

DE LA INTERPRETACION DEL VALOR DE AREA SUPERFICIAL DE MUESTRAS GASIFICADAS A BAJA TEMPERATURA USANDO COMO ADSORBATOS N_2 Y CO_2

Anundo Polanía León (q.e.p.d)

Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Santafé de Bogotá, Colombia.

Keywords: Gasification, coal, charcoal, surface area, mesopores, micropores.

RESUMEN

Se determinó el área superficial de muestras gasificadas (a 321°C con aire), de coque de petróleo fluidizado y de carbonizado de un carbón bituminoso, por adsorción de N_2 a -196°C y CO_2 a 25°C. Se experimentó una lenta adsorción de CO_2 . La adsorción de N_2 fue más rápida y apreciablemente menor. Estas diferencias se atribuyeron a la presencia de supermicroporos en donde la difusión del N_2 es casi nula a -196°C. En consecuencia y de acuerdo con algunos autores, se propone la utilización de las dos técnicas de adsorción de CO_2 y N_2 cuando se estudia el efecto de la gasificación sobre la textura micro y mesoporosa. De los resultados de adsorción de CO_2 y del análisis de C, H, N se concluyó que en las primeras etapas de gasificación parece haber la apertura de microporos cuyas paredes quedarían protegidas por complejos oxigenados estables (a 321°C), producto de la reacción del sólido con el oxígeno.

ABSTRACT

The surface area of gasified samples from a fluidized petroleum coke and a bituminous coal char was determined by adsorption of N_2 at -196°C and CO_2 at 25°C. The gasification was made with air at -321°C. The CO_2 adsorption was always slow meanwhile the N_2 adsorption was faster and notoriously smaller. These differences was attributed to the presence of supermicroporous in which the N_2 -diffusion is almost null at -196°C. Therefore and by agreement with some authors, it is proposed the utilization of both of the adsorption techniques, the CO_2 adsorption and the N_2 one, when the gasification effect over the micro and mesoporous is studied. From the CO_2 adsorption results and C,H,N analysis it is concluded that in the first stages of gasification, it seems to exist microporous opening. Their walls could be protected by stable oxygen complex (to 321°C) which are product of reaction between the solid and oxygen.

INTRODUCCION

La gasificación de carbonizados es comúnmente interpretada como una reacción heterogénea gas-sólido cuya velocidad de reacción amerita gran atención para el

diseño de reactores de gasificación (1). Son varios los esfuerzos que se han realizado para explicar el comportamiento de la velocidad de gasificación de carbones o carbonizados a lo largo de la reacción (perfiles de reactividad) con base en las variaciones ocurridas en la textura porosa del carbonizado. El área superficial total (AST) es uno de los conceptos de textura más ampliamente utilizados en ese sentido (2, 3, 4, 5, 6, 7). En cuanto a la relación AST-reactividad, se encuentra comúnmente publicado el uso indistinto o conjugado de los gases N_2 y CO_2 como adsorbatos, con conclusiones importantes que comprometen la relación perfil de reactividad y cambios de textura (2, 4, 5, 6, 7, 8, 9) y que han trascendido de manera importante en los estudios de gasificación. Tales resultados no podrían ser comparados con otros, o sus conclusiones ser utilizadas universalmente si se tiene en cuenta que los valores de AST publicados son bien diferentes entre sí: bajos cuando se miden con N_2 y generalmente mucho más altos cuando se miden con CO_2 (7, 9).

En los años sesenta se hizo una serie de trabajos (10, 11, 12) en los que se demostró que en carbones y carbonizados que poseen estructuras microporosas muy finas (supermicroporos), la difusión de gases en esos poros es lenta o nula, especialmente en el caso del N_2 a $-196^\circ C$. Esto es debido a que en el sistema de poros finos de carbones o carbonizados es inaccesible (o al menos muy lentamente) al N_2 ($-196^\circ C$) debido a que el ingreso de este gas a ese sistema ocurre por difusión activada, en cuyo caso el coeficiente de difusión muestra una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura (12, 13, 14). Así varios autores (10, 11, 15) propusieron que el área superficial medida por adsorción de N_2 es el área de macroporos y poros de transición, mientras que la adsorción de CO_2 a $25^\circ C$ mide esencialmente el área superficial de microporos.

