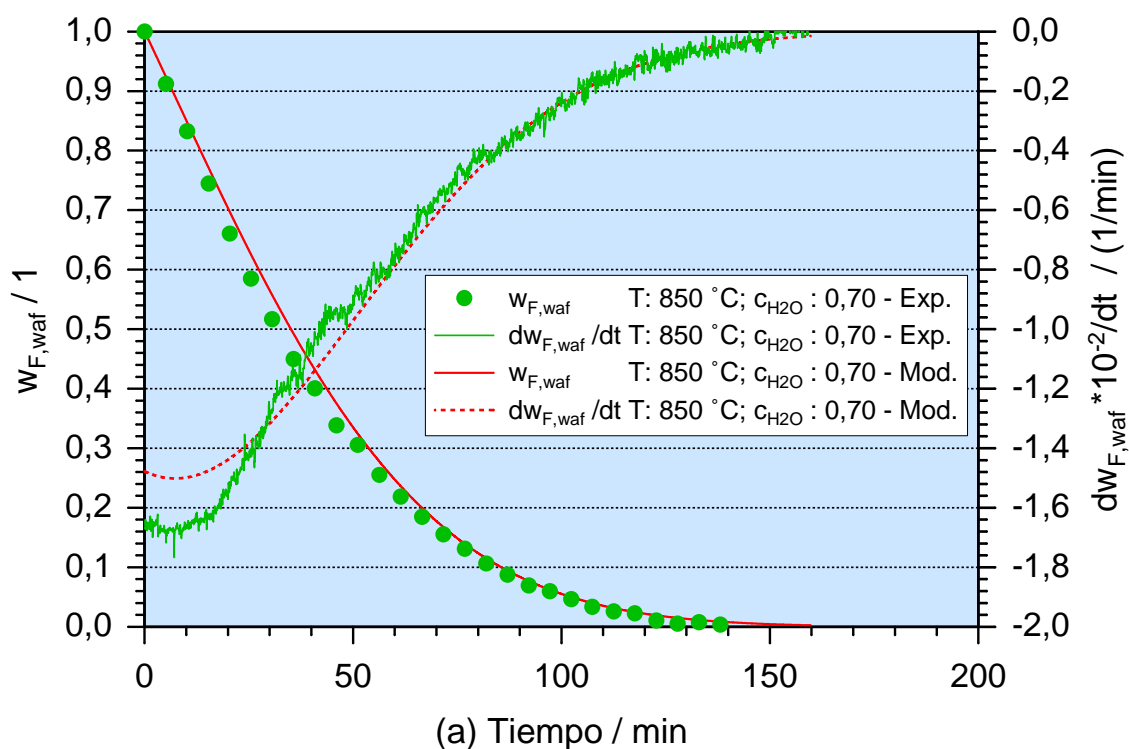
Las curvas calculadas con una concentración constante de vapor de agua en la atmósfera de reacción ( $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,70$ ) arrojan variaciones mayores para la masa en función del incremento de la temperatura en relación a los valores medidos experimentalmente, como se muestra en las **Figuras 6-2 (a)** y **Figuras 6-3**. Para condiciones de procesamiento isotérmicas (850 °C) se obtienen a través de las curvas calculadas para la variación de la masa valores menores para menores concentraciones de vapor de agua en la atmósfera de reacción (**Figura 6-2 (a)**). Estos efectos se pueden explicar a través de las suposiciones iniciales que se hacen en el modelo sobre un proceso que toma lugar bajo las condiciones cinéticas de reacción controladas por las reacciones químicas. De esta manera se generan efectos a través de las condiciones reales de difusión del vapor de agua en el interior de las partículas, donde se encuentra el área superficial disponible para la reacción. Para temperaturas mayores toman lugar las reacciones de gasificación de manera preferente en el área superficial externa de la partícula. Así se impide el desarrollo normal del área superficial interna del sólido. De la misma manera, este efecto influye en la determinación del orden de reacción y en la correspondiente estimación de las curvas de variación de la masa del sólido que reacciona (ver **Figura 6-2 (b)**). Estas condiciones implican que se estime a partir de estos experimentos una energía de activación aparente menor en comparación con las condiciones de reacción dominadas plenamente por la reacción química.



