

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE BIOMASA SOBRE LA CONVERSIÓN
TERMOQUÍMICA DE CARBÓN DURANTE PROCESOS
OXI-COMBUSTIÓN**

YULI PATRICIA BETANCUR GUERRERO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MEDELLÍN, COLOMBIA

2017

***Efecto de la presencia de biomasa sobre la conversión
termoquímica de carbón durante procesos oxi-combustión***

Yuli Patricia Betancur Guerrero



Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Posgrado en Ciencias Químicas

Medellín, Colombia

2017

***Efecto de la presencia de biomasa sobre la conversión
termoquímica de carbón durante procesos oxi-combustión***

Yuli Patricia Betancur Guerrero

Tesis para optar al título de Doctora en Ciencias Químicas

Directora:

Diana Patricia López, Ph.D.

Co-Directora:

Astrid Sánchez Pino, Ph.D.



Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Posgrado en Ciencias Químicas

Medellín, Colombia

2017



**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ACTA NO. 95 DE LA DEFENSA DE LA
TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Estudiante: YULI PATRICIA BETANCUR GUERRERO
Título de la Tesis: "EFECTO DE LA PRESENCIA DE BIOMASA SOBRE LA CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA DE CARBÓN DURANTE PROCESOS OXI-COMBUSTIÓN"

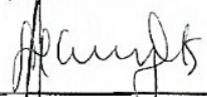
Fecha y Hora: Octubre 24 de 2017, 2:00 P.M.
Lugar: Sala de videoconferencia 003, Museo Universitario

Directora: DIANA PATRICIA LÓPEZ LÓPEZ, PhD

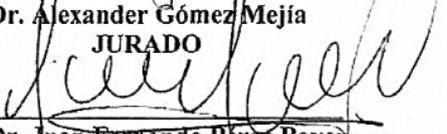
Co-directora: ASTRID ELENA SÁNCHEZ PINO, PhD

RESULTADO DE LA EVALUACION:

ACEPTADO () INCOMPLETO () NO ACEPTADO



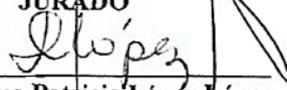
Dr. Alexander Gómez Mejía
JURADO



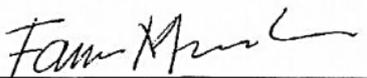
Dr. Juan Fernando Pérez Bayer
JURADO



Dra. Ximena García Carmona
JURADO



Dra. Diana Patricia López López
JURADO



Dr. Fanor Mondragón Pérez
Coordinador Programas de Posgrado en Ciencias Químicas

***Efecto de la presencia de biomasa sobre la conversión
termoquímica de carbón durante procesos oxi-combustión***

Yuli Patricia Betancur Guerrero

“Prohibida la reproducción sin la autorización expresa de la autora”

**Universidad de Antioquia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Posgrado en Ciencias Químicas
Medellín, Colombia
2017**

A mi hijo por todo su cariño, paciencia y comprensión.

Agradecimientos

Quiero agradecer al “Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación”- COLCIENCIAS- a través del programa “Investigación e innovación en combustión avanzada en el uso industrial”, código N° 1115-543-31906 contrato N° 0852-2012, por la financiación otorgada para que esta investigación fuera posible.

Mis más sinceros agradecimientos a mis directoras de tesis, Profesora Diana Patricia López y Profesora Astrid Sánchez Pino por permitirme trabajar a su lado todos estos años, por sus constantes consejos y sugerencias relacionados con la academia y el apoyo en muchos otros aspectos personales.

Agradezco al profesor Agustín Bueno, quien fui mi asesor durante mi pasantía en el grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente de la Universidad de Alicante, por ser una persona tan optimista y amante de la ciencia, logrando contagiarme de buena energía a todos los que lo rodean.

Al profesor Fanor Mondragón que hizo posible mi incorporación al grupo de investigación QUIREMA, que se convirtió por tantos años en mi segundo hogar.

A Noreley por estar siempre tan dispuesta a ayudar y por su manera tan especial de tratarnos.

Agradezco muy especialmente a Oswaldo Pérez por su constante colaboración e interés por el bienestar de los estudiantes.

Por supuesto también quiero agradecer de manera especial a mis compañeros de grupo, particularmente a Jennifer Laverde (realmente encaja en el siguiente grupo), Sebas (mi compañerito trasnochador de escritura de tesis) por ser tan especial, Juliana Sánchez, Coste, Jaime Gallego, Andrés Camilo y Naty Suárez; también a los excompañeros: Mauro, Lucas, Juan G.

A mis amigos un reconocimiento muy especial por hacer parte de esa familia que elegí: Naty Yepes, Pipe, Pedro, Yura, al señor Crispín; gracias por tantos momentos compartidos.

A Naty Pino y Vivi, no puedo expresar con palabras el cariño que les tengo y lo mucho que agradezco por reconfortarme en esas ocasiones en la que sentía que mis fuerzas se agotaban.

A mis compañeros durante la pasantía doctoral (Grupo Materiales Carbonosos y Medio Ambiente), especialmente a Vicente Albaladejo, Arantxa Davó y Fátima, gracias porque hicieron más fácil mi vida en innumerables ocasiones y me hicieron sentir como en casa, me gustó mucho conocerlos.

A los compañeros del grupo LMA, donde inicialmente pensé que pertenecía y me acogieron con mucho cariño, especialmente Deicy, Miriam y por supuesto Carlos.

A dos personitas muy especiales, que se convirtieron en mi familia durante mi pasantía: Valli y Rocío, las quiero mucho.

A mi familia, especialmente a mi tía Blanca Betancur a quien le tengo un amor profundo y por quien siento una gran admiración.

Por supuesto agradezco infinitamente a mis padres por su apoyo incondicional y por tanto amor que me manifiestan día a día.

A mis hermanos que me han acompañado y ayudado en cada momento, especialmente por preocuparse y encargarse con mucho amor de cuestiones relacionadas con Santiago cuando no he podido estar presente.

A Carlos Cuadrado por brindarme tantos momentos de felicidad y seguir ocupando un lugar tan importante en mi vida a pesar de la distancia.

Finalmente, agradezco de todo corazón a mi hijo por ser mi motor

Contenido

Agradecimientos	II
Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tablas.....	XI
RESUMEN	XIII
Capítulo 1. REVISIÓN DE LA LITERATURA	1-1
1.1. Introducción	1-1
1.2. Sistemas de captura de CO ₂	1-2
1.2.1. “Chemical looping combustión”	1-3
1.2.2. Sistema pre-combustión	1-4
1.2.3. Sistema post-combustión.....	1-4
1.2.4. Sistema oxi-combustión	1-5
1.3. Transformación termoquímica del carbón y la biomasa	1-7
1.4. Características de las mezclas carbón/biomasa.....	1-10
1.4.1. Efecto de la atmósfera de pretratamiento y la materia volátil.....	1-10
1.4.2. Efecto de las interacciones entre los principales componentes de la biomasa y el carbón sobre el comportamiento térmico y las características texturales.....	1-14
1.4.3. Efecto de la materia mineral en la reactividad durante proceso oxi-combustión	1-18
1.5. Aspectos relevantes de la revisión de la literatura	1-19
Capítulo 2. OBJETIVOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	2-21
2.1. Objetivo general.....	2-21
2.2. Objetivos específicos.....	2-21
2.3. Técnicas de caracterización.....	2-22
2.3.1. Análisis termogravimétrico	2-22
2.3.2. Desorción a temperatura programada	2-22
2.3.3. Análisis elemental	2-23
2.3.4. Fisisorción de N ₂	2-23
2.3.5. Absorción atómica.....	2-23
2.3.6. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	2-24
2.3.7. Espectrometría de masas	2-24
2.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	2-26
2.3.9. Espectroscopía Raman	2-26
2.3.10. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X.....	2-26
Capítulo 3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE BIOMASA Y SUS PRINCIPALES COMPONENTES EN LA REACTIVIDAD DEL CARBÓN EN CONDICIONES OXI-COMBUSTIÓN	3-28
3.1. Introducción	3-28
3.2. Preparación de las muestras	3-29

3.3.	Condiciones experimentales	3-30
3.4.	Características térmicas del carbón bajo los procesos de combustión y oxi-combustión	3-31
3.5.	Diferencias en las características de combustión del carbón y la biomasa	3-34
3.6.	Efecto de la adición de la biomasa en la reactividad del carbón. Análisis comparativo entre el comportamiento térmico de la biomasa y sus principales componentes	3-36
3.6.1.	Características térmicas de la biomasa y sus componentes principales.....	3-38
3.7.	Modelo cinético y parámetros cinéticos de los combustibles individuales y las mezclas C/B y C/XCL	3-44
3.8.	Metodología para la determinación de las temperaturas de inicio de reacción (T_{onset}).....	3-46
3.9.	Modelo de reacción y datos para los gráficos de Arrhenius	3-46
3.10.	Conclusiones parciales	3-50
Capítulo 4.	EFFECTO DE LA ATMÓSFERA DE PRETRATAMIENTO (N_2 o CO_2) SOBRE LA REACTIVIDAD, MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA DE LOS COMBUSTIBLES	4-51
4.1.	Introducción	4-51
4.2.	Preparación de las muestras	4-52
4.3.	Efecto de la atmósfera de pretratamiento (N_2 o CO_2) sobre la reactividad en procesos oxi-combustión	4-52
4.4.	Propiedades fisicoquímicas de los combustibles C, B, C/B y C/X-CE-L.....	4-54
4.4.1.	Estructura porosa y área superficial.....	4-54
4.4.2.	Análisis morfológico de C, B y las mezclas C/B, C/X-CE-L a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	4-56
4.5.	Efecto de la atmósfera de reacción sobre las características estructurales de los carbonizados	4-59
4.5.1.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	4-59
4.5.2.	Desorción a temperatura programada	4-62
4.5.3.	Espectroscopía RAMAN.....	4-64
4.6.	Conclusiones parciales	4-69
Capítulo 5.	EFFECTO DEL POTASIO Y LA ATMÓSFERA DE PRETRATAMIENTO SOBRE LA REACTIVIDAD DEL CARBÓN EN REACCIONES DE GASIFICACIÓN	5-71
5.1.	Introducción	5-71
5.2.	Preparación de las muestras	5-72
5.3.	Efecto del K_2CO_3 sobre las propiedades texturales de los carbonizados CIK- CO_2 y CIK- N_2	5-73
5.4.	Efecto de la atmósfera sobre las características estructurales de los carbonizados de carbón impregnados con potasio	5-75
5.4.1.	Espectroscopía RAMAN.....	5-75
5.4.2.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	5-77
5.5.	Efecto del potasio y la atmósfera de pretratamiento (N_2 y CO_2) sobre la reactividad del carbón en procesos oxi-combustión.....	5-81

5.6.	Experimentos por pulsos empleando marcación isotópica para el gas de balance en el proceso oxi-combustión ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$)	5-83
5.7.	Conclusiones parciales	5-90
Capítulo 6.	EFFECTO DEL POTASIO Y LA ATMÓSFERA DE PRETRATAMIENTO EN LAS REACCIONES DE GASIFICACIÓN DE MEZCLAS C/B BAJO CONDICIONES OXI-COMBUSTIÓN....	6-92
6.1.	Introducción	6-92
6.2.	Preparación de las muestras	6-93
6.3.	Efecto del K_2CO_3 sobre las propiedades texturales de los carbonizados C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2	6-93
6.4.	Efecto de la atmósfera sobre las características estructurales de los carbonizados C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2	6-96
6.4.1.	Espectroscopía RAMAN.....	6-96
6.4.2.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	6-98
6.5.	Efecto del potasio sobre la reactividad de los carbonizados C/BIK- N_2 y C/BIK- CO_2 al ser empleados en un proceso oxi-combustión.....	6-102
6.6.	Experimentos por pulsos empleando marcación isotópica para el gas de balance en el proceso oxi-combustión ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$)	6-106
6.7.	Conclusiones parciales	6-109
Capítulo 7.	CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	7-111
7.1.	Conclusiones.....	7-111
7.2.	Perspectivas	7-113
Capítulo 8.	ANEXOS	8-115
	Anexo 1. Consideraciones experimentales para evitar efectos difusionales	8-115
	Anexo 2. Tratamiento de las muestras y condiciones experimentales empleadas en cada capítulo	8-117
	Anexo 3. Descripción de las ecuaciones incluidas en el modelo de reacción.....	8-120
	Anexo 4. Volumen de microporos en los carbonizados de B, C y C/B obtenidos luego del pretratamiento con atmósferas de N_2 y CO_2	8-122
Capítulo 9.	REFERENCIAS.....	9-123