A pesar de que últimamente algunos autores diferencian el uso de CO_2 y N_2 para evaluar el área de carbones o carbonizados (9, 16, 17) o para referirse el área de microporos y el área externa (18, 19) y se insiste en sugerir el uso de N_2 para conceptualizar sobre la distribución de mesoporos (20), parece no existir aún plena claridad o conciencia en el uso diferenciador de estos gases: recientemente se publicaron resultados (21) de desarrollo de porosidad durante la combustión de carbones y coques, usando como gas adsorbato, el N_2 a $-196^\circ C$. En el presente trabajo se compara el desarrollo de área y de textura medidas con N_2 y con CO_2 de dos carbonizados, a medida que se gasifican a diferentes grados de conversión, con el ánimo de destacar las diferencias obtenidas con las dos técnicas, cuando se estudian los perfiles de reactividad.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizan para este trabajo un carbón bituminoso (PSCO-1098) y un coque de petróleo fluidizado (FP-coke). El carbón (250 mesh) fue carbonizado a $500^\circ C$ (2 horas) bajo flujo de N_2 (99.99%). El rendimiento en sólido fue 73.5% de la muestra

como se recibió (materia volátil, 33.7%). Se determinó el contenido de C, H, N (analizador LECO, CHN-600), cenizas y O+S (por diferencia) de las muestras gasificadas y no gasificadas.

La gasificación de las muestras (80 mesh) se llevó a cabo a 321°C con flujo de aire permanente (100 mL/min) en un horno horizontal (BLUE M) que permitió controlar la temperatura dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$. La muestra fue colocada en una celda de cuarzo rectangular en tal cantidad que se evitara un espesor de muestra mayor a 2 o 4 mm. La celda se colocó en el centro del horno mencionado dentro de un tubo de cerámica en donde fluía el aire. Sobre la celda se encontraba un termopar que monitoreaba continuamente la temperatura. El grado de conversión por gasificación (X_c) se calculó utilizando la ecuación 1 (3):

$$X_c = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_{cen}} \quad (1)$$

Donde m_o es el peso inicial del carbonizado seco, m_t es el peso después de un tiempo t medido, m_{cen} es el contenido mineral en la masa inicial, m_o . Se prepararon cinco gasificados, en el rango de 10 a 80% de conversión. Las áreas de superficie de los sólidos fueron determinadas a partir de medidas de adsorción gaseosa con un equipo de tipo volumétrico totalmente automatizado (CARLO ERBA SORPTOMATIC). Se utilizaron como adsorbatos, el N_2 y el CO_2 ambos de alta pureza (99.99%). Para el cálculo del área superficial (AS) y volumen de microporos se utilizaron las técnicas de BET (cuando se utilizó el N_2) y de Dubinin-Radushkevich (cuando se usó el CO_2), que son de amplio conocimiento y uso (2, 22). La energía característica de adsorción (E_o) y el ancho medio de microporos (X) fueron calculados a partir de las siguientes ecuaciones:

$$E = 0.01915/B \quad (2)$$

$$X = \frac{K}{E_o} \quad (3)$$

Donde B es un parámetro que caracteriza al adsorbente y que hace parte de la ecuación D-R. Es obtenido de la pendiente de la fracción recta que da la expresión logarítmica de D-R. K es una constante que toma dos valores según la magnitud de E_o (23):

$$K[\text{nm.Kj/mol}] = \begin{array}{lll} 12.5 & \text{si} & E_o = 22-23 \text{ Kj/mol} \\ 8.5 & \text{si} & E_o = 23-24 \text{ Kj/mol} \end{array}$$

RESULTADOS

Las tablas 1 y 2 muestran el contenido de C, H, N cenizas y O+S (calculado por diferencia) de las muestras gasificadas y no gasificadas; cada valor es el promedio de cuatro determinaciones. Se destacan, el alto contenido de C que posee el coque de petróleo fluidizado frente al carbonizado de PSCO 1098 y el alto contenido de cenizas de este último. También se destaca el efecto de la gasificación ejecutada, que se refleja directamente en el contenido decreciente de C, H de las muestras gasificadas y la gran cantidad de oxígeno que gana cada una.

Las medidas de adsorción de CO₂ se caracterizaron por la lentitud en el proceso de difusión gaseosa en el sistema microporoso de los carbones trabajados: una vez inyectado un volumen de gas a la celda porta-muestra, la obtención del equilibrio (presión constante) fue bastante demorado exigiendo tiempos entre dos y cuatro horas (algunas veces un poco más) para llegar al equilibrio o a un gradiente de presión por intervalo de tiempo aceptable. Este fenómeno se destacó en los carbonizados sin gasificar. A medida que estos fueron gasificados, los tiempos se redujeron apreciablemente. Las medidas de adsorción de N₂, se caracterizaron por la mayor rapidez

Tabla 1. Análisis de C, H, N y Cenizas (cen) en el Coque de Petróleo y en sus Muestras Gasificadas.