**Figura 6-1:** Estimación de los parámetros cinéticos formales de reacción para la gasificación de carbonizados de cuesco de palma en la termobalanza para el flujo inicial de reacción  $\mathcal{R}_0$ : (a) Variación de la concentración de vapor de agua  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  (0,30; 0,70 y 1,0) para temperatura constante (850 °C); (b) Variación de la temperatura (750 °C, 850 °C y 900 °C) para una concentración de vapor de agua constante ( $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,70$ ). Los valores determinados se muestran en la **Tabla 6-2**.



**Figura 6-2:** Variación de la masa durante de la gasificación de carbonizados de cuesco de palma (pirólisis previa a 900 °C en reactor de lecho fijo; tamaño de grano <0,5 mm): (a)gasificación con concentración constante de vapor de agua  $x_{H_2O}=0,70$ ; (b)gasificación a temperatura constante 850 °C. Exp: Valores experimentales. Mod: Valores calculados.



**Figura 6-3:** Variación de la masa durante de la gasificación de carbonizados de cuesco de palma (pirólisis previa a  $900\text{ °C}$  en reactor de lecho fijo; tamaño de grano  $<0,5\text{ mm}$ ). Flujos másicos de reacción: (a)  $850\text{ °C}$ , (b)  $900\text{ °C}$ . Exp: Valores experimentales. Mod: Valores calculados.

---

.



.

## 7 Perspectivas

El cuesco de palma es un residuo abundante de la producción agroindustrial mundial para el cual se buscan en la actualidad aplicaciones tecnológicas ambientalmente limpias. Una de estas aplicaciones es la producción de carbones activados a partir de cuesco de palma, la cual se ha estudiado en el presente trabajo.

En la **Tabla 7-1** se presenta un estimativo de la producción mundial de carbonizados y carbones activados a partir de cuesco de palma, que indica que se tiene un alto potencial para cubrir la demanda de carbones activados a nivel mundial.

**Tabla 7-1:** Estimativo de la cantidad de cuesco y producción de carbonizado y carbón activado para el 2009 (calculada de acuerdo a la información publicada en [56] y los resultados de este estudio).

| Región    | Cuesco / kt | Carbonizado / kt | Carbón Activado / kt |
|-----------|-------------|------------------|----------------------|
| Indonesia | 5380        | 1344             | 806                  |
| Malasia   | 4630        | 1156             | 694                  |
| Tailandia | 340         | 84               | 50                   |
| Nigeria   | 210         | 53               | 32                   |
| Colombia  | 200         | 49               | 29                   |
| Otros     | 780         | 194              | 116                  |
| Total     | 11520       | 2880             | 1728                 |

La abundancia de la materia prima es un requisito básico para la producción de carbón activado, condición que cumple de manera sobresaliente el cuesco de palma. Adicionalmente, este residuo agrícola se genera de manera concentrada en las plantas extractoras.

Considerando que el mercado colombiano es reducido (aprox. 1000 t/año) para el potencial de carbón activado que se puede producir a partir de cuesco de palma en el país, se requiere adelantar estudios de mercado que permitan identificar posibles y nuevos cam-

pos de aplicación para estos carbones, de tal manera que se pueda incentivar su demanda.

En este sentido, se requiere adelantar estudios comparativos de las características de los carbones activados empleados en el país con las características que se pueden obtener en los carbones activados producidos a partir del cuesco de palma. Los resultados de este trabajo son un elemento importante para adelantar esos estudios comparativos.

Se requiere adelantar estudios de evaluación de los carbones activados a partir de cuesco de palma en aplicaciones masivas de separación y limpieza de flujos líquidos y gaseosos. Para ello se presenta interesante desde el punto de vista ambiental, el uso de estos carbones activados en la limpieza de los gases de combustión emitidos en las centrales térmicas de generación de energía eléctrica. En este sentido, su uso para la limpieza de óxidos de nitrógeno puede ofrecer un campo de aplicación importante que merece evaluarse técnicamente.