Lista de Figuras

Figura 1-1. Consumo de energía a nivel mundial asociado a cada combustible (1990 con proyecciones hasta el año 2040 (Cuadrillones Btu) [15]	1-1
Figura 1-2. Eficiencia en plantas generadoras de electricidad bajo diferentes condiciones de operación [20]	1-3
Figura 1-3. Esquema ilustrativo del proceso “Chemical Looping Combustion” [21]	1-3
Figura 1-4. Esquema del proceso pre-combustión [4]	1-4
Figura 1-5. Esquema del proceso post-combustión [4]	1-5
Figura 1-6. Esquema del proceso oxi-combustión [4]	1-5
Figura 1-7. Procesos involucrados en el sistema oxi-combustión	1-6
Figura 1-8. Distribución de tamaño de poro durante la transformación termoquímica de carbón [52], donde u indica el grado de conversión (0 %, 40 % y 60 %).....	1-8
Figura 1-9. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la estructura del carbonizado [57]	1-9
Figura 1-10. Transformación morfológica durante la desvolatilización del carbón [55]	1-10
Figura 1-11. Perfiles DTG para carbón (BC) y biomasa (PS) obtenidos empleando N_2 y CO_2 [59].	1-11
Figura 1-12. Perfiles DTG para carbón (BC) y biomasa (PS) obtenidos empleando condiciones de combustión convencional (O_2/N_2) y oxi-combustión (O_2/CO_2) [59].....	1-12
Figura 1-13. Imágenes SEM para los carbonizados de carbón y biomasa obtenidos luego de la pirólisis de manera individual (a) y (c), y su mezcla empleando una proporción 1:1; carbonizados de carbón en la mezcla (b) y carbonizado de biomasa en la mezcla (d) [49]	1-13
Figura 1-14. Perfiles DTG comparativos para las mezclas de carbón (BC) con los componentes principales de la biomasa HCE (b), CE (c) y LIG (d) [62]	1-15
Figura 1-15. Energías de activación promedio para las mezclas de carbón con los principales componentes de la biomasa lignocelulósica empleando diferentes proporciones [62]	1-16
Figura 1-16. Imágenes SEM para los componentes principales de la biomasa frescos (imágenes superiores) y los carbonizados (imágenes inferiores) [63]	1-17
Figura 1-17. Imágenes SEM para los carbonizados de las mezclas binarias [63].....	1-17
Figura 1-18. Interacción del K_2CO_3 con la superficie del carbón durante el proceso de transformación termoquímico [75].....	1-19
Figura 2-1. Montaje experimental para los experimentos empleando pulsos de $^{13}C^{18}O_2$	2-25
Figura 2-2. Válvula de seis vías. Posiciones A y B.....	2-25
Figura 3-1. Montaje experimental para la determinación de parámetros cinéticos bajo combustión convencional y oxi-combustión.....	3-31
Figura 3-2. Perfiles comparativos TG del proceso oxi-combustión de carbón para 21, 30, 40 y 50 % O_2 en CO_2	3-32
Figura 3-3. Temperatura de ignición del carbón en combustión convencional y oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min; metodología descrita en el Numeral 3.8.	3-33
Figura 3-4. Perfiles comparativos TG del carbón y la biomasa bajo condiciones oxi-combustión (21 % O_2 – 79 % CO_2), velocidad de calentamiento 5 °C/min.	3-35
Figura 3-5. Perfiles comparativos DTG del carbón y la biomasa bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min.....	3-36
Figura 3-6. Perfiles comparativos DTG del carbón, la biomasa y su mezcla bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min.....	3-37

Figura 3-7. Temperaturas máximas asociadas a los eventos 1 (a) y 2 (b) que se observan en la Figura 3-6 para la biomasa y la mezcla C/B.....	3-38
Figura 3-8. Curvas DTG comparativas para la biomasa y la biomasa simulada bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	3-39
Figura 3-9. Derivadas de la pérdida en peso de los componentes mayoritarios de la biomasa	3-40
Figura 3-10. Curvas DTG para los componentes principales de la biomasa mezclados con carbón bajo condiciones oxi-combustión, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	3-41
Figura 3-11. Deconvolución de las curvas DTG del carbón, la biomasa y la mezcla C/B obtenidas bajo condiciones oxi-combustión velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	3-43
Figura 3-12. Deconvolución de las curvas DTG del carbón, la biomasa simulada y la mezcla C/X-CE-L obtenidas bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento de 5 °C/min.....	3-44
Figura 3-13. Curvas DTG comparativas para las mezclas C/B y C/X-CE-L bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min.....	3-45
Figura 3-14. Metodología para determinar la temperatura de inicio de reacción (“onset point”) para el caso del carbón, velocidad de calentamiento 5 °C/min.....	3-46
Figura 3-15. Gráfica Arrhenius para la oxi-combustión (21/79 O ₂ /CO ₂) de carbón.....	3-47
Figura 3-16. Temperaturas de ignición para los combustibles individuales y las mezclas evaluadas bajo condiciones oxi-combustión, empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min.....	3-49
Figura 4-1. Curvas DTG comparativas para las mezclas C/B y C/X-CE-L obtenidas bajo atmósferas de N ₂ y CO ₂ a 900 °C. Condiciones oxi-combustión, 21 % O ₂ – 79 % CO ₂ . Velocidad de calentamiento 5 °C/min hasta una temperatura de 600 °C.....	4-52
Figura 4-2. Micrografías SEM del carbón (a) y la biomasa (b) sin tratamiento térmico	4-56
Figura 4-3. Micrografías SEM de las mezclas C/X-CE-L y cada uno de los componentes en la mezcla, obtenidos en atmósfera de N ₂ (a, c, e, g, i, j) y CO ₂ (b, d, f, h) a 900 °C.....	4-57
Figura 4-4. Micrografías SEM de los carbonizados de C/B, C y B obtenidos en atmósferas de N ₂ (a–c) y CO ₂ (d–f) a 900 °C.	4-58
Figura 4-5. Intensidad de las especies C1s y O1s para CF y BF.....	4-60
Figura 4-6 Espectro XPS para C1s y O1s de los carbonizados de C/X-CE-L usando CO ₂ (a-b) y N ₂ (c-d).	4-61
Figura 4-7. Perfiles TPD de los carbonizados de C/B y C/X-CE-L obtenidos usando CO ₂ (a, b) y N ₂ (b, d).	4-64
Figura 4-8. Espectro Raman del carbón y sus carbonizados obtenidos empleando CO ₂ y N ₂ a 900 °C	4-66
Figura 4-9. Espectro Raman para los carbonizados de C/X-CE-L obtenidos empleando CO ₂ y N ₂ a 900 °C	4-67
Figura 4-10. Espectro Raman para los carbonizados de C/B obtenidos empleando CO ₂ y N ₂ a 900 °C	4-68
Figura 4-11. Relación A _{Dx} /A _G de los carbonizados de C/B y C/X-CE-L obtenidos en atmósferas de CO ₂ y N ₂	4-69
Figura 5-1. Imágenes SEM-EDX para los carbonizados CIK obtenidos empleando N ₂ o CO ₂ a 600 °C.	5-74

Figura 5-2. Espectros Raman para los carbonizados de CIK empleando CO ₂ y N ₂ a 600 °C.....	5-76
Figura 5-3. Relación A _{Dx} /A _G de los carbonizados de CIK obtenidos en atmósferas de CO ₂ y N ₂ a 600 °C	5-77
Figura 5-4. Especies intermediarias de potasio a partir de la impregnación de carbón con K ₂ CO ₃ y tratamiento térmico en atmósfera de N ₂ [75]	5-78
Figura 5-5. Intensidad de las especies C1s, K2p _{3/2} , K2p _{1/2} y O1s para CIK-CO ₂ y CIK-N ₂	5-79
Figura 5-6. Perfiles DTG comparativos para CIK-CO ₂ y CIK-N ₂ bajo condiciones oxi-combustión.	5-81
Figura 5-7. Energías de activación para los carbonizados de carbón con y sin impregnación de potasio (CIK y C), obtenidas bajo condiciones oxi-combustión	5-82
Figura 5-8. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de ¹³ C ¹⁸ O ₂ a 450 °C para CIK-CO ₂ (a) balance de oxígeno ¹⁸ O (b) balance de carbono ¹³ C.....	5-84
Figura 5-9. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de ¹³ C ¹⁸ O ₂ a 450 °C para C-CO ₂ , balance de oxígeno ¹⁸ O.....	5-85
Figura 5-10. Descomposición del K ₂ CO ₃ después de los pulsos de ¹³ C ¹⁸ O ₂ a 450 °C para los carbonizados CIK obtenidos en atmósferas de (a) CO ₂ (b) N ₂	5-86
Figura 5-11. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de ¹³ C ¹⁸ O ₂ a 600 °C (a) balance de carbono ¹³ C (b) balance de oxígeno ¹⁸ O	5-88
Figura 5-12. Adsorción disociativa de ¹³ C ¹⁸ O ₂ sobre un sitio activo.....	5-88
Figura 5-13. Adsorción molecular de ¹³ C ¹⁸ O ₂ sobre dos sitios activos	5-89
Figura 6-1. Imágenes SEM-EDX para los carbonizados C/BIK obtenidos empleando N ₂ o CO ₂ a 600 °C. Columna izquierda corresponde a muestras con N ₂ , imágenes en columna derecha corresponde a tratamiento en CO ₂	6-95
Figura 6-2. Micrografías SEM de los carbonizados de carbón (C) y biomasa (B) en la mezcla C/BIK obtenidos en atmósferas de N ₂ (a y b) y CO ₂ (c y d) a 600 °C. Las imágenes (a y c) corresponden al carbonizado de carbón y (b y d) al carbonizado de biomasa.	6-96
Figura 6-3. Espectro Raman para los carbonizados de C/BIK obtenidos empleando CO ₂ y N ₂ a 600 °C	6-97
Figura 6-4. Relación A _{Dx} /A _G de los carbonizados de C/BIK obtenidos en atmósferas de CO ₂ y N ₂ a 600 °C	6-98
Figura 6-5. Intensidad de las especies C1s, K2p _{3/2} , K2p _{1/2} y O1s para C/BIK-CO ₂ y C/BIK-N ₂ ...	6-99
Figura 6-6. Composición comparativa de las especies C1s, K2p y O1s en los carbonizados CIK y C/BIK obtenidos en atmósferas de N ₂ y CO ₂	6-101
Figura 6-7. Perfiles DTG comparativos para los carbonizados de C/BIK-CO ₂ y C/BIK-N ₂ bajo condiciones oxi-combustión (21 %O ₂ -79 %CO ₂), empleando 5 °C/min hasta 600 °C.	6-103
Figura 6-8. Perfiles DTG comparativos para los carbonizados de C/B y C/BIK obtenidos en atmósferas de CO ₂ y N ₂ , empleados bajo condiciones oxi-combustión (21 %O ₂ -79 %CO ₂), 5 °C/min hasta 600 °C.....	6-104
Figura 6-9. Relación entre las energías de activación y la proporción A _{D4} /A _G de los carbonizados CIK y C/BIK obtenidos en atmósferas de CO ₂ y N ₂ a 600 °C.....	6-106
Figura 6-10. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de ¹³ C ¹⁸ O ₂ a 450 °C en CO ₂ para C/BIK-CO ₂ (a) balance de oxígeno ¹⁸ O y (b) balance de carbono ¹³ C.....	6-107
Figura 6-11. Perfiles MS obtenidos para los carbonizados C/BIK-CO ₂ y C/BIK-N ₂ después de los pulsos de ¹³ C ¹⁸ O ₂ a 600 °C (a) balance de carbono ¹³ C (b) balance de oxígeno ¹⁸ O.	6-108

Figura 6-12. Adsorción molecular de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ sobre dos sitios activos, * representa los sitios activos asociados a la presencia de especies K.....6-109

Figura 8-1. Perfiles comparativos TG del proceso de oxidación del carbonizado de carbón empleando diferentes tamaños de partícula..... 8-115

Figura 8-2. Curvas DTG comparativas para el proceso de combustión del carbón empleando diferentes cantidades de muestra 8-116