Xc (W/W)100	C %	H %	N %	Cen %	O + S %
0.0	86.0	3.8	2.9	1.0	6.2
7.7	70.5	1.7	3.0	1.1	23.6
20.2	67.9	1.5	3.5	1.2	25.9
44.9	62.8	1.5	4.7	1.8	29.1
67.9	59.5	1.6	6.5	3.1	29.3
82.9	56.4	1.7	9.0	5.6	27.3

Tabla 2. Análisis de C, H, N y Cenizas (cen) en el Carbonizado PSOC 1098 y en sus Muestras Gasificadas.

Xc (W/W)100	C %	H %	N %	Cen %	O + S %
0.0	68.6	2.4	2.1	21.5	5.3
14.3	51.7	1.6	1.8	24.2	20.6
33.3	47.7	1.1	2.1	29.1	19.9
54.8	39.5	1.1	2.3	37.7	19.3
75.1	28.6	1.0	2.5	52.4	15.5
89.0	14.0	0.5	2.3	71.4	11.7

con que se llegó al equilibrio, 10 a 30 minutos, el cual para constancia, fue mantenido en algunos casos por tiempos más largos (2 ó 3 veces los requeridos para el equilibrio).

Las figuras 1 y 2 ilustran los cambios de área superficial que sufrieron los carbonizados a lo largo del proceso de gasificación. En primer lugar es destacable la gran diferencia existente entre los valores de área superficial, calculados con CO_2 (AS-CO_2) y los calculados con N_2 (AS-N_2): mientras que las áreas encontradas con CO_2 están entre 150 y 320 m^2/g , la máxima encontrada con N_2 fue 64 m^2/g . En segundo lugar las formas de las curvas de AS-CO_2 y AS-N_2 contra X_c son totalmente diferentes: las primeras muestran un máximo de área entre 10 y 25% de X_c .

DISCUSION

Estos resultados demuestran que un tipo de estructura se mide con CO_2 y otra más pequeña en extensión con N_2 . Este comportamiento se explicaría con lo propuesto por Walker y colaboradores (11, 15) y Anderson (10) quienes propusieron que el área superficial medida por adsorción de N_2 es el área de macroporos y poros de transición, mientras que con CO_2 se mide el área de microporos. Tales observaciones sugieren directamente que si se desea hacer el análisis del efecto de un proceso de gasificación en la superficie de un carbonizado, es necesario realizar estudios de adsorción de CO_2 y N_2 tales que revelen las características originadas por el gasificante. Por el contrario no es aconsejable hacer estudios de adsorción de N_2 a -196°C si se desea observar el desarrollo de microporos; esta técnica sería utilizable solamente para estudiar los cambios en la meso y macroporosidad de los carbonizados.

Admitiendo esto podemos entonces referirnos al fenómeno observado en las figuras 1 y 2. En las primeras etapas de la gasificación de las muestras se observa un importante desarrollo del sistema microporoso revelado en el incremento de su área superficial. Luego de un máximo valor de área de microporos, alcanzado entre 10 y 20% de conversión en las dos muestras, se presenta un decrecimiento de esta, más pronunciada en el caso de PSOC 1098. Este decrecimiento viene acompañado del desarrollo del área externa, lo cual es explicable si se tiene en cuenta que el sistema microporoso genera los sistemas meso y macroporoso cuando sobre él existe un efecto de gasificación (4.5).

En la tabla 3 se ilustran los resultados de la aplicación del método de D-R a los datos de adsorción de CO_2 para el cálculo de energía característica de adsorción (E_0), volumen de microporos (W_0) y el ancho o diámetro promedio de microporos D (el doble del citado en la ecuación (3)). Los valores y cambios de W_0 ($\text{mL de CO}_2/\text{g}$, a condiciones normales), están fielmente reflejados en aquellos de AS-CO_2 como quiera que esta fue calculada a partir de V_m , el volumen de gas requerido para formar una monocapa adsorbida y que se asumió que $V_m = W_0$. Las muestras no gasificadas

($X_c = 0\%$) presentan valores de D claramente más altos que el resto, lo que se refleja en los valores igualmente más bajos de E_o (22).

