

EVALUACION DE LA REACTIVIDAD HACIA LA GASIFICACION DEL CARBON DEL CERREJON

José M. Rincón, Hernán Camacho*, Anundo Polanía (q.e.p.d)

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

* Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.

Keywords: Coal, gasification, reactivity.

RESUMEN

Se midió la reactividad al CO_2 de un carbonizado proveniente del carbón del Cerrejón utilizando carbonato de potasio y humato de potasio como catalizadores. Se encuentra que la influencia del anión es mínima, indicando que la parte activa es el metal. El modelo cinético de orden cero cubre adecuadamente el comportamiento de las reacciones catalizadas.

ABSTRACT

Cerrejón char reactivity toward CO_2 was measured using potassium carbonate and potassium humate as catalyst. It is found that there is not influence of the anion and that the potassium is the active part. The catalytic reaction follows a kinetic model of zero order.

INTRODUCCION

Las reacciones de gasificación del carbón, son la base de procesos industriales, tales como: combustión, producción de gas de síntesis, gases combustibles y carbón activado. También son importantes para la comprensión de procesos metalúrgicos y la regeneración de catalizadores (1, 2).

En un proceso de gasificación ocurre inicialmente una pirólisis seguida de las reacciones de gasificación del carbonizado con aire o vapor de agua. La velocidad con que ocurren las reacciones de pirólisis es mayor que la de gasificación, por lo que, esta última es el paso determinante de la velocidad global del proceso. Como consecuencia de lo anterior, la cinética de gasificación del carbonizado es la que más influye en el tamaño del gasificador (3). Las principales reacciones de gasificación del carbón se pueden describir así:

1.	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$\Delta H = -74.8$	Kj/mol
2.	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta H = -393.5$	Kj/mol
3.	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H = 131.3$	Kj/mol
4.	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H = 172.5$	Kj/mol

Puesto que la reacción 4 no tiene limitaciones termodinámicas por encima de los 900°C, y que su velocidad es lenta y similar a la reacción 3, es ampliamente utilizada en estudios de reactividad de gasificación (4).

La reactividad (R_m) al CO_2 de una masa (M) de carbonizado con respecto al tiempo (t) depende en gran medida del tipo y rango del carbón y de las condiciones del tratamiento térmico que sufrió (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11). Al normalizar R_m con respecto al peso inicial del carbonizado (M_0) se tiene:

$$R_m = \frac{dM}{M_0 dt} \quad (\text{g/gh}) \quad (\text{I})$$

La reactividad específica (R_i) se puede expresar en términos de la conversión (X), de la siguiente manera (12):

$$R_i = \frac{1dX}{(1-X) dt} \quad (\text{II})$$

Para ajustar los datos experimentales se han propuesto varios modelos de cinética de gasificación, algunos de ellos bastante empíricos y con tantos grados de libertad que su significado físico es oscuro. Radovic (11) prefiere utilizar un modelo totalmente teórico derivado de la ley de acción de masas, que tiene la forma:

$$\frac{dX_c}{dt} = KCt(1-X_c)^n \quad (\text{III})$$

donde K es una constante de velocidad que depende únicamente de la temperatura y no del tipo de carbón ni de las características de pirólisis del carbonizado, Ct es la concentración total de sitios activos (ASA), $X_c = (m_0-m_t)/m_0$ y n el orden de la reacción.

Kwon y col. (14) y Sehmal y col. (15) utilizan, entre otros, el modelo de núcleo menguante y el modelo volumétrico en los mismos términos que los desarrolla Wen (16).

Durante los últimos años, el uso de catalizadores en la gasificación ha sido objeto de muchas investigaciones (17,18,19,20,21). Walker (22) afirma que el Ca es el catalizador inherente más importante para la gasificación en atmósfera oxidante (O_2 , H_2O y CO_2) en tanto que tiene un comportamiento deficiente en atmósfera reductora y que el Fe posee actividad inversa a la descrita para el Calcio. El potasio y sus sales presentan la mejor actividad y hasta el presente es el catalizador con mayor probabilidad de uso.