Otra aplicación que es importante evaluar es el uso de estos carbones activados en labores de tratamiento de aguas, ya que esta aplicación constituye un mercado intensivo (en las cantidades usadas) y en crecimiento a nivel mundial.

Adicionalmente se requiere adelantar estudios que permitan evaluar el potencial uso de los carbonizados y carbones activados a partir de cuesco de palma en aplicaciones como catalizadores en procesos químicos. Una aplicación que puede ser prometedora es su uso en procesos de limpieza de los gases generados a través del procesamiento termoquímico de biomasa (como procesos de pirólisis y gasificación).

Considerando que varias aplicaciones requieren el uso de carbones activados en polvo, es importante evaluar las características de dureza y abrasión de esos carbones activados producidos a partir de cuesco de palma.

Es necesario escalar el proceso de producción de carbón activado a partir de cuesco de palma al nivel de reactores piloto de laboratorio. Para ello deben considerarse las opciones ofrecidas por los hornos rotatorios y los reactores verticales, según los requerimientos y posibilidades de producción ofrecidos por la activación directa en una única etapa de procesamiento. Estos trabajos permitirán adelantar una evaluación técnica y económica del proceso de activación en una etapa de calentamiento, que al nivel del equipo de termogravimetría empleado en el presente trabajo y su procesamiento a nivel de gramos, ha mostrado ser viable técnicamente.

El desarrollo del proceso de activación a altas temperaturas disminuye considerablemente los tiempos de reacción necesarios para alcanzar grados de conversión determinados. Al mismo tiempo, estas condiciones de procesamiento promueven las reacciones superficiales que pueden conducir a un aumento porcentual de la fracción de macroporos en los carbones activados producidos, como lo indican los resultados de este estudio. En este sentido, es importante adelantar estudios adicionales que permitan evaluar los efectos que ese aumento de macroporosidad pueda ejercer o no en aplicaciones específicas, de tal manera que el proceso pueda realizarse bajo las mejores condiciones de eficiencia energética y económica.

Las condiciones técnicas del proceso para la producción de carbones activados a partir de hueso de palma se han determinado adecuadamente. El enfoque de los trabajos posteriores en este campo deben por ello centrarse en la evaluación técnica y económica del proceso a mayores escalas de producción, con un énfasis especial en el tipo de aplicaciones que se busca cubrir.

.

## 8 Conclusiones

Los resultados de este trabajo confirman que es posible la producción de carbón activado a partir de cuesco de palma (endocarpio del fruto de palma de aceite) mediante la activación física (o con gases) a través de un proceso con una única etapa de calentamiento (activación directa).

La activación de materiales carbonosos a través de gases de reacción como el vapor de agua incluye dos etapas principales, que son el proceso de carbonización (degradación térmica o pirólisis) y el proceso de gasificación parcial del carbonizado producido. Se ha mostrado mediante este estudio que durante el proceso de carbonización no se presenta un desarrollo de la microporosidad de los carbonizados, aún si este proceso se lleva a cabo en una atmósfera de reacción que contenga vapor de agua. El desarrollo de la carbonización de la biomasa bajo estas condiciones puede influir en las reacciones secundarias de la fase volátil generada, pero no afecta la formación del carbonizado ni su estructura porosa.

Las condiciones de procesamiento durante la carbonización, especialmente la tasa de calentamiento de la biomasa, determinan la fracción de carbonizado que se obtiene del proceso y las características de su estructura macro y mesoporosa. De esta manera, las tasas de calentamiento bajas ( $< 100$  K/min) promueven la formación de carbonizado y generan fracciones del orden del 25 al 30 % en relación a la unidad de masa original de cuesco de palma en base seca y libre de cenizas.