Lista de Tablas

Tabla 1-1. Propiedades de los gases de balance de los procesos combustión convencional y oxi-combustión [53, 54]	1-8
Tabla 1-2. Análisis próximo y elemental del carbón bituminoso y el cuesco de palma [59] ...	1-12
Tabla 1-3. Parámetros cinéticos para el carbón, la biomasa y sus mezclas en condiciones oxi-combustión (22 % O ₂ / 78 % CO ₂) [59]	1-13
Tabla 1-4 . Índices de desvolatilización (Di) para el carbón y las mezclas con componentes de biomasa [62].....	1-16
Tabla 1-5. Área superficial (BET) de los componentes y sus mezclas [63].....	1-17
Tabla 3-1. Análisis próximo y elemental para el carbón y la biomasa	3-29
Tabla 3-2. Resultados de FRX y poder calorífico para el carbón y la biomasa	3-30
Tabla 3-3. Condiciones para la obtención de parámetros cinéticos en los procesos de combustión convencional y oxi-combustión.....	3-31
Tabla 3-4. Relación H/C y O/C para el carbón y la biomasa, resultados obtenidos a partir del análisis elemental.....	3-36
Tabla 3-5. Composición química de la biomasa (Acacia mangium)	3-38
Tabla 3-6. Valores empleados para el cálculo de la energía de activación del carbón bajo condiciones oxi-combustión	3-48
Tabla 3-7. Ecuación obtenida para el proceso oxi-combustión de carbón	3-48
Tabla 3-8. Parámetros cinéticos de los combustibles individuales y las mezclas C/B y C/X-CE-L bajo condiciones oxi-combustión	3-48
Tabla 4-1. Parámetros cinéticos de los carbonizados de C, C/B y C/X-CE-L bajo condiciones oxi-combustión.....	4-53
Tabla 4-2. Área superficial específica (BET) y estructura porosa de los carbonizados de B, C, C/B y C/X-CE-L.....	4-55
Tabla 4-3. Composición atómica superficial de los carbonizados en atmósferas de N ₂ y CO ₂ a 900 °C	4-59
Tabla 4-4. Relación de área de las especies C1s and O1s para los combustibles frescos	4-60
Tabla 4-5. Intensidad de las especies C1s y O1s para los carbonizados de C/X-CE-L en atmósferas de CO ₂ y N ₂	4-62
Tabla 4-6. Asignación de los picos/bandas Raman	4-65
Tabla 5-1. Análisis composicional de las cenizas por fluorescencia de rayos X para el carbón después de la impregnación con K ₂ CO ₃	5-73
Tabla 5-2. Composición atómica superficial para los carbonizados CIK-N ₂ y CIK-CO ₂ a 600 °C.....	5-78
Tabla 5-3. Áreas de las especies C1s y K2p para los carbonizados impregnados CIK en atmósferas de CO ₂ y N ₂	5-80
Tabla 5-4. Área de las especies O1s para los carbonizados CIK-CO ₂ y CIK-N ₂	5-80
Tabla 5-5. Parámetros cinéticos de los carbonizados de C y CIK bajo condiciones oxi-combustión	5-82
Tabla 5-6. Masas monitoreadas después de los pulsos de ¹⁶ O ₂ / ¹³ C ¹⁸ O ₂ para los carbonizados CIK-CO ₂ y CIK-N ₂	5-83
Tabla 5-7. Porcentaje de ¹² C ¹⁸ O para el carbón con y sin impregnación, en función de la atmósfera de pretratamiento y la temperatura	5-86

Tabla 6-1. Análisis de cenizas para la biomasa después de la impregnación con K_2CO_3 y el tratamiento térmico bajo atmósferas de CO_2 y N_2	6-94
Tabla 6-2. Composición atómica superficial para los carbonizados CIK y C/BIK obtenidos en atmósferas de N_2 y CO_2 a 600 °C.....	6-100
Tabla 6-3. Intensidad de las especies C1s y K2p para los carbonizados impregnados C/BIK en atmósferas de CO_2 y N_2	6-101
Tabla 6-4. Intensidad de las especies O1s para los carbonizados C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2	6-102
Tabla 6-5. Parámetros cinéticos para las muestras impregnadas.....	6-105
Tabla 8-1. Tratamiento de las muestras.....	8-117
Tabla 8-2. Concentraciones de gases de reacción evaluadas en el proceso de combustión convencional y oxi-combustión.....	8-117
Tabla 8-3. Condiciones experimentales para la obtención de parámetros cinéticos en el proceso oxi-combustión de los combustibles frescos	8-117
Tabla 8-4. Condiciones de pretratamiento para la obtención de los carbonizados de C, B, C/B y C/X-CE-L.....	8-118
Tabla 8-5. Condiciones experimentales para la obtención de los parámetros cinéticos en el proceso oxi-combustión de los carbonizados de C, B, C/B y C/X-CE-L.....	8-118
Tabla 8-6. Condiciones empleadas para la impregnación húmeda	8-118
Tabla 8-7. Condiciones de secado posterior a la impregnación.....	8-118
Tabla 8-8. Condiciones de pretratamiento para CIK y C/BIK.....	8-118
Tabla 8-9. Condiciones experimentales para la obtención de parámetros cinéticos en el proceso oxi-combustión de CIK y C/BIK.....	8-119
Tabla 8-10. Condiciones para los experimentos por pulsos empleando marcación isotópica ($^{13}C^{18}O_2$) durante la oxi-combustión de CIK y C/BIK.....	8-119
Tabla 8-11. Estructura porosa de los carbonizados de B, C, C/B	8-122
Tabla 8-12. Comparación entre el volumen de microporos calculado por análisis BET y obtenido mediante fisiorción de CO_2	8-122

RESUMEN

En la actualidad, una de las tecnologías más prometedoras para la disminución de emisiones de CO₂ a la atmósfera es la oxi-combustión [1, 2], la cual consiste en emplear concentraciones de oxígeno más altas en comparación con la combustión convencional con el fin de producir una mayor concentración de CO₂ en los gases de escape, facilitando el proceso de separación y purificación de este gas antes de ser almacenado [3]. De este modo, el gas de escape está principalmente constituido por H₂O y CO₂, los cuales pueden ser fácilmente separados por condensación [2, 4].

Tradicionalmente el carbón ha sido uno de los principales combustibles empleados para la obtención de energía bajo condiciones de oxi-combustión, ya que se plantea el uso de esta tecnología en plantas fijas donde el carbón presenta varias ventajas con respecto al petróleo y el gas natural, como su abundancia, bajo costo y seguridad en el proceso de transporte y almacenamiento [5].

Recientemente, se ha planteado la alternativa de realizar co-combustión de mezclas carbón/biomasa en diferentes sistemas de combustión debido al interés creciente en emplear más combustibles renovables; especialmente bajo las condiciones de oxi-combustión [6]. Por otro lado, el menor contenido de nitrógeno y azufre en la estructura química de la biomasa que contribuye a la disminución de especies como NO_x y SO_x, el balance neto de CO₂ con menor impacto y el hecho de emplear los residuos de biomasa para generar energía, en lugar de depositarlos en vertederos, hace que este sistema sea una opción más amigable al medioambiente [7].

De este modo, la sustitución parcial de carbón por biomasa para la producción de energía además de ser atractiva por representar un modo de combustión más limpio, contribuye a la disminución de la dependencia de los combustibles fósiles.

Sin embargo, las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de la biomasa respecto al carbón, como el menor poder calorífico, densidad y contenido de carbono fijo, así como el mayor contenido de oxígeno y materia mineral [8], pueden inducir cambios en los procesos de transformación termoquímicos (pirólisis, combustión y gasificación) involucrados en el proceso oxi-combustión.

La influencia de la materia mineral sobre la conversión termoquímica de materiales carbonosos ha sido ampliamente estudiada [9-11], y su efecto catalítico ha sido comprobado. Durante el proceso de pirólisis, las especies minerales retenidas sobre el carbonizado actúan como catalizadores para los procesos de combustión y gasificación [12], ayudando a reducir la temperatura de gasificación y de este modo, incrementando la eficiencia del proceso.

Dado que la biomasa empleada en el presente trabajo presenta un alto contenido de potasio en comparación con el contenido en el carbón, es probable que durante la primera etapa de transformación térmica de la mezcla carbón/biomasa en el proceso oxi-combustión, el potasio devolatilizado desde la biomasa, condense sobre la superficie del carbonizado de carbón y de este modo se mejore la movilidad de esta especie para actuar posteriormente como catalizadora

en la reacción entre el carbonizado y especies reactivas como el CO_2 , presente en los volátiles y en el medio de reacción como gas de balance.

De este modo, para el presente trabajo fue de especial interés estudiar el efecto que tiene la co-utilización de carbón y biomasa sobre las características del proceso oxi-combustión, particularmente, el favorecimiento de las reacciones de gasificación debido a dos factores: la alta presión parcial de CO_2 y la presencia de potasio.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, esta tesis fue dividida en tres etapas principalmente. En primer lugar, se investigó el efecto que tiene la co-utilización de las mezclas carbón/biomasa sobre los procesos de transformación termoquímica (pirólisis y combustión), llevados a cabo bajo condiciones de combustión convencional y oxi-combustión; sobre algunos parámetros como conversión, temperaturas de inicio de reacción y temperaturas de consumo del combustible, en comparación con los resultados que se obtienen cuando se emplea sólo carbón como combustible.

En segundo lugar, con el propósito de entender el efecto de la materia mineral presente en la biomasa, sobre las características de conversión del carbón, las diferencias en las interacciones del carbón con la biomasa y sus principales componentes (hemicelulosa, celulosa y lignina), fueron determinadas. Adicionalmente, los cambios morfológicos y estructurales que se presentan en un carbón sub-bituminoso, una biomasa lignocelulósica, sus principales componentes, así como en mezclas carbón/biomasa y carbón/hemicelulosa/celulosa/lignina, como consecuencia de la atmósfera de reacción (N_2 o CO_2) fueron analizados.

Finalmente, para identificar la participación del gas de balance en la oxi-combustión (CO_2), en reacciones de gasificación, se usó CO_2 marcado isotópicamente $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ para diferenciar entre el CO producto de la oxidación de un sitio activo por el oxígeno ($^{16}\text{O}_2$) o proveniente de reacciones de oxidación en fase gaseosa ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) y el oxígeno del CO_2 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), el cual evidencia la gasificación. El favorecimiento de la gasificación por el uso de mezclas carbón/biomasa y la presencia de potasio fue evaluado mediante el análisis comparativo entre los resultados obtenidos para los materiales individuales y las mezclas, respecto al carbón y las mezclas impregnadas con 20 % de K_2CO_3 .

Los materiales empleados para llevar a cabo las etapas anteriores son mencionados a continuación: carbón sub-bituminoso y biomasa lignocelulósica (*Acacia mangium*), ambos provenientes de una región antioqueña en Colombia y como componentes representativos de la biomasa se emplearon xilano, celulosa y lignina. El carbón y la biomasa fueron sometidos a un proceso de secado a 110 °C durante 24 horas y posteriormente molidos y tamizados hasta tamaños de partícula en el rango de 400–600 μm .

El montaje experimental de la primera etapa consistió en el uso de un analizador termogravimétrico conectado a controladores de flujo másico externos para el suministro de los gases de reacción: 21 %/ O_2 -79 %/ N_2 y 21 %/ O_2 -79 %/ CO_2 para los procesos de combustión convencional y oxi-combustión, respectivamente.

La adición de biomasa o alguno de sus componentes al carbón, mostró una disminución considerable en las temperaturas de ignición y las energías de activación en comparación con

los valores empleando sólo carbón. Por otro lado, se apreció una diferencia marcada entre la reactividad de las mezclas carbón/biomasa y carbón/xilano/celulosa/lignina, lo cual puede ser atribuido a dos razones principalmente: la mayor fuerza de interacción de los componentes en la biomasa respecto a la biomasa simulada, así como a la presencia de especies minerales en la biomasa.

Los cambios morfológicos y estructurales de los carbonizados obtenidos para los combustibles individuales y las mezclas de carbón con biomasa y sus principales componentes durante el tratamiento térmico realizado empleando N_2 o CO_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, fueron observados mediante sortometría de N_2 , SEM, XPS, TPD y RAMAN. Los resultados obtenidos muestran diferencias drásticas sobre las áreas y características superficiales entre las atmósferas de pretratamiento. Las muestras pretratadas con CO_2 desarrollaron una mayor área superficial, así como un incremento en el volumen de micro y mesoporos, lo cual puede ser explicado por la ocurrencia de reacciones de gasificación, que pueden generar poros o aumentar el tamaño de los poros ya existentes en la superficie. Adicionalmente, estas reacciones pueden ser confirmadas por la generación de cavidades sobre la superficie de los carbonizados, evidenciados para las muestras pretratadas con CO_2 .

Por otro lado, es importante mencionar que, en todos los casos, el pretratamiento con CO_2 indicó una reacción preferencial por los sitios activos de los materiales carbonosos durante el tratamiento térmico e incrementó la población de compuestos oxigenados sobre la superficie, con lo cual se puede dar el debilitamiento de enlaces C-C, dando lugar a un incremento de la frecuencia de las reacciones de gasificación.