Muy al contrario del concepto generalizado que se tiene del efecto de la gasificación en la apertura y el ensanchamiento de poros dada la remoción de átomos de carbono (14), las muestras gasificadas en este trabajo, presentan valores de ancho promedio de poros dentro de un rango estrecho de valores. Parecería como si el efecto del gasificante fuese únicamente penetrar en el carbonizado sin que hubiese ensanchamiento de los microporos generados, es decir no hubiese reacción entre el gasificante y los átomos de carbono descubiertos (destapados) por el efecto de la reacción de gasificación de un gas con una superficie porosa (24). Sin embargo nuestros resultados podrían explicarse, si se tiene en cuenta que en la reacción sólido-gas, se forma inicialmente un intermediario o un complejo de superficie que puede ser estable o no a la temperatura de trabajo (25); esto implica que la liberación de productos estaría condicionada a la estabilidad de dicho complejo. Estos intermediarios, oxigenados en nuestro caso, servirían de barrera de protección de átomos de carbono a la continua acción del gas reactante. En tal caso el oxígeno (el reactante) sólo atacaría o reaccionaría con aquellos carbonos libres o que no han formado complejos oxigenados. El notable crecimiento en el contenido de oxígeno que se registra en las tablas 1 y 2 ilustran tal caso. Si esta hipótesis es cierta entonces existen vías o microporos cuyas paredes están conformadas por complejos oxigenados estables a la temperatura de trabajo. La actividad generada por la gasificación en la

Tabla 3. Valores de Energía Característica de Adsorción (E_o), Diámetro o Ancho Promedio de Microporos (D) y Volumen de Microporos (W_o).

X_c %	E_o Kj/mol	D Å	W_o mL CO_2
Coque de Petróleo			
0.0	17.3	14.7	41.1
7.7	24.8	6.8	53.9
20.2	23.7	7.2	56.8
44.9	25.7	6.6	46.2
67.9	24.7	6.9	49.3
82.9	25.1	6.7	53.9
PSOC 1098			
0.0	21.3	11.7	47.3
14.3	23.4	7.2	56.2
33.3	22.2	7.6	52.5
54.8	24.0	7.1	41.7
75.1	25.1	6.8	25.7
89.0	23.0	7.4	17.9

mesoporosidad se visualiza en las curvas AS-N₂ vs X_c de las figuras 1 y 2. En el coque de petróleo existe un continuo incremento del área de mesoporos a lo largo del proceso de gasificación. En el PSOC 1098 se presenta un comportamiento algo similar, aún cuando después de 60% de conversión el AS-N₂ disminuye lentamente, quizás por la conversión de los mesoporos o macroporos que se caracterizan por tener menor área.

Figura 1
Cambios de área superficial (AS) de coque de petróleo a lo largo del proceso de gasificación con aire a 321°C. Las áreas fueron medidas a partir de isotermas de adsorción de CO₂ (D-R) y N₂ (BET) determinadas para cada muestra gasificada

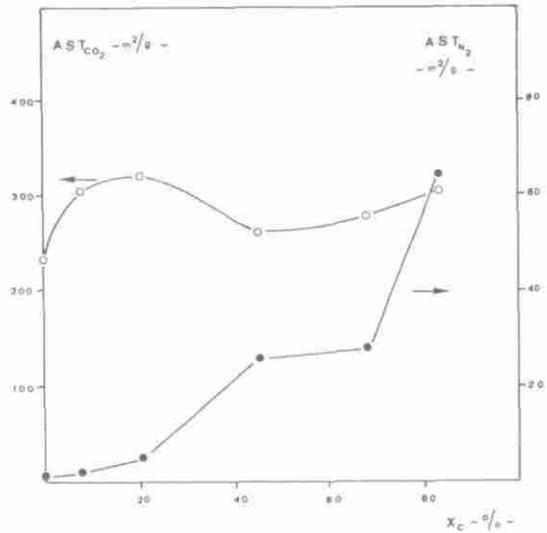
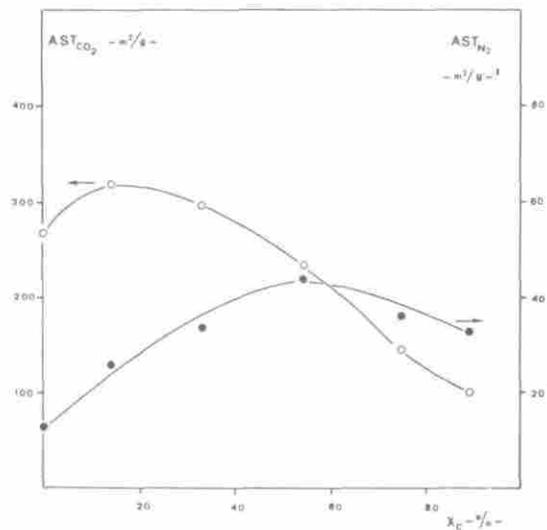


Figura 2
Cambios de área superficial (AS) de carbonizado PSOC 1098 a lo largo del proceso de gasificación con aire a 321°C.