Las reacciones heterogéneas de gasificación entre el vapor de agua y el carbonizado de cuesco de palma comienzan a ser apreciables a partir de temperaturas cercanas a  $550$  °C. El desarrollo de la microporosidad en los carbonizados se inicia simultáneamente con estas reacciones de gasificación. Estos resultados indican que, bajo las condiciones de procesamiento en el presente estudio, el desarrollo de la microporosidad en los carbonizados solamente se inicia cuando han finalizado completamente las reacciones de degradación térmica (pirólisis o carbonización) de la biomasa. A partir de este momento y hasta alcanzar la temperatura final del proceso, las reacciones de gasificación del carbonizado generan la formación de microporosidad y área superficial. Este desarrollo de la estructura porosa durante el calentamiento queda determinado indirectamente por la tasa de calentamiento.

to del proceso, ya que para tasas de calentamiento menores, los tiempos disponibles de reacción para el carbonizado son mayores y viceversa (por ejemplo, entre 500 y 850 °C, para una tasa de calentamiento de 3 K/min, se dispone de 100 min de reacción y para una tasa de calentamiento de 100 K/min se dispone solamente de 3 min).

Al alcanzar la temperatura constante de gasificación el carbonizado continua reaccionando con el vapor de agua presente en la atmósfera de reacción. El aumento del grado de activación (conversión de la masa del carbonizado) ocasiona el desarrollo adicional y continuo del volumen de los microporos y, así, del área superficial BET ( $A_{\text{BET}}$ ). Se presenta una correlación casi lineal entre el grado de activación y el desarrollo del área superficial BET del sólido.

El desarrollo anterior permite identificar un intervalo óptimo para la producción de carbones activados a través del factor de generación de área superficial  $\alpha_{\text{BET}}$ , que es el producto del valor de la masa de carbón activado por su correspondiente área superficial BET. Para el carbón activado a partir de cuesco de palma (bajo las condiciones de procesamiento del presente trabajo) este intervalo óptimo se ubica entre el 30 y el 40 % de conversión del carbonizado. Esto significa que por unidad de masa de cuesco de palma se obtiene entre el 25 y el 30 % de carbonizado y cuando este carbonizado ha reaccionado (o se ha gasificado) entre el 30 y el 40 %, se obtienen las mejores relaciones de rendimiento para la masa y el área superficial de carbones activados. Así, entre el 15 y el 21 % de la masa inicial de cuesco de palma (en base libre de agua y cenizas) se convierte en carbón activado con las mejores condiciones de rendimiento. En este intervalo los valores del área superficial BET desarrollada se encuentran entre 800 y 900 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, para aplicaciones que requieran valores mayores del área superficial por unidad de masa del carbón activado, es posible continuar con el proceso de activación hasta valores cercanos al 90 % de conversión de la masa inicial de cuesco de palma y áreas superficiales BET del orden de 1500 m<sup>2</sup>/g.

Hasta los grados de activación estudiados en el presente trabajo, la estructura macro y mesoporosa de los carbones activados permanece invariable en función del grado de activación. Por otra parte, la microporosidad se desarrolla continuamente aumentando su volumen y posteriormente el valor medio del radio de poros. De esta manera se genera inicialmente un pico de microporosidad en un valor del orden de 0,23 nm y posteriormente se genera un segundo pico en un valor cercano a 0,25 nm.

En este trabajo no se identifican efectos apreciables de la concentración del vapor de

agua en el desarrollo de la porosidad de los carbones activados, pero sí en el tiempo de reacción necesario para alcanzar un grado de activación determinado (por ejemplo, para gasificación a 850 °C, para alcanzar un grado de activación de 50 % se requieren cerca de 30 minutos cuando la concentración de vapor de agua es de 100 vol. % y cerca de 50 minutos cuando la concentración de vapor de agua es de 10 vol. %).

De manera similar, el tamaño de grano de la materia prima y la altura de la cama en el lecho de reacción no ejercen efectos apreciables en el desarrollo de la porosidad pero sí en los tiempos de procesamiento.

La variación de la temperatura de gasificación permite identificar que para temperaturas mayores a 850 °C se presentan efectos debidos a fenómenos de transporte de masa y calor que generan un desarrollo mayor de la macroporosidad (por el desarrollo preferente de las reacciones en la superficie de las partículas). El desarrollo de la porosidad para temperaturas de gasificación menores a 850 °C ocurre de manera similar al desarrollo a esta temperatura. En este caso se incrementan los tiempos de reacción necesarios para alcanzar grados de activación determinados (por ejemplo, para gasificación con una concentración de vapor de agua del 70 vol. %, para alcanzar un grado de activación de 50 % se requieren 245 minutos para una temperatura 750 °C y 17 min para una temperatura de 900 °C).