Finalmente, para la evaluación del efecto del potasio hacia las reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión, diferentes temperaturas fueron consideradas: $450\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ empleando un micro reactor de cuarzo conectado a un espectrómetro de masas. La medición de los gases de interés fue realizada al alcanzar la temperatura deseada, empleando una rampa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de He y posteriormente se realizó el cambio al gas de reacción ($20\text{ }\%O_2$) e inyectando 3 pulsos de CO_2 marcado isotópicamente ($^{13}C^{18}O_2$). Debido al efecto catalítico del potasio durante el proceso térmico, los carbonizados de los materiales individuales y las mezclas debieron ser obtenidos a una temperatura máxima de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

En términos generales, los resultados obtenidos con marcación isotópica indican un efecto catalítico del potasio hacia la producción de $^{12}C^{18}O$, lo cual confirma la ocurrencia de reacciones de gasificación asociadas a la alta presión parcial de CO_2 en los procesos oxi-combustión. Las reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión fueron especialmente favorecidas por el incremento en la temperatura, lo cual es de esperarse ya que a mayor temperatura se puede presentar una mayor movilidad de las especies potasio sobre los sitios activos de los materiales carbonosos que pueden potenciar la quimisorción de CO_2 .

Por otro lado, de acuerdo al balance cuantitativo de las especies provenientes del ^{13}C y ^{18}O , el favorecimiento de productos de recombinación isotópica, sugiere que el mecanismo de gasificación no está ocurriendo por una vía directa.

Por ejemplo, el balance de ^{18}O muestra que el incremento de la especie $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ también conduce a un incremento de especies $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Adicionalmente, con el balance de ^{13}C se observa un incremento de las especies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ y $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Así, posibles rutas para la ocurrencia de la reacción de gasificación pudieron ser explicadas de acuerdo al modo de adsorción del oxígeno.

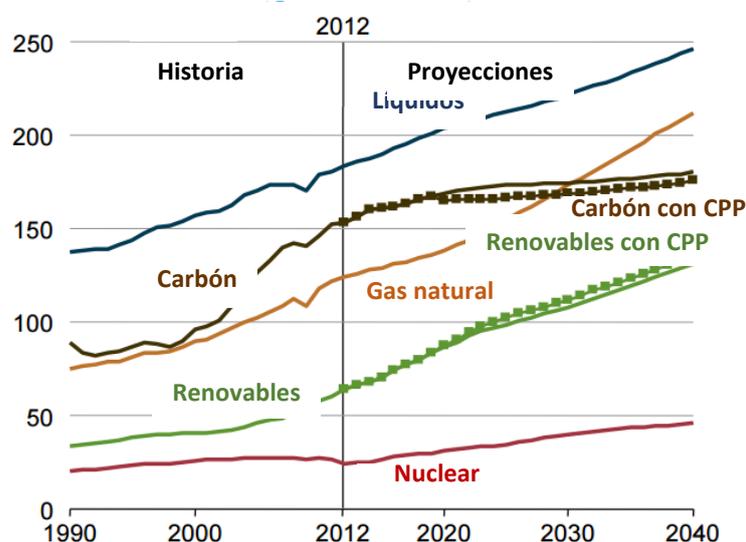
Teniendo en cuenta que la reactividad para un proceso de transformación termoquímica puede estar fuertemente influenciado por características como la estructura química, la porosidad y la composición mineral de los materiales empleados. Los resultados obtenidos en esta tesis, sugieren que las diferencias encontradas entre la biomasa y sus principales componentes, son debidas esencialmente a las diferencias en las fuerzas de interacción de los componentes en una biomasa real en comparación con una mezcla simulada, y en mayor medida a la influencia de la materia mineral de la biomasa. Adicionalmente, es importante resaltar que la fuerte interacción del carbón con la biomasa durante el proceso oxi-combustión tiene una contribución importante sobre la eficiencia del proceso debido principalmente al mayor contenido de materia volátil y mineral en la biomasa, lo cual modifica las propiedades morfológicas y estructurales del carbón, mejorando sus características de ignición y reactividad.

Finalmente, las reacciones de gasificación por parte del CO_2 de balance fueron evidenciadas para el carbón y aún más pronunciadas con la presencia de biomasa y potasio en las reacciones oxi-combustión, dada la mayor producción de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. De este modo, resulta importante considerar todas estas variaciones experimentales asociadas al uso de mezclas carbón/biomasa en procesos oxi-combustión en los modelos cinéticos actuales para materiales carbonosos, con el propósito de encontrar un ajuste que permita una adecuada descripción de la reactividad, ya que un mayor entendimiento y aproximación del sistema permitiría el diseño y construcción de plantas alimentadas por carbón y biomasa, las cuales son más eficientes y amigables con el ambiente.

CAPÍTULO 1. REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1. Introducción

A lo largo de la historia, una de las principales necesidades de la humanidad ha sido la obtención de energía para el desarrollo de sus actividades cotidianas [13], dicha energía ha sido obtenida a partir de dos fuentes: renovables (solar, geotérmica, hidroeléctrica, eólica, entre otras) y no renovables (carbón, petróleo, gas natural y energía nuclear) [14]. Entre las fuentes de energía mencionadas, las no renovables juegan un papel muy importante, ya que como se puede apreciar en la Figura 1-1, han sido la principal fuente de energía, particularmente, los combustibles líquidos como el petróleo y sus derivados (gasolina, diésel, entre otros), seguidos del carbón y el gas natural.



Nota: Las líneas punteadas para el carbón y renovables muestran los efectos del proyecto de U.S (Plan de Energía Limpia "CPP")

Figura 1-1. Consumo de energía a nivel mundial asociado a cada combustible (1990 con proyecciones hasta el año 2040 (Cuadrillones Btu) [15]

De acuerdo a las proyecciones, el carbón continuará ocupando una importante posición como fuente de energía, debido probablemente a las ventajas que posee frente a los demás combustibles en términos de abundancia, bajo costo y seguridad en el proceso de transporte y almacenamiento [5]. Sin embargo, su uso tiene asociados algunos inconvenientes en términos de emisión de especies contaminantes tales como NO_x , SO_x , material particulado y CO_2 .

El control de CO_2 es de especial interés debido a sus propiedades como gas de efecto invernadero, por lo tanto diferentes alternativas han sido planteadas para este propósito, algunas de ellas incluyen el incremento de la eficiencia en las plantas

convencionales, uso más responsable de la energía por parte de los usuarios, sustitución del carbón por recursos renovables, o gas natural; y finalmente su captura y secuestro [16, 17].

Debido a las condiciones de infraestructura en las plantas actuales, la alternativa más atractiva es la captura y secuestro de CO₂ (CCS), mientras se desarrollan sistemas más eficientes o nuevas tecnologías para el uso de combustibles alternativos [14].

Existen básicamente cuatro tecnologías que facilitan la captura de CO₂, conocidas como: "Chemical Looping Combustion", sistemas pre-combustión, post-combustión y oxi-combustión [18, 19]. A continuación, se hace una breve descripción de cada uno de estos sistemas.

1.2. Sistemas de captura de CO₂

Los sistemas de captura, independiente del proceso a emplear, consisten de tres etapas [4]:

- Separación y purificación del CO₂ de los gases de exhosto (H₂O, NO_x, SO_x, CO, N₂, O₂ en exceso)
- Transporte del CO₂ capturado a un lugar de almacenamiento (en condiciones supercríticas)
- Almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas subterráneas, profundidades oceánicas o por medio de la formación de carbonatos.

La implementación de cualquiera de estos sistemas impone una pérdida en la eficiencia debido a la compresión del CO₂ hasta un estado supercrítico previo al proceso de transporte y almacenamiento [17]. La Figura 1-2 muestra las pérdidas de eficiencia (alrededor de 12 %) al incluir un sistema CCS, tanto en plantas existentes como futuras, por lo que sería necesario emplear entre un 20 % - 30 % más de combustible por unidad de electricidad suministrada [20].

A pesar de las desventajas relacionadas con la eficiencia, se puede apreciar una disminución significativa, alrededor de un 90 %, en las emisiones de CO₂.

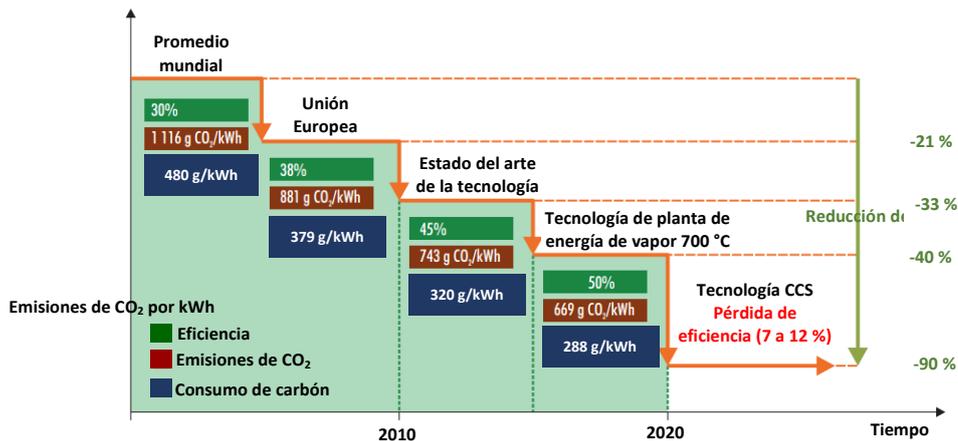


Figura 1-2. Eficiencia en plantas generadoras de electricidad bajo diferentes condiciones de operación [20]

1.2.1. “Chemical looping combustión”

Este sistema está constituido por dos reactores que funcionan de manera independiente, como se ilustra en la Figura 1-3.

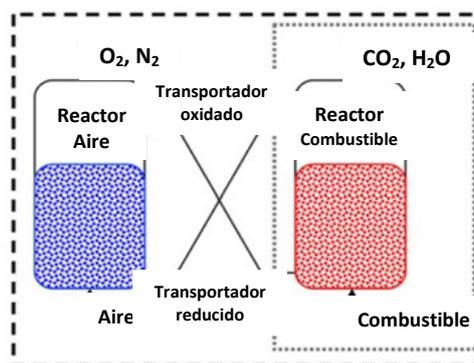
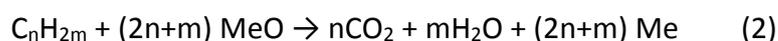


Figura 1-3. Esquema ilustrativo del proceso “Chemical Looping Combustion” [21]

En el primer reactor, un sólido metálico (Me) es oxidado con el oxígeno del aire para formar un óxido metálico:



Posteriormente, el MeO transporta el oxígeno al segundo reactor donde se da la reducción de éste a su estado inicial mientras se produce un gas con una alta concentración de CO₂, la siguiente reacción ilustra el proceso:



Diferentes óxidos metálicos han sido propuestos como posibles candidatos para el proceso, como: CuO, NiO, Mn₂O₃, Fe₂O₃ o Co₃O₄ [22-24]; mientras que, en el caso de los combustibles, son empleados mayoritariamente combustibles gaseosos, tales como gas

natural, metano o gas de síntesis [25, 26], con algunas modificaciones en el sistema es posible el uso de combustibles sólidos como el carbón [27].

1.2.2. Sistema pre-combustión

Este sistema, ilustrado en la Figura 1-4, realiza la remoción del CO₂ antes de ingresar al sistema de combustión [4]. Inicialmente se tiene un reactor de gasificación donde se produce gas de síntesis (CO e H₂), el CO es posteriormente oxidado a CO₂ mediante la reacción con agua produciendo de este modo CO₂ e H₂, el cual es separado y utilizado en los reactores para generar energía, mientras el CO₂ es capturado [4].

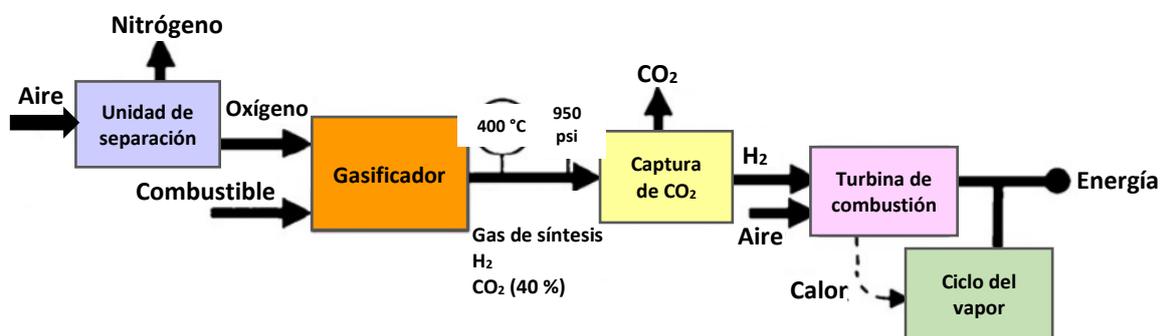


Figura 1-4. Esquema del proceso pre-combustión [4]

La principal desventaja de este proceso está relacionada con la necesidad de modificar las turbinas de gas, calentadores y reactores existentes para poder utilizar el hidrógeno como combustible.