La reactividad de carbonizados obtenidos a partir de ácidos húmicos y de humatos de Ca, Fe, Mn y Na han sido estudiados por Tomkow y col. (23) y encontraron que hay un aumento importante de la velocidad de gasificación del ácido húmico cuando se impregna con potasio y calcio. Por esta razón, en este estudio se determina la velocidad de gasificación del carbón del Cerrejón al CO_2 y la factibilidad de utilizar humatos de potasio, obtenidos del mismo carbón, como catalizadores.

EXPERIMENTACION

Carbonización. El carbón fue molido y tamizado a malla 200 μm . Se carbonizó en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y tiempos de residencia de 1h a 900°C.

Producción de ácidos húmicos. Los ácidos húmicos se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito previamente (24). Se neutralizaron usando una solución de hidróxido de potasio. Los humatos de potasio así preparados se utilizaron como catalizador en el carbonizado mediante impregnación; igualmente, y para efectos comparativos, se utilizó el mismo procedimiento con carbonato de potasio.

Medida de la reactividad hacia la gasificación. La gasificación se llevó a cabo en un analizador Térmico Gravimétrico. Para evitar problemas difusionales se analizaron muestras carbonizadas de 2.0- 5.0 mg con un tamaño de partícula menor de 147 μm , impregnadas con carbonato de potasio y humato de potasio respectivamente. La temperatura de gasificación fue de: 1023, 1073, 1123 y 1173 K. El calentamiento hasta la temperatura final se realizó a una velocidad de 125 K/min utilizando CO_2 como agente gasificante a un flujo de 90 mL/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 muestra los datos analíticos del carbón utilizado; la figura 1, la conversión del carbonizado a diferentes temperaturas. El tiempo para la conversión del 50% ($T_{1/2}$) fue de 53.5, 113.7, 221.4, y 501.7 min para las temperaturas de 1173, 1123, 1073 y 1023 K respectivamente.

Tabla 1. Datos Analíticos del Carbón Cerrejón.

ANALISIS PROXIMO	% PESO	ANALISIS ELEMENTAL	% PESO
Cenizas	8.56	Carbono	70.85
Materia volátil	34.94	Hidrógeno	5.26
Carbono Fijo	51.98	Nitrógeno	1.38
Humedad Residual	4.52	Azufre	0.71

En la tabla 2, se observan los valores de energía de activación (E_a), para las diferentes conversiones, de los carbonizados con y sin catalizador. El descenso en la E_a a medida que aumenta la conversión, se debe probablemente al paso de la zona I, región controlada por la reacción química, a la zona II, región controlada por la difusión interna debido a la formación de una capa de cenizas alrededor de las partículas (4).

El efecto de la adición de diferentes proporciones de potasio como K_2CO_3 , sobre la velocidad de reacción R_m se puede observar en la figura 2. Es importante resaltar que entre mayor es la cantidad de potasio añadido, mayor es el efecto de aumento en la reacción. La máxima actividad del catalizador corresponde a conversiones de 0.2-0.7; a conversiones mayores de 0.8 la actividad del catalizador es prácticamente nula.

Los resultados obtenidos pueden interpretarse con la hipótesis de Wigmans (25) en el sentido de que la parte inicial de la curva se debe a la actividad de complejos débiles metal oxígeno y a complejos de intercalación. Mientras que al final se presentan complejos fuertes metal-oxígeno que presentan una baja actividad catalítica. La caída final de la velocidad se puede interpretar como una desactivación global del catalizador por evaporación y por descomposición de los complejos metal oxígeno, además de los efectos difusionales mencionados.

El comportamiento del humato es similar al del carbonato por lo que la discusión anterior acerca del mecanismo de acción del carbón es válida.

La tabla 2 muestra las energías de activación del carbonizado puro y del carbonizado impregnado con 6% de potasio como carbonato y como humato. Los resultados muestran que la energía de activación baja en cerca de un 40% para la gasificación catalizada como humato o carbonato.

Los datos anteriores indican que la energía de activación se mantiene prácticamente invariable cuando se usa una sal de potasio o se aumenta su cantidad. Dicho de otra manera, cuando la concentración del potasio aumenta, se incrementa el número de sitios activos y la energía de activación se mantiene prácticamente constante. El aumento de la cantidad de sitios activos es lo que eleva la velocidad de reacción.

Tabla 2. Energías de Activación del Carbonizado del Cerrejón y de los Carbonizados Impregnados con 6 % en K como Carbonato y Humato.