Los resultados del presente estudio permiten concluir que es posible la producción óptima de carbones activados con áreas BET del orden de 800 m<sup>2</sup>/g a partir de cuesco de palma a través de su activación directa (en una sola etapa) con las siguientes características del proceso:

- Tamaño de grano original del cuesco de palma.
- Concentraciones del vapor de agua en la atmósfera de reacción superiores al 50 %.
- Grados de activación del carbonizado entre el 30 y 40 % de su masa, que equivalen a fracciones finales de carbones activados entre el 21 y el 15 % de la unidad de masa inicial de cuesco de palma, respectivamente.
- Temperaturas de gasificación del orden de 850 °C.
- Uso de reactores que permitan buenas condiciones de contacto entre el vapor de agua y la materia prima, donde las alturas del lecho de sólidos sean bajas ( $H < 25$  mm).



.

# Bibliografía

- [1] ALCANIZ MONGE, J. ; CAZORLA-AMORÓS, J. ; LINARES-SOLANO, A.: Effect of the activating gas on tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres. En: *Carbon* 32 (1994), p. 1277–1283
- [2] ALCANIZ MONGE, J. ; CAZORLA-AMORÓS, J. ; LINARES-SOLANO, A.: Production of activated carbons: use of CO<sub>2</sub> vs H<sub>2</sub>O as activating agent. A reply to a letter from P.L. Walker, Jr. En: *Carbon* 35 (1997), p. 1665–1668
- [3] BANSAL, R.P. ; DONNET, J.B. ; SOTECKLI, F.: *Active Carbon*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1988
- [4] BEHRINGER, T. ; KLOSE, W. ; REUFER, F. ; STUELPNAGEL, R. ; STUKE, V.: Investigation for a cheap Estimation of the Net Calorific Values of Different Biomasses. En: *7th EC Conf. on Biomass for Energy and Environment, Agriculture and Industry*. (1992)
- [5] BHATIA, S.K. ; PERLMUTTER, D.D.: A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Model. En: *AIChE J.* 26 (1980), p. 379–386
- [6] BHATIA, S.K. ; PERLMUTTER, D.D.: A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: II. Diffusion and Transport Effects. En: *AIChE J.* 27 (1981), p. 247–254
- [7] BOIE, W.: *Vom Brennstoff zum Rauchgas*. Leipzig : Teubner, 1957
- [8] BRANDOSZ, T. (Ed.): *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Kidlington, Oxford : Elsevier, 2006
- [9] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. En: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), p. 309–319
- [10] CEFIC: Testmethoden für Aktivkohlen / European Council of Chemical Manufacturers Federation. 1986. 46 p.
- [11] DAI, X. ; ANTAL, M.J.: Synthesis of a High-Yield Activated Carbon by Air Gasification of Macadamia Nut Shell Charcoal. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), p. 3386–3395