1.2.3. Sistema post-combustión

En la captura post-combustión, el CO₂ producto de la combustión (entre 3-15 %, debido al efecto diluyente del N₂ del aire), es separado de los demás gases de exhosto usando agentes químicamente activos [17], generalmente aminas que reaccionan selectivamente con el CO₂. La amina es regenerada mediante arrastre con vapor de agua en un rango de temperatura entre 100 °C y 120 °C; posteriormente, el agua es condensada dejando el CO₂ en alta concentración para ser comprimido y almacenado. La Figura 1-5 ilustra esquemáticamente el funcionamiento de este sistema.

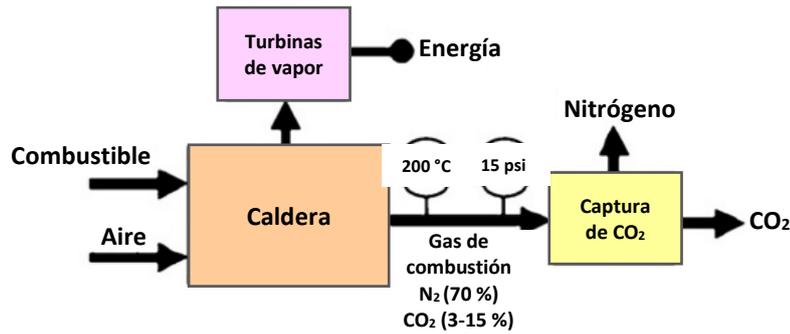


Figura 1-5. Esquema del proceso post-combustión [4]

La principal ventaja de este sistema está asociada a la posibilidad de adaptación a las plantas existentes; sin embargo, este proceso requiere un elevado consumo energético para la reactivación del sorbente empleado; adicionalmente el azufre y el oxígeno presentes en los gases de exhosto pueden causar la desactivación del mismo [17].

1.2.4. Sistema oxi-combustión

El proceso oxi-combustión, ilustrado en la Figura 1-6, ha sido sugerido en diversos estudios como una de las alternativas de combustión más prometedoras para la captura de CO₂ [1, 2] y constituye el sistema de interés para este estudio. En esta tecnología se emplean altas concentraciones de oxígeno, en comparación con la combustión convencional, con el propósito de producir una mayor concentración de CO₂ en los gases de combustión, facilitando el proceso de separación y purificación de este gas antes de ser almacenado [3].

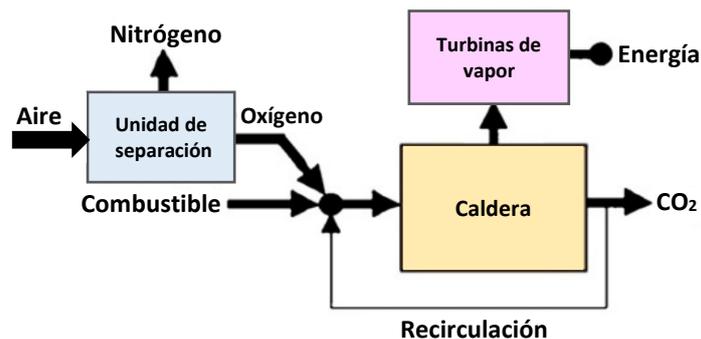


Figura 1-6. Esquema del proceso oxi-combustión [4]

Como se ilustra en la Figura 1-6, el oxígeno en alta concentración es suministrado mediante una unidad de separación de aire, basada generalmente en un enfriamiento criogénico o uso de membranas [28-30].

Las altas concentraciones de O₂ empleadas en este sistema causan un incremento en la temperatura del proceso, lo cual puede ocasionar daños en los materiales de los reactores y bajo aprovechamiento del calor generado, por tal motivo se ha planteado

como alternativa la recirculación de los gases de exhosto, constituidos principalmente por CO_2 y H_2O [3, 31, 32]. Bajo este esquema, el proceso se lleva a cabo en una atmósfera de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ u O_2/CO_2 cuando el H_2O producida por la combustión es condensada antes de la recirculación de los gases [4]. De este modo, en el caso de realizar una condensación del vapor de agua, previa a la recirculación, el proceso se llevará a cabo en una atmósfera de O_2/CO_2 en lugar de O_2/N_2 , como en el caso convencional.

Es importante mencionar que al sustituir el N_2 del aire por el CO_2 en el proceso oxi-combustión las características de combustión tales como temperatura de la partícula, temperatura de gas, procesos de ignición y propagación de la llama, transferencia de calor, difusividad, conversión, emisión de contaminantes, entre otras [3, 32, 33] se ven afectadas. Por lo tanto, para obtener características de llama similares, que conduzcan a un comportamiento térmico comparable con el proceso convencional, algunos autores han sugerido emplear una concentración volumétrica de O_2 en el rango de 28 %-35 % en balance de CO_2 en el proceso oxi-combustión, el porcentaje empleado dependerá del combustible [34, 35].

La alta concentración de CO_2 en el proceso oxi-combustión convierte el proceso en un sistema más complejo (Figura 1-7), ya que durante el proceso de transformación termoquímica, además de los procesos de pirólisis y combustión de un proceso convencional, se pueden presentar reacciones de gasificación, lo cual es tema de interés para esta tesis y requiere estudio adicional puesto que la información en la literatura al respecto (para conocimiento de la autora) es limitada [36-38].



Figura 1-7. Procesos involucrados en el sistema oxi-combustión

Los procesos de transformación termoquímica involucrados en el sistema oxi-combustión, también son de interés para combustibles renovables como la biomasa, puesto que su uso para la obtención de energía es visto como una opción bastante atractiva por representar un modo de combustión más limpio que a su vez contribuye a la disminución de la dependencia de los combustibles fósiles.

En la actualidad, existe un interés creciente en el uso de mezclas carbón/biomasa como fuente de energía en procesos de oxi-combustión [6]. Por lo tanto, la influencia que tiene la sustitución parcial de carbón por biomasa en las características de combustión como temperatura de ignición, estabilidad de llama, emisión de contaminantes y eficiencias

del proceso, ha sido ampliamente estudiada; encontrando diferencias respecto al comportamiento de los combustibles cuando son usados de manera independiente [39, 40].

Una de las etapas más importantes dentro del proceso oxi-combustión corresponde a la etapa de pirólisis, ya que es en esta donde se presentan las principales modificaciones en las características morfológicas y estructurales de los materiales, que finalmente determinarán su reactividad en los procesos posteriores de combustión y gasificación.

Estudios recientes han enfocado su atención en la determinación de los cambios morfológicos y estructurales que se presentan en la biomasa, el carbón y los componentes principales de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina), como consecuencia de la atmósfera de reacción (N_2 o CO_2) y la influencia de la materia volátil y mineral presente en cada material [41-44]. Los resultados indican un posible efecto sinérgico que podría favorecer la reactividad hacia reacciones de gasificación al emplear mezclas carbón/biomasa en procesos oxi-combustión [45, 46].

Las observaciones que indican presencia de gasificación para las mezclas carbón/biomasa en el proceso oxi-combustión han sido básicamente sustentadas en las diferencias morfológicas, como variaciones en la porosidad y área superficial de los carbonizados obtenidos a partir de las mezclas en comparación con las características de los combustibles individuales [2, 46, 47]. Sin embargo, algunos de estos estudios han sido realizados empleando sólo el gas de balance de este proceso (CO_2) [48-51], por lo que los resultados corresponden solamente a una leve aproximación al proceso real (O_2/CO_2). En este sentido, es necesario precisar a fondo posibles detalles del proceso, por ejemplo, indicando la cantidad de CO proveniente de la reacción entre el carbono del carbonizado y el oxígeno proveniente del CO_2 , que es el gas de balance en el proceso oxi-combustión, lo cual confirmaría la ocurrencia de la gasificación.

A continuación, se considerarán algunos parámetros que pueden tener un papel determinante en la reactividad del proceso oxi-combustión de mezclas carbón/biomasa.

1.3. Transformación termoquímica del carbón y la biomasa

La estructura porosa que presentan diversos materiales es usualmente uno de los parámetros más importantes para la determinación de la reactividad y como se indica en la Figura 1-8 (para el caso de carbón), la distribución de tamaño de poro se va modificando a medida que se consume el material. De este modo, se pasa de un material con una estructura constituida principalmente por microporos (tamaño de poro $< 2\text{nm}$) y macroporos (tamaño de poro $> 50\text{nm}$), a una estructura más mesoporosa (2-50 nm) como consecuencia de la apertura de microporos durante el consumo del carbón. Sin embargo, es importante considerar que la reducción considerable de microporos puede ser también consecuencia de diferentes eventos, como coalescencia o incluso, bloqueo de los mismos por la deposición de cenizas.

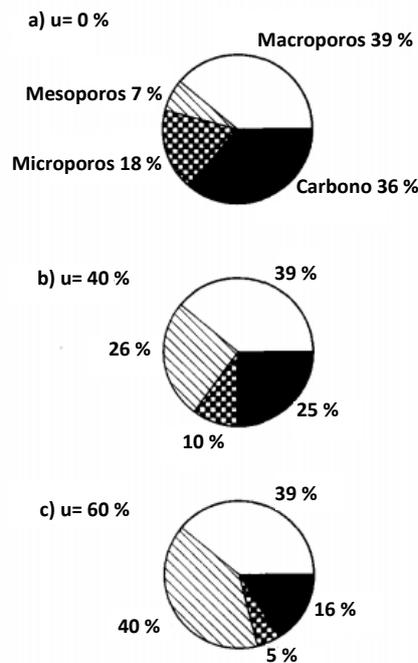


Figura 1-8. Distribución de tamaño de poro durante la transformación termoquímica de carbón [52], donde u indica el grado de conversión (0 %, 40 % y 60 %)

Teniendo en cuenta que los gases de balance difieren para los procesos oxi-combustión y combustión convencional, es posible que se presenten diferentes interacciones de estos gases con la estructura porosa del material. La Tabla 1-1 muestra que el CO₂ posee menor diámetro cinético comparado con el N₂, por lo tanto, puede ingresar más fácilmente en los poros desde el inicio del proceso y adicionalmente debido a su mayor polarizabilidad y momento cuadrupolar, el CO₂ podría interactuar de una manera más efectiva con los grupos funcionales presentes en la superficie de los poros, lo que podría indicar que, durante el proceso oxi-combustión se podrían favorecer reacciones de gasificación con el CO₂ presente.

Tabla 1-1. Propiedades de los gases de balance de los procesos combustión convencional y oxi-combustión [53, 54]

Gases	Diámetro cinético (nm)	Polarizabilidad ($\times 10^{-25} \text{ cm}^3$)	Momento cuadrupolar ($\times 10^{40} \text{ cm}^2$)
CO ₂	0.330	26.3	13.4
N ₂	0.364	17.6	4.7

Bajo este escenario, se tienen en cuenta dos modificaciones importantes, por un lado, las características fisicoquímicas de los gases afectarán la transformación del material, que además estará influenciado por la naturaleza del mismo; es decir biomasa, carbón o su mezcla.

Estudios previos han sugerido modelos de transformación térmica análogos para el carbón y la biomasa [55, 56] ya que el rompimiento de enlaces químicos y grupos funcionales dan como resultado una transformación de la estructura del carbón y la biomasa en gases livianos, precursores de alquitranes y finalmente como se muestra en la Figura 1-9, se presenta una tendencia a estructuras más ordenadas. Sin embargo, las características finales del carbonizado, dependerán en gran medida de la temperatura de pirólisis y la atmósfera de pretratamiento.