CONCLUSIONES

- Para tomar una apreciación completa de los cambios de textura de un material carbonizado (sistemas micro y mesoporoso), cuando es sometido a gasificación, se debe recurrir a la exploración de los resultados de adsorción de CO_2 y de N_2 , en función del grado de conversión por gasificación X_c .

- La gasificación de las muestras genera una importante microporosidad. Sin embargo su crecimiento es entorpecido (a la temperatura de trabajo 321°C), por la estabilidad que tienen algunos complejos oxigenados formados durante el proceso, a esta temperatura. Estos hacen que la difusión gaseosa se efectúe lentamente y que la disponibilidad de átomos de carbono disminuya. Este efecto bien podría llamarse "EFECTO DE BARRERA DE PROTECCION".

- La lenta apertura de microporos, ocasionada por la liberación de los complejos menos estables, provoca un aumento discreto de la mesoporosidad de los carbonizados que se gasifican.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al "Programa de Ciencia de Combustibles" de la Universidad del Estado de Pensilvania (E.U.A) por permitir la realización de este trabajo en sus laboratorios; al Dr. L. R. RADOVIC de esa universidad por su dedicación y dirección, y al Programa BID-ICFES, y la Universidad Nacional de Colombia, por la pasantía otorgada.

BIBLIOGRAFIA

1. Radovic, L. R.; A. A. Lizzio, *Proceedings 4th Annual Pittsburgh Coal Conference*, 1987, p. 440.
2. Laine, N. R.; Vastola, F. J.; Walker, P. L. Jr.; *J. Phys. Chem.* 1963, **67**, 2030.
3. Cypres, R.; Planchon, D.; Braekman - Danheux, C., *Fuel*, 1985, **64**, 1375.
4. Francois, M.; Grillet, Y.; Rebaudieres, P.; Guérin, H., *Memoire-Soc. Chim*, 5o. serie, 1964.
5. Grillet, Y.; Rebaudieres, P.; Guérin, H., *Bull. Soc. Chem. France*, 1967, **1**, 2423
6. Adschiri, T.; Furusawa, T., *Fuel*, 1986, **65**, 927.
7. Linares, S. A.; Mahajan, O. P.; Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 1979, **58**, 327
8. Tyler, R. J., *Fuel*, 1986, **65**, 235.

9. Khan, M. R., *Fuel*, 1987, 66, 1626.
10. Anderson, R. B.; Hall, W. K.; Leckey, J. A.; Stein, K. C., *J. Phys. Chem.* 1956, 60, 1548.
11. Walker, P. L. Jr.; Geller, I., *Nature*, (London), 1956, 178, 1001.
12. Nandi, S. P.; Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 1964, 43, 385.
13. Rodriguez-Reinoso, F.; en "*Carbon and Coal Gasification*"; J. L. Figueiredo y J. A. Moulijn, Editores; Martinus Nijhoff Pub., Dordrecht - Boston, 1986; p. 615.
14. Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 1980, 59, 809.
15. Gan, H.; Nandi, S. P.; Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 1972, 51, 272.
16. Haga, T.; Nishiyama, Y., *Fuel*, 1988, 67, 743.
17. Van Heck, K. H.; Mulhen, H. J., *Fuel*, 1985, 64, 1405.
18. Hurt, R. H.; Dudek, D. R.; Longwell, J. P.; Sarofin, A. F., *Carbon*, 1988, 26, 433.
19. De Koranyi, A., *Carbon*, 1989, 27, 55.
20. Bartholomew, C. H.; White, W. E.; Thornock, D.; Wells, W. F., *Am. Chem. Soc.*, 1988, 33, 24.
21. Adams, K. E.; Glasson, D. R.; Jayaweera, S. A. A., *Carbon*, 1989, 27, 95.
22. Dubinin, M. M., en "*Characterization of porous solids*" S. J. Gregg, K. S. W. Sing & H. F. Stoeckli, Editores; London: Society of Chemical Industry, 1979, pp. 1 - 12.
23. Stoeckli, H. F.; Houriet, J. Ph.; Perret, A.; Hubert, U., en "*Characterization of porous solids*"; S. J. Gregg, K. S. W. Sing & H. F. Stoeckli, Editores; London: Society of Chemical Industry, 1979, pp. 31-39.
24. Walker, P. L. Jr.; Rusinko, F. Jr.; Austin, L. G., en "*Advances in Catalysis*"; D. D. Eley, P. W. Selwood, P. B. Weisz, Editores; Vol. XI, Academic Press, N. Y., 1959, p.133.