- [12] DAUD, W.M.A.W. ; ALI, W.S.W. ; SULAIMAN, M.Z.: The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. En: *Carbon* 38 (2000), p. 1925–1932
- [13] FRANKE, G.: *Nutzpflanzen der Tropen und Subtropen*. Stuttgart : UTB, 1994
- [14] FREUNDLICH, H.: Über die Adsorption in Lösungen. En: *Z. Phys. Chem.* 57 (1907), p. 385 – 470
- [15] GARRIDO, J. ; LINARES-SOLANO, A. ; MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M. ; MOLINA-SABIO, M. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; TORREGROSA, R.: Use of N<sub>2</sub> vs CO<sub>2</sub> in the Characterization of Activated Carbons. En: *Langmuir*. 3 (1987), p. 76–81
- [16] GERGOVA, K. ; ESER, S.: Effects of Activation Methods on the Pore Structure of Activated Carbons from Apricot Stones. En: *Carbon* 34 (1996), p. 879–888
- [17] GERGOVA, K. ; GALUSHKO, A. ; PETROV, N. ; MINKOVA, V.: Investigation of the Porous Structure of Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Agricultural By-Products in a Stream of Water Vapor. En: *Carbon* 30 (1992), p. 721–727
- [18] GERGOVA, K. ; PETROV, N. ; ESER, S.: Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbons Produced from Agricultural By-Products by Steam Pyrolysis. En: *Carbon* 32 (1994), p. 693–702
- [19] GÓMEZ, A. ; RINCÓN, S. ; KLOSE, W.: *Pirólisis de biomasa: cuesco de palma*. Kassel, Alemania : Kassel University Press, 2008
- [20] GONZÁLEZ, J.C. ; GONZÁLEZ, M. ; MOLINA-SABIO, F. ; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.: Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. En: *Carbon* 33 (1995), p. 1175–1188
- [21] GONZÁLEZ, M.T. ; MOLINA-SABIO, M. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.: Steam Activation of Olive Stone Chars, Development of Porosity. En: *Carbon* 32 (1994), p. 1407–1413
- [22] GONZÁLEZ, M.T. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; GARCÍA, A.N. ; MANCILLA, A.: CO<sub>2</sub> activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. En: *Carbon* 35 (1997), p. 159–165
- [23] GREGG, S.J. ; SING, K.S.W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London : Academic Press, 1982

- 
- [24] GUO, J. ; LUA, A.C.: Effect of Heating Temperature on the Properties of Chars and Activated Carbons Prepared from Oil Palm Stones. 60 (2000), p. 417–425
- [25] GUO, J. ; LUA, A.C.: Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO<sub>2</sub> activation for removal of gaseous pollutants. En: *Materials Letters* 55 (2002), p. 334–339
- [26] HARTLEY, C.W.S.: *The Oil Palm*. London : Longman, 1977
- [27] HAYWARD, D. O. ; TRAPNELL, M. W.: *Chemisorption*. Butterworths, 1964
- [28] HENNING, K.-D. ; DEGEL, J.: *Aktivkohlen Herstellungsverfahren und Produkteigenschaften*. Essen (Alemania) : CarboTech Aktivkohlen GmbH, 1991
- [29] HESCHEL, W. ; KLOSE, E.: On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. En: *Fuel* 74 (1995), p. 1786–1791
- [30] HULBURT, H.M. ; KATZ, S.: Some problems in particle tecnology. A statistical mechanical formulation. En: *Chem. Eng. Sci.* 19 (1964), p. 555–574
- [31] IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book*. North Carolina (USA) : Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, 2009
- [32] JÜNTGEN, H.: *Physikalisch-chemische und verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorptionsverfahren / Bergbau-Forschung*. 1999. 19 p.
- [33] JÜNTGEN, H. ; VAN HEEK, K.H.: *Kohlevergasung. Grundlagen und technische Anwendung*. München : Verlag Karl Thieming, 1981
- [34] KLOSE, W. ; WÖLKI, M.: On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. En: *Fuel* 84 (2005), p. 885–892
- [35] LAINE, N.R. ; VASTOLA, F.J. ; WALKER, P.L.: The Importance of Active Surface Area in the Carbon-Oxygen Reaction. En: *Journal of Phys. Chem.* 67 (1963), p. 2030–2034
- [36] LANGMUIR, I.: The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. En: *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918), p. 1361–1403
- [37] LILIEDAHL, T. ; SJÖSTRÖM, K.: Modelling of char-gas reaction kinetics. En: *Fuel* 76 (1997), p. 29–37