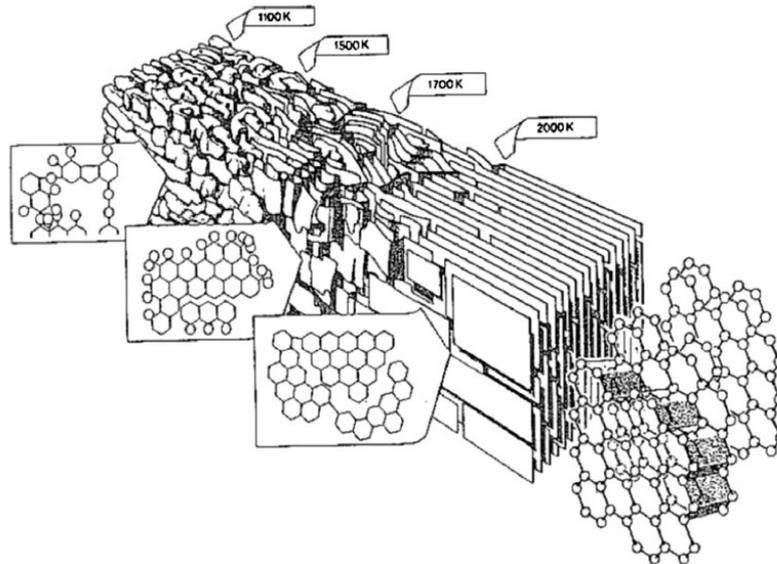


Figura 1-9. Efecto de la temperatura de pirólisis sobre la estructura del carbonizado [57]

Las principales diferencias entre la pirólisis de carbón y biomasa están relacionadas con la menor producción de alquitranes aromáticos a altas temperaturas (lo cual es atribuido a la rápida descomposición), además se obtiene menor cantidad de carbonizado en el caso de la biomasa y los volátiles oxigenados son más abundantes en comparación con el carbón [55].

Estas variaciones pueden ser atribuidas principalmente a diferencias en las propiedades de la biomasa en comparación con el carbón como el mayor contenido de humedad, materia volátil, oxígeno e hidrógeno que dan como consecuencia un menor poder calorífico [48].

Durante la transformación termoquímica del carbón y la biomasa además de los cambios estructurales, se presenta una evolución morfológica de dichos combustibles; la Figura 1-10 muestra una secuencia de imágenes para la desvolatilización de un carbón; aunque la biomasa sigue un patrón similar, las características morfológicas del carbonizado resultante dependerán en gran medida del material empleado de partida bajo las mismas condiciones.

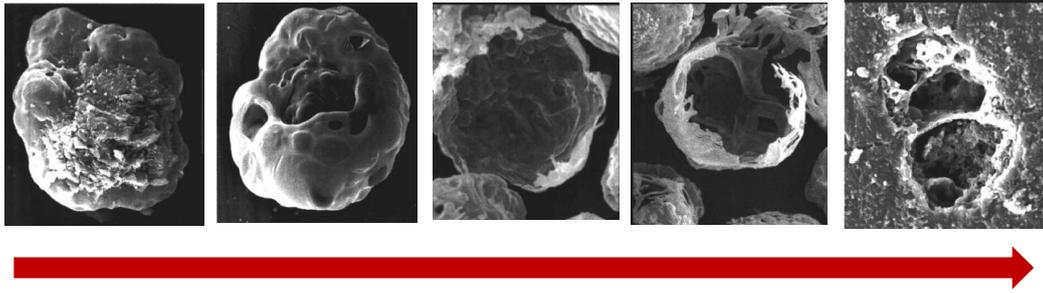


Figura 1-10. Transformación morfológica durante la desvolatilización del carbón [55]

En este punto es importante mencionar que, aunque previamente se hayan sugerido comportamientos similares del carbón y la biomasa en los procesos de transformación termoquímicos en los que sean empleados, al realizar las mezclas carbón/biomasa (C/B), es necesario considerar cómo las diferencias en las características de estos materiales pueden conducir a variaciones en la reactividad. Por lo tanto, es de especial interés conocer el efecto de la materia volátil, y la materia mineral, así como el efecto de la atmósfera de reacción (asociada a los gases de balance en el proceso de combustión convencional y oxi-combustión). A continuación, se mostrarán algunos estudios que evalúan estos aspectos.

1.4. Características de las mezclas carbón/biomasa

1.4.1. Efecto de la atmósfera de pretratamiento y la materia volátil

Las diferencias en las características fisicoquímicas del N_2 y el CO_2 , mencionadas previamente, conducen a modificaciones en la reactividad de los procesos de combustión convencional y oxi-combustión. De este modo, para tener una idea de los cambios asociados al comportamiento térmico, se han realizado diversos estudios empleando los gases de balance durante la etapa de desvolatilización de diferentes carbones y biomásas [58-60].

La Figura 1-11 muestra la derivada de la curva obtenida para la pérdida de masa (DTG) para la biomasa proveniente del cuesco de palma (PS) y un carbón bituminoso (BC), se puede observar que la biomasa presenta una descomposición más rápida a temperaturas inferiores que el carbón. Los autores sugieren que la mayor reactividad para PS está asociada con el alto contenido de materia volátil en comparación con el carbón (Tabla 1-2); sin embargo, en el caso del PS se presenta un perfil de pérdida de peso muy similar hasta alrededor de 700 °C, independiente del gas empleado y posteriormente se aprecia una pérdida en masa sólo para la biomasa tratada con CO_2 .

No obstante, para el carbón en todo el rango de temperatura evaluado, el porcentaje de pérdida de peso en atmósfera de CO_2 fue mayor, comparado con el tratado en N_2 y esta pérdida fue más significativa a medida que la temperatura incrementó (por encima de 400 °C).

Las diferencias en el comportamiento térmico de estos materiales con las distintas atmósferas han sido atribuidas por los autores a tres factores esencialmente; en primer lugar, a las reacciones de gasificación de los carbonizados con el CO₂, en segundo lugar, a las diferencias de densidad y finalmente, a las propiedades de transporte de estos gases.

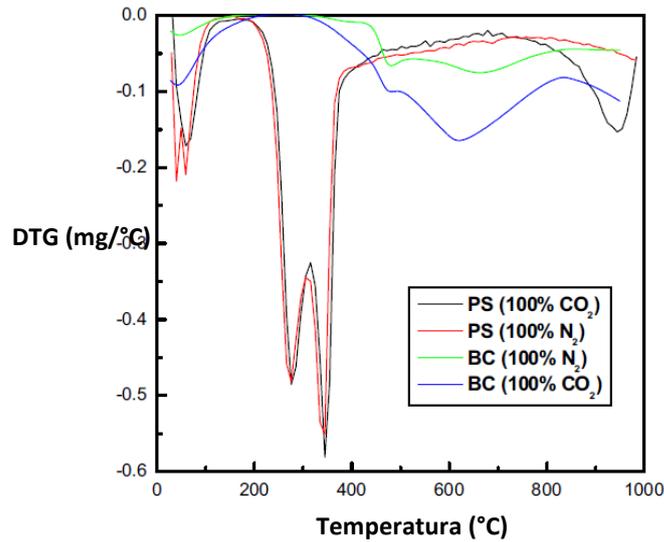


Figura 1-11. Perfiles DTG para carbón (BC) y biomasa (PS) obtenidos empleando N₂ y CO₂ [59]

La Figura 1-12 muestra los perfiles DTG comparativos para el carbón, la biomasa y sus mezclas empleando diferentes relaciones: 10PS:90BC, 20PS:80BC y 90PS:10BC. Para los materiales individuales (100 % PS o 100 % BC), se empleó O₂/N₂ y O₂/CO₂, dando lugar a tendencias similares a las de las obtenidas al realizar el tratamiento térmico empleando sólo los gases de balance de estos dos procesos (Figura 1-11), es decir, bajo estas condiciones PS muestra mayor pérdida de peso que BC. Aunque para ambas muestras, BC y PS, bajo condiciones oxi-combustión, el porcentaje de pérdida en masa es ligeramente menor que en el proceso convencional (O₂/N₂).

Es importante resaltar de la Figura 1-12, que al mezclar carbón con biomasa se obtiene una mejora considerable de las características de ignición del carbón y un mayor porcentaje de pérdida de masa a menores temperaturas. Los autores atribuyen este comportamiento a la considerablemente mayor concentración de volátiles y oxígeno presentes en el cuesco de palma en comparación con el carbón.

De este modo, es bastante razonable que se presente un incremento en la reactividad del carbonizado obtenido al emplear mezclas C/B en condiciones oxi-combustión en comparación con el proceso utilizando carbón de manera individual, como se puede apreciar en la Tabla 1-3.

Tabla 1-2. Análisis próximo y elemental del carbón bituminoso y el cuesco de palma [59]

Análisis próximo (% base seca)	Carbón Bituminoso (BC)	Cuesco de Palma (PS)
Materia Volátil	27.3	78.0
Carbono fijo	61.5	14.5
Cenizas	11.2	7.6
Análisis elemental (% base seca)		
C	73.9	54.7
H	3.8	7.5
O	10.2	35.6
N	0.3	2.0
S	0.6	0.1

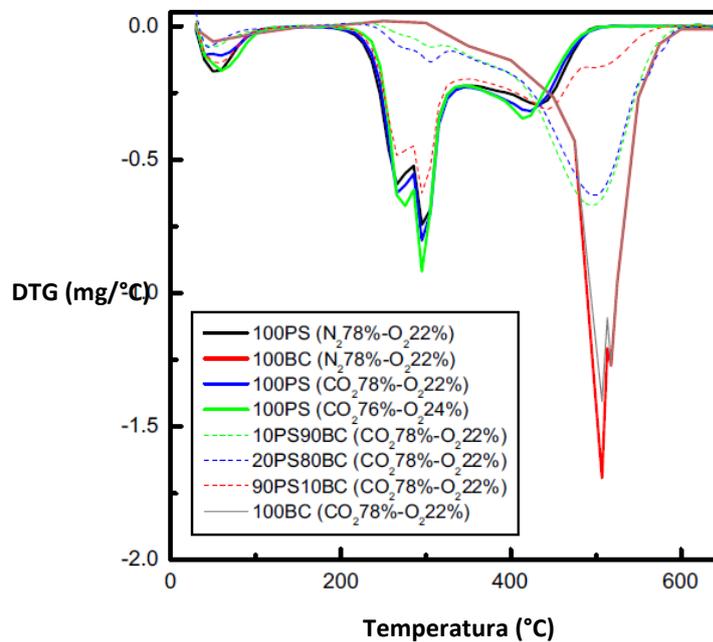


Figura 1-12. Perfiles DTG para carbón (BC) y biomasa (PS) obtenidos empleando condiciones de combustión convencional (O₂/N₂) y oxi-combustión (O₂/CO₂) [59]

Tabla 1-3. Parámetros cinéticos para el carbón, la biomasa y sus mezclas en condiciones oxi-combustión (22 % O₂/ 78 % CO₂) [59]

Composición (%)	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
100 % BC	82.84	1.57 x 10 ⁻⁷
90 % BC-10 % PS	79.98	2.38 x 10 ⁻⁷
80 % BC-20 % PS	64.20	3.8 x 10 ⁻⁶
10 % BC-90 % PS	36.49	1.67 x 10 ⁻⁴
100 % PS	32.11	6.13 x 10 ⁻⁴

En términos generales, los estudios realizados para la pirólisis de las mezclas han establecido una relación directa entre la reactividad y los cambios morfológicos del carbón al emplear las mezclas, puesto que en el caso de los carbonizados derivados de las mezclas C/B, se evidencia un cambio considerable en la morfología del carbón, como se puede apreciar en la Figura 1-13 (a) y (b) para un carbón sub-bituminoso mezclado con cascarilla de arroz [49].