CONVERSIÓN	Ea, Kj/mol		
	1	2	3
0.1	129.5	78.0	80.7
0.2	128.9	77.7	80.7
0.3	127.0	77.3	79.3
0.4	125.9	76.1	79.1
0.5	124.2	73.5	78.2
0.6	116.0	72.6	76.7
0.7	115.1	79.5	103.8

Donde: 1, carbonizado sin impregnar;

2, carbonizado impregnado con carbonato de potasio

3, carbonizado impregnado con humato de potasio

Si se supone un orden de reacción cero con respecto a la fase sólida, la ecuación de velocidad se convierte en:

$$\frac{dX_c}{dt} = K \quad (IV)$$

cuya integración conduce a la expresión de una línea recta:

$$t = \text{cte} + \frac{1}{K} X_c \quad (V)$$

La figura 3 muestra el ajuste del modelo cinético de orden cero a los datos experimentales de las reacciones catalizadas al 6% de potasio. Los coeficientes de correlación son bastante buenos (26), 0.996 y 0.993 para carbonato de potasio (CCK6) y humato de potasio (CHK6) respectivamente y se puede asegurar que el modelo de orden cero cubre adecuadamente el comportamiento de las reacciones catalizadas al menos hasta 0.7 de conversión.

CONCLUSIONES

Del presente trabajo se concluye que el potasio es el catión activo en las reacciones de gasificación y que la influencia del anión es mínima. El modelo cinético de orden cero cubre adecuadamente el comportamiento de las reacciones catalizadas.

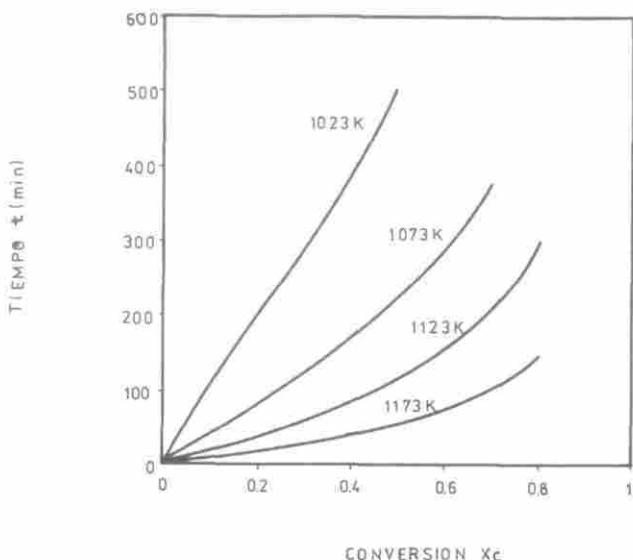


Figura 1.
Gasificación del Carbonizado Puro

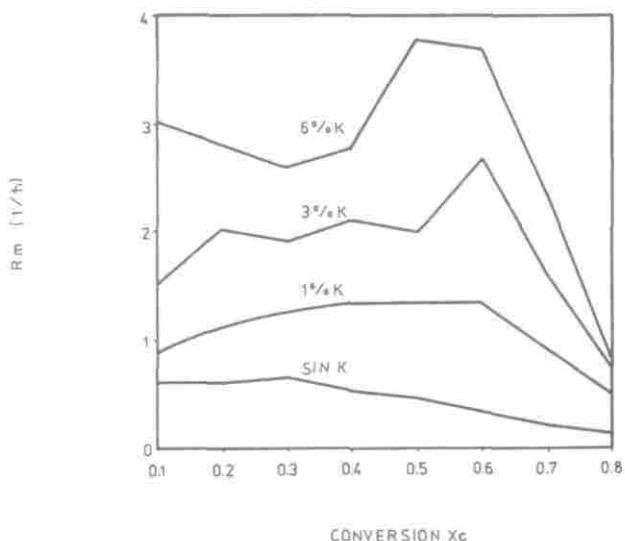


Figura 2.
Velocidades de Reacción con K como Carbonato (1173 K)