- 
- [38] LIZIO, A. ; JIANG, H. ; RADOVIC, L.: On the Kinetics of Carbon (Char) Gasification: Reconciling Models with Experiments. En: *Chem. Eng. Sci.* 28 (1990), p. 7–9
- [39] LUA, A.C. ; GUO, J.: Activated Carbons Prepared from Extracted-Oil Palm Fibers for Nitric Oxide Reduction. En: *Energy & Fuels* 12 (1998), p. 1089–1094
- [40] LUA, A.C. ; GUO, J.: Preparation and Characterization of Chars from Oil Palm Waste. En: *Carbon* 36 (1998), p. 1663–1670
- [41] LUA, A.C. ; GUO, J.: Microporous Oil-Palm-Shell Activated Carbon Prepared by Physical Activation for Gas-Phase Adsorption. En: *Langmuir*. 17 (2001), p. 7112–7117
- [42] MARSH, H. ; HEINTZ ; RODRIGUEZ-REINOSO, F.: *Introduction to Carbon Technologies*. Alicante : Universidad de Alicante, 1997
- [43] MARSH, H. ; RODRIGUEZ-REINOSO, F.: *Activated Carbon*. London y otras : Elsevier, 2006
- [44] MORENO-CASTILLA, C. ; CARRASCO-MARÍN, F. ; LÓPEZ-RAMÓN, M. V. ; ALVAREZ-MERINO, M.: Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. 39 (2001), p. 1415 – 1420
- [45] PETERSEN, E. E.: Reaction of Porous Solids. En: *AIChE J.* 3 (1957), p. 443–448
- [46] RINCÓN, J.M. ; LEÓN, A.P. ; CASTRO, J. ; ARGUELLO, O.: Evaluación del Cuesco de Palma Africana y del Carbón del Cerrejón para Producir Carbón Activado. En: *Revista Colombiana de Química* 18 (1989), p. 67–79
- [47] RINCÓN, S.: *Adsorption und Reduktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle*. Kassel, Universität Kassel, Tesis de Doctorado, 2005
- [48] RINCÓN, S. ; GÓMEZ, A. ; KLOSE, W.: Thermogravimetric analysis during gasification of residual biomass. En: *Proceedings of the 18th European Biomass Conference*. Lion, Mayo 2 - 6 2010, p. 1 – 4
- [49] RINCÓN, S.L.: Herstellung von Aktivkohle aus Biogenen Reststoffen zum Einsatz in der Rauchgasreinigung / Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel. 2000. 33 p.
- [50] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; MOLINA-SABIO, M.: Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: An Overview. En: *Carbon* 30 (1992), p. 1111–1118

- [51] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. ; MOLINA-SABIO, M. ; GONZÁLEZ, M.T.: The Use of Steam and CO<sub>2</sub> as Activating Agents in the Preparation of Activated Carbons. En: *Carbon* 33 (1995), p. 15–23
- [52] SING, K.S.W. ; EVERETT, D.H. ; HAUL, R.A.W. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R.A. ; ROUQUÉROL, J. ; SIEMIENIEWSKA, T.: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. En: *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985), p. 603–619
- [53] DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO NACIONAL DE ESTADÍSTICA - DANE: *Resultado General de Importaciones 1996 - 2002*. Bogotá : DANE, 2002
- [54] FEDERACION NACIONAL DE CULTIVADORES DE PALMA DE ACEITE - FEDEPALMA: *Anuario Estadístico*. 2008
- [55] FREEDONIA GROUP: *World Activated Carbon to 2012 - Demand and Sales Forecast, Market Share, Market Size, Market Leaders*. 2008
- [56] UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA: *Oilseeds: World Markets and Trade*. 2010
- [57] WALKER, P.L.Jr.: Production of activated carbons: use of CO<sub>2</sub> versus H<sub>2</sub>O as activating agent. En: *Carbon* 34 (1996), p. 1297–1299
- [58] WIEST, W.: *Zur Pyrolyse von Biomasse im Drehrohrreaktor*. Kassel : Universität Gesamthochschule Kassel, Tesis de Doctorado, 1998
- [59] WOELI, M.: *Über die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Biomassepyrolysat mit Kohlendioxid und Wasserdampf*. Kassel, Universität Kassel, Tesis de Doctorado, 2004

**Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de  
Procesos - BIOT**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Universidad Nacional de Colombia**  
**Bogotá - Colombia**  
**Tel: +57-1-3165320. Fax: +57-1-3165333**  
**biot@unal.edu.co**