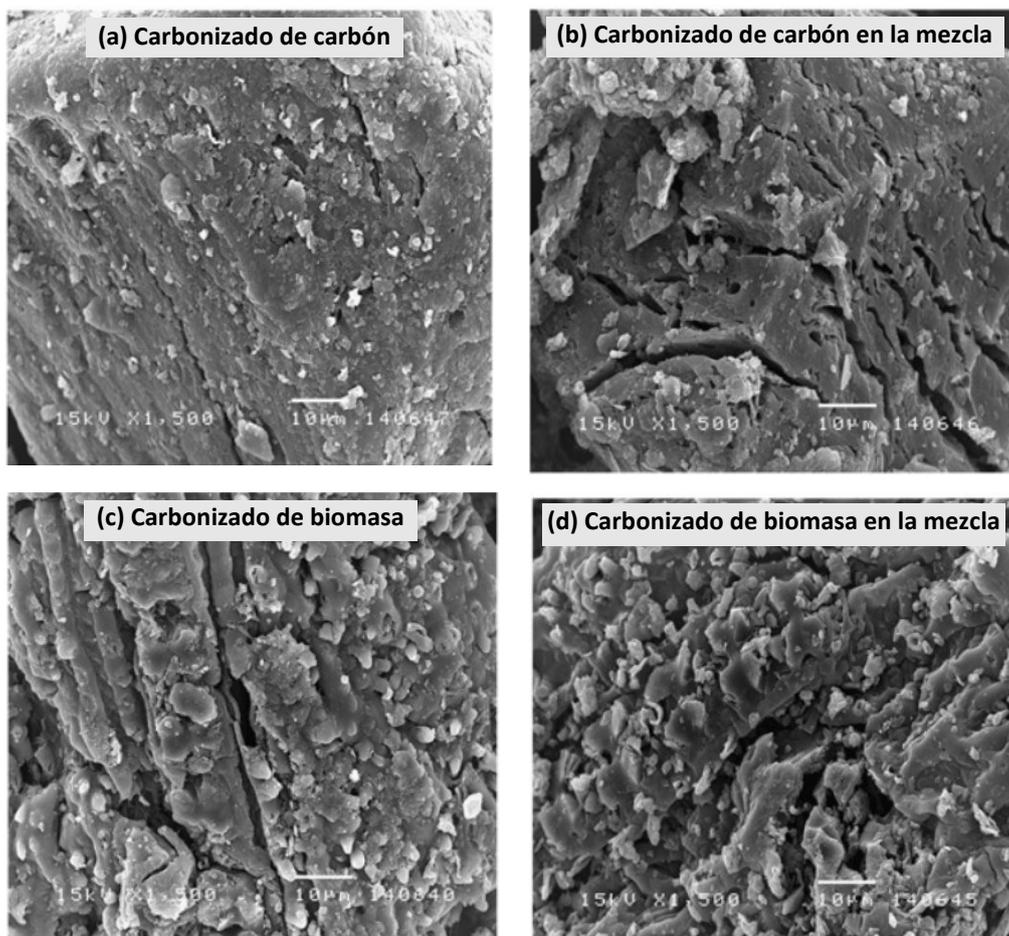


Figura 1-13. Imágenes SEM para los carbonizados de carbón y biomasa obtenidos luego de la pirólisis de manera individual (a) y (c), y su mezcla empleando una proporción 1:1; carbonizados de carbón en la mezcla (b) y carbonizado de biomasa en la mezcla (d) [49]

Una de las razones del cambio en la morfología del carbonizado puede estar relacionada con la materia volátil liberada desde la biomasa durante la co-pirólisis, la cual al liberarse interactúa con las partículas próximas del carbón promoviendo la formación de cavidades y, por lo tanto, el mejoramiento de la difusión de los gases de reacción.

Por otro lado, es importante considerar que la mayor reactividad durante la co-pirólisis puede ser el resultado de la mayor proporción en las relaciones H/C y O/C para la biomasa, lo cual puede dar lugar a la generación de una gran cantidad de radicales $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$ que actúan como especies donadoras de hidrógeno, promoviendo el craqueo de compuestos aromáticos en el carbón. De este modo, podrían estarse suprimiendo reacciones secundarias como condensación, repolimerización, entre otras [49, 61].

1.4.2. Efecto de las interacciones entre los principales componentes de la biomasa y el carbón sobre el comportamiento térmico y las características texturales

Como se ha mencionado anteriormente, las diferencias en las propiedades fisicoquímicas entre el carbón y la biomasa, conducen a modificaciones en el comportamiento térmico y cinético de los combustibles empleados en procesos termoquímicos de manera individual respecto al comportamiento de las mezclas. De este modo, con el propósito de obtener mayor comprensión de las interacciones entre el carbón y la biomasa durante dichos procesos, algunos autores han evaluado el comportamiento térmico durante la co-pirólisis del carbón con cada uno de los componentes principales de la biomasa, puesto que esta etapa preliminar determina las características cinéticas en los procesos posteriores (combustión y gasificación).

Los resultados obtenidos para el proceso de desvolatilización de las mezclas de un carbón sub-bituminoso (BC), con cada uno de los componentes: hemicelulosa (HCE), celulosa (CE) y lignina (LIG) son mostrados en la Figura 1-14, indicando que independiente de la proporción de carbón empleada en la mezcla con cada componente, existe interacción entre las especies liberadas a partir de la descomposición térmica de cada uno de los componentes con los fragmentos generados por la fractura de macromoléculas del carbón, puesto que se presentan variaciones en las intensidades y número de picos de las derivadas en comparación con el comportamiento térmico de los combustibles sin mezclar Figura 1-14 (a).

Por otro lado, como se indica en la Tabla 1-4, el incremento en el índice de desvolatilización para las mezclas de carbón con celulosa y lignina en comparación con los valores obtenidos para los combustibles de manera individual, sugieren que estos dos componentes son los responsables de la promoción de materia volátil en el carbón y por lo tanto de los cambios en la estructura del carbonizado producto de la co-pirólisis, puesto que, de acuerdo a los autores [62], cambios significativos en la estructura sólida pueden explicar las variaciones en las energías de activación, las cuales

de acuerdo a este estudio disminuyen considerablemente respecto a los valores obtenidos de manera individual, al emplear una proporción 1:1 (Figura 1-15).

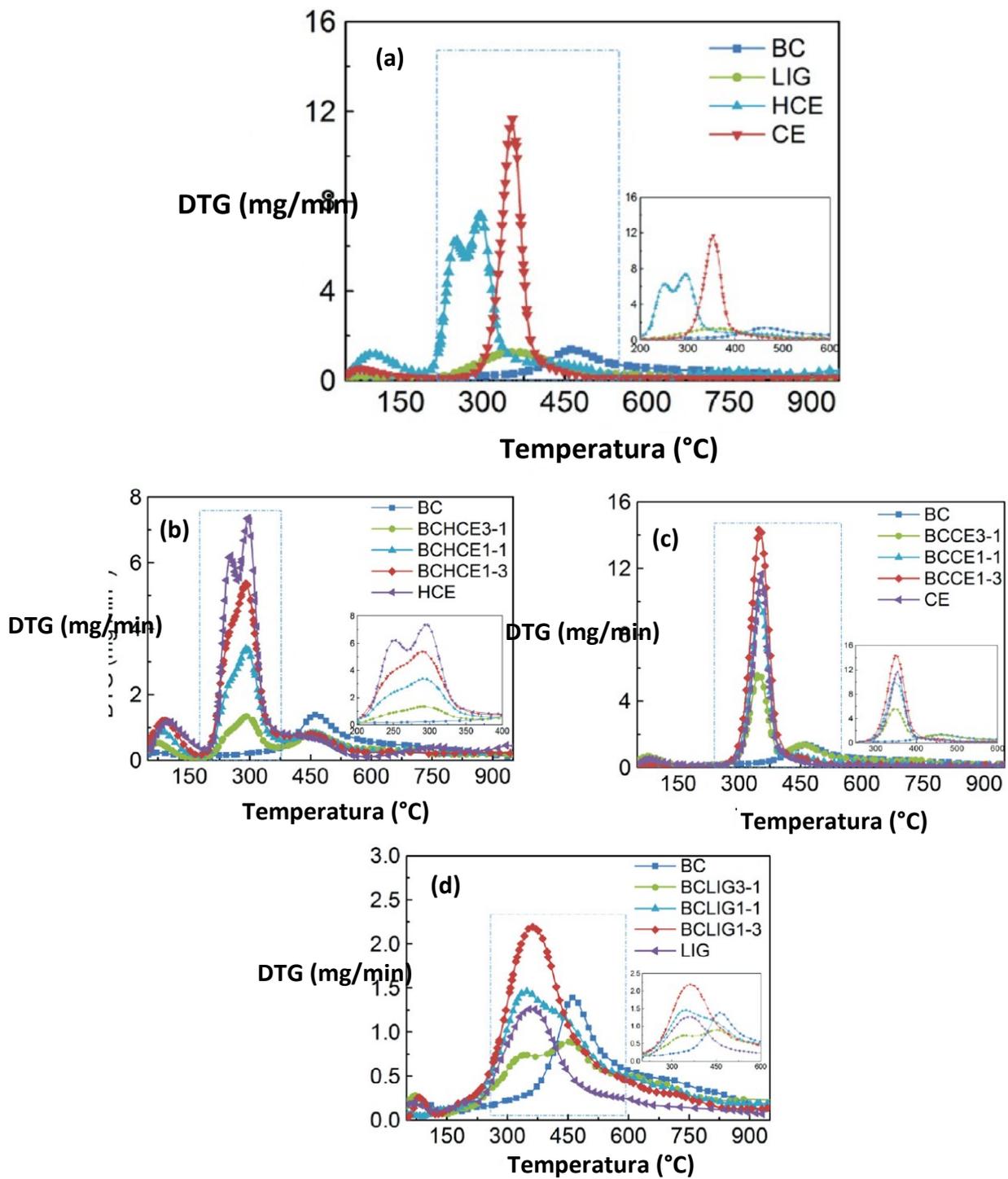


Figura 1-14. Perfiles DTG comparativos para las mezclas de carbón (BC) con los componentes principales de la biomasa HCE (b), CE (c) y LIG (d) [62]

Tabla 1-4 . Índices de desvolatilización (Di) para el carbón y las mezclas con componentes de biomasa [62]

D_i ($10^{-8} \text{mg min}^{-1} \text{°C}^{-3}$)		
BC 4.97	BCCE1-3	CE
	260.62	246.49
	BCHCE1-3	HCE
	85.16	141.36
	BCLIG1-3	LIG
	12.85	10.77

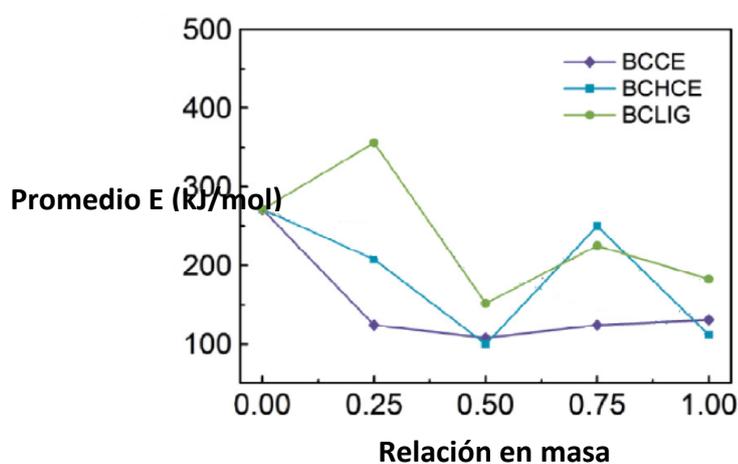


Figura 1-15. Energías de activación promedio para las mezclas de carbón con los principales componentes de la biomasa lignocelulósica empleando diferentes proporciones [62]

El carácter no aditivo de los valores promedio para la energía de activación fue atribuido a efectos sinérgicos entre el carbón y los componentes principales durante la co-pirólisis. En una biomasa real, este fenómeno podría ser causado por efectos competitivos entre los tres componentes; tales efectos fueron confirmados por otros autores [63] mediante el análisis de las características morfológicas y las variaciones en las áreas superficiales al emplear mezclas binarias: celulosa-xilano (C-X), celulosa-lignina (C-L) y xilano-lignina (X-L).

La Figura 1-16 y Figura 1-17 muestran las micrografías obtenidas para los componentes individuales frescos y pirolizados en comparación con las mezclas binarias. En la mezcla celulosa-xilano se observan formas globulares del xilano embebidas en las fibras de la celulosa, estas permiten preservar gran parte de la porosidad de cada componente. Por el contrario, para las mezclas de celulosa y xilano con lignina, se observan estructuras muy lisas que indican la fuerte influencia de la interacción con la lignina. Finalmente, los autores concluyeron que la celulosa constituye la fuente principal de carbonizados con

alta área superficial ya que, al comparar los valores en las mezclas con los obtenidos en los componentes individuales, se pudo apreciar un claro favorecimiento para el desarrollo de área superficial al interactuar con el xilano y la lignina, mientras en el caso de la interacción xilano- lignina, la evolución de área superficial es despreciable, como se puede apreciar en la Tabla 1-5.