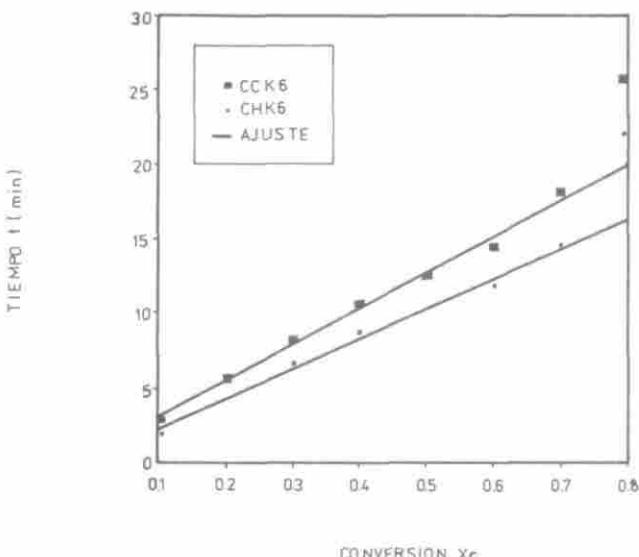


Figura 3.
Ajuste del Modelo Cinético con Orden Cero, 6% K (1173 K)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del programa ICFES-BID-U.N.

BIBLIOGRAFIA

1. Figueredo, J. L.; Moulijn, J. A. *Carbon and coal gasification*, Martinus Nijhoff Pub., Boston, 1986. pp. 269-287.
2. Van Heek, K. H.; Moulijn, J. A. *Carbon and coal gasification*, Martinus Nijhoff Pub., Boston, 1986. pp. 383-420.
3. Johnson, L. J. *Chemistry of coal utilization*, Second sup. vol., cap. 23, Ed. Elliot M. A., John Wiley & Sons, New York, 1981.
4. Walker, P. L.; Rusinko, F. Jr., Austin, L. G. *Advan. Catal.*, Vol. 11, Academic Press, New York, 1959.
5. Essenhain, R. H. *Chemistry of coal utilization*, Second Sup. Vol. Cap. 19, Ed. Elliot M. A., John Wiley & Sons, New York, 1981. pp. 1153-1372.
6. Haga, T.; Hishiyama, Y. *Fuel*, 1988, 67, 743.

7. Haga, T.; Hishiyama, Y. *Fuel*, 1988, **67**, 748.
8. Adams, K. E.; Glasson, D. R.; Jayaweera, S. A. *Carbon*, 1989, **27** (1), 95.
9. Laine, N. R.; Vastola, F. J.; Walker, P. L. Jr. *J. Phys. Chem.* 1963, **67**, 2030.
11. Lizzio, A. A.; Piotrowski, A.; Radovic, L. R. *Fuel*, 1988, **67**, 1691.
13. Radovic, L. R. *4th International Carbon Conference*, Baden-Baden, 1986.
14. Kwon, T. W.; Kim, S. D.; Fung D. P. C. *Fuel*, 1988, **67**, 531.
- 15 Schmal, M.; Monteiro, F. J. L.; Castilan, J. L. *Ind. Eng. Process Des. Dev.* 1982, **21** (2), 257.
16. Wen, C. Y. *Ind. Eng. Chem.* 1968, **60** (9), 34.
17. Moujlin, J. A.; Kapteijn, F. *Carbon and Coal Gasification*, Part III, Martinus Nijhoff Pub., Boston, 1986. pp. 181 - 195.
18. Kapteijn, F.; Moujlin, J. A. *Carbon and Coal Gasification*, Part IV, Martinus Nijhoff Pub., Boston, 1986. pp. 291-360.
19. Nahas, N. C. *Fuel*, 1983, **62**, 239.
20. Junge, H. *Fuel*, 1983, **62**, 234.
21. Holstein, W. L. *Fuel*, 1983, **62**, 259.
22. Walker, P. L. Jr.; Matsumoto S.; Hanzawa T. *Fuel*, 1983, **62**, 140.
23. Tomkow, K.; Siemieniewska, T.; Jamkowska, A.; Broniek, E.; Jasienko, M. *Fuel*, 1986, **65**, 1424.
24. Rincón, J. M.; Portilla, J. G.; Vanegas J. *Rev. Col. de Quim.* 1991, **20**, (1), 1-7.
25. Wigmans, T.; Van Doorn, J.; Moujlin, J. S. *Fuel*, 1983, **62**, 185.
26. Camacho, H. *Evaluación del humato de potasio como catalizador de gasificación de carbon*, Tesis de Magister, Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, 1990.