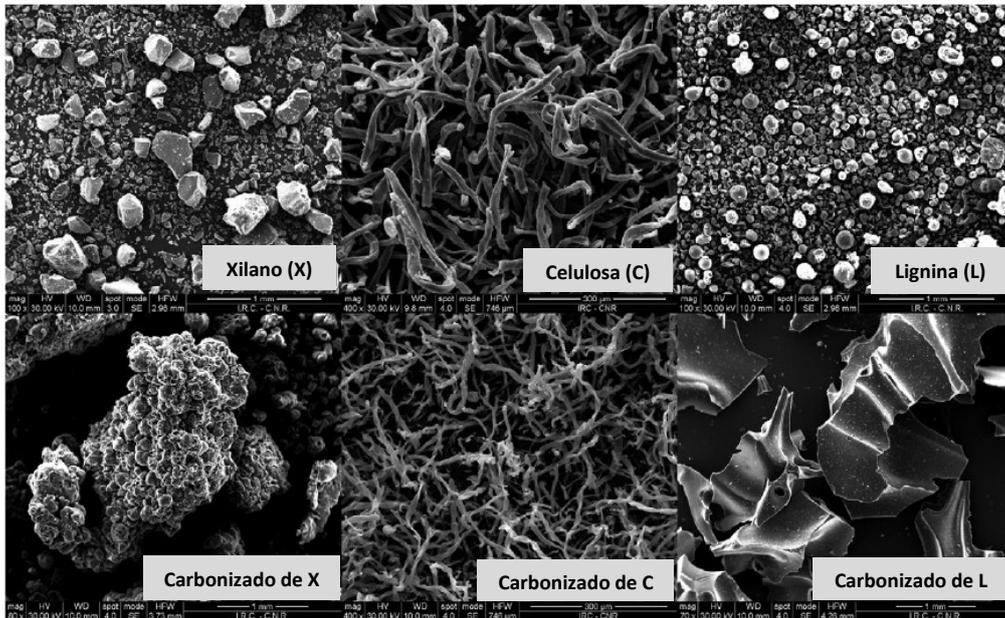


Figura 1-16. Imágenes SEM para los componentes principales de la biomasa frescos (imágenes superiores) y los carbonizados (imágenes inferiores) [63]

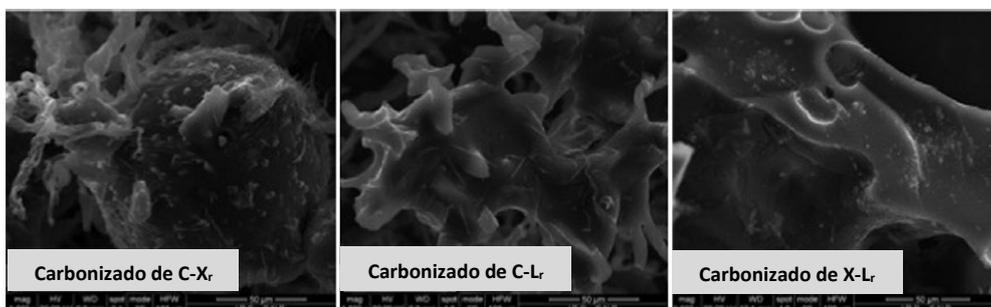


Figura 1-17. Imágenes SEM para los carbonizados de las mezclas binarias [63]

Tabla 1-5. Área superficial (BET) de los componentes y sus mezclas [63]

Área superficial (m ² /g)		
Xilano	Celulosa	Lignina
15	428	0
C-X	C-L	X-L
138	147	2

1.4.3. Efecto de la materia mineral en la reactividad durante proceso oxi-combustión

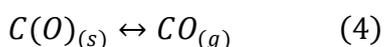
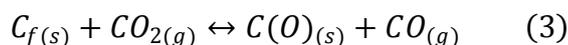
Teniendo en cuenta que las especies alcalinas y alcalinotérreas, juegan un papel importante como agentes catalíticos en los procesos de pirólisis, combustión y gasificación [64-66], es importante considerar que la mayor concentración de estas especies en la biomasa, puede contribuir al incremento en la reactividad cuando se emplean mezclas carbón/biomasa en procesos termoquímicos.

Específicamente para la reacción de gasificación de biomasa con CO_2 , al evaluar el efecto de diferentes metales (K, Na, Ca, Mg y Fe) mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, se encontró el siguiente orden de reactividad: $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Mg}$ [67]. Los autores explican la mayor actividad del potasio debido a la formación de compuestos de intercalación, los cuales debilitan los enlaces C-C, incrementando la velocidad de gasificación, como ha sido propuesto por otros autores [68].

Particularmente, para el caso de los carbonizados de mezclas carbón/biomasa se ha sugerido una interacción importante entre el potasio liberado desde la biomasa y el carbonizado obtenido a partir de la co-pirólisis, posiblemente debido a que el K de la biomasa se condense sobre la superficie del carbonizado de carbón y de este modo, se presenta una mejora en la reactividad [49].

De acuerdo a lo mencionado, es necesario considerar que, en el proceso oxi-combustión de mezclas C/B se pueden presentar reacciones de gasificación con el CO_2 que se encuentra en alta concentración (gas de balance) mediante dos formas: gasificación no catalizada y catalítica.

En el primer caso, el modelo básico propuesto supone considerar un mecanismo de intercambio de oxígeno que consta de dos etapas [69, 70].

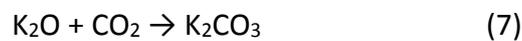


Donde en la etapa (3) una molécula de CO_2 se disocia al reaccionar con un C_f , adecuado para producirse la reacción, originando una molécula de CO en fase gaseosa y formando un sitio oxidado, C(O). La gasificación del carbón o la biomasa ocurre en la etapa (4), en la cual se produce la descomposición de estos complejos que originan monóxido de carbono y se genera un nuevo sitio activo C_f .

En el caso de la reacción catalizada, la gasificación procede de manera similar, salvo que el catalizador está involucrado en la reacción, posiblemente a través de la disociación del agente oxidante para la formación del complejo oxigenado y la subsecuente evolución de CO como ha sido sugerido previamente [71].

El K_2CO_3 ha sido sugerido en diversos estudios como un catalizador bastante efectivo para las reacciones de gasificación de carbón [72-78], de este modo, con el propósito de explicar su alta reactividad en el proceso, muchos tipos de intermediarios y diversos mecanismos de activación han sido propuestos. Para el caso de los intermediarios, se han incluido especies de potasio metálico, óxidos y carbonatos (K , K_2O , K_2O_2 , K_2CO_3), también complejos como $-CO_2K$, $K-O-C$, $-CK$ y clústeres [11, 75].

En cuanto al mecanismo de activación, uno de los más aceptados, sugiere un ciclo redox para la gasificación en presencia de los carbonatos de metales alcalinos, el cual es ilustrado en las ecuaciones (5)-(7) para el K_2CO_3 [72, 75, 79].



La Figura 1-18 muestra el esquema propuesto por algunos autores para explicar el ciclo mencionado, teniendo en cuenta diferentes interacciones K_2CO_3 -carbón [75].

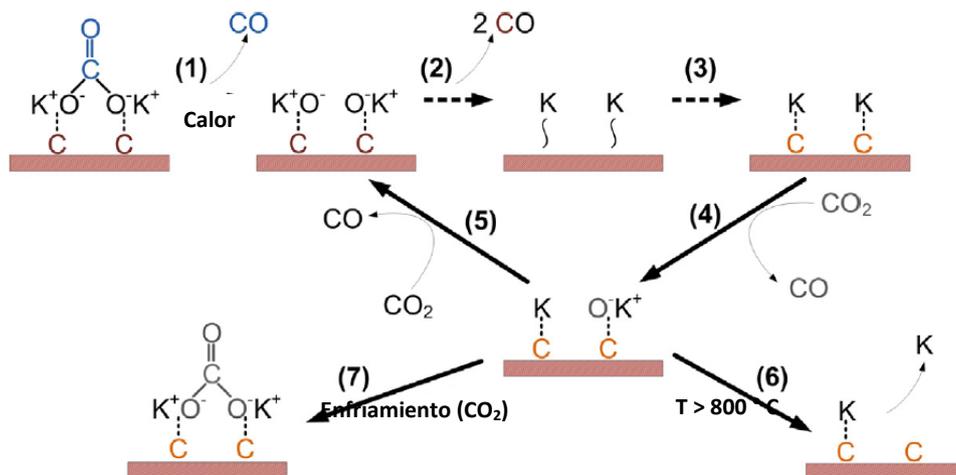


Figura 1-18. Interacción del K_2CO_3 con la superficie del carbón durante el proceso de transformación termoquímica [75]

1.5. Aspectos relevantes de la revisión de la literatura

El uso de mezclas carbón/biomasa en procesos termoquímicos para la obtención de energía representa una de las alternativas más recientes para la reducción de emisiones de CO_2 . De este modo, una gran cantidad de estudios se han enfocado en el análisis de las diferencias entre el comportamiento termoquímico de diversos carbones y biomásas a partir de diferentes fuentes. Por lo tanto, la influencia que tiene la sustitución parcial de carbón por biomasa en las características de combustión como temperatura de ignición, estabilidad de llama, emisión de contaminantes y eficiencias del proceso, respecto al comportamiento de los combustibles cuando son usados de manera

independiente ha sido establecida y se ha asumido que las variaciones están asociadas a las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de estos materiales.

Las características morfológicas y texturales del carbonizado de carbón son fuertemente influenciadas por la presencia de materia volátil, materia mineral y las interacciones entre los componentes principales de la biomasa durante el proceso de co-pirólisis, de este modo el uso de mezclas en el proceso oxi-combustión ha sido sugerido como un sistema más reactivo. Sin embargo, es necesario realizar estudios más profundos para intentar explicar la reactividad hacia procesos de gasificación.

A pesar de que el alto contenido de materia mineral en la biomasa en comparación con el carbón puede favorecer la ocurrencia de reacciones de gasificación catalizadas con el CO_2 que se tiene en alta concentración bajo condiciones oxi-combustión, actualmente (para el conocimiento de los autores) no se encuentran estudios en el área de oxi-combustión empleando mezclas C/B donde se realice el seguimiento de los gases producidos durante el proceso para confirmar la gasificación del carbonizado con el CO_2 de balance. Por lo que esto constituye un tema que sigue abierto a la investigación y es materia de interés de esta tesis doctoral.

Con el escenario descrito, se plantea entonces la hipótesis que, la adición de biomasa lignocelulósica al carbón para su uso como combustible en sistemas oxi-combustión modifica las propiedades morfológicas y características químicas del carbonizado, incrementando la reactividad hacia reacciones de gasificación con el CO_2 .

Con el ánimo de verificar la hipótesis planteada, en la presente investigación se usó CO_2 marcado isotópicamente $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ para determinar la participación del gas de balance en reacciones de gasificación durante procesos de oxi-combustión. De este modo, es posible realizar un seguimiento del monóxido de carbono generado, e identificar el proceso que permite su evolución: producto de la oxidación de un sitio activo por el oxígeno ($^{16}\text{O}_2$), proveniente de reacciones de oxidación en fase gaseosa ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$), o la desorción de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ producto del rompimiento de enlaces C-C en el carbonizado como consecuencia de la reacción con átomos de oxígeno del $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; este último producto permitiría evidenciar la reacción de gasificación en el proceso oxi-combustión.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la adición de biomasa lignocelulósica en la reactividad de reacciones de gasificación con CO₂ en la oxi-combustión de carbón

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar el efecto de las condiciones de pirólisis en las características fisicoquímicas del carbonizado
- ✓ Establecer diferencias entre el comportamiento de las mezclas carbón/biomasa y carbón con cada uno de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica en el proceso oxi-combustión
- ✓ Determinar el efecto catalítico del potasio en reacciones de gasificación dentro de un proceso de oxi-combustión de carbón/biomasa
- ✓ Evaluar la contribución del CO₂ en la conversión del material carbonoso en un proceso de oxi-combustión empleando marcación isotópica ¹³C¹⁸O₂

2.3. Técnicas de caracterización

La información asociada a las propiedades fisicoquímicas de las muestras empleadas en esta tesis, permite identificar factores claves que determinan el comportamiento de éstas durante los procesos de transformación termoquímica involucrados en el proceso oxi-combustión. Para obtener dicha información, se emplearon las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), desorción a temperatura programada (TPD), análisis elemental, fisorción de N₂ (área superficial específica (BET)), absorción atómica (AA), fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de masas (MS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X (EDX).

En este capítulo se hará una breve descripción de las técnicas y equipos utilizados.

2.3.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico consiste en registrar los cambios de masa que presenta una muestra como consecuencia de la temperatura y la atmósfera de reacción. Estos cambios están dados por reacciones de deshidratación, descomposición, desorción, adsorción, oxidación, reducción, entre otras. Las reacciones que se presentan pueden estar asociadas a reacciones con los gases empleados o transformaciones térmicas del material. Los gases utilizados en esta técnica dependerán de las reacciones que se deseen evaluar; de este modo, se pueden emplear gases inertes, reactivos o mezclas de estos. El calentamiento se puede hacer con rampas de calentamiento lineales y no lineales (métodos de alta resolución) o análisis isotérmicos [80]. Cabe resaltar que los cambios de los gases se pueden realizar en cualquier fase del análisis.

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo TA Instruments Q500 equipado con un porta muestra de platino, con una sensibilidad de 0.001 mg y un horno que alcanza temperaturas de análisis hasta 1400 °C. La metodología seguida para los análisis termogravimétricos varía dependiendo del análisis específico, por lo tanto, estas se mencionarán en la introducción de los diferentes resultados en cada capítulo.

2.3.2. Desorción a temperatura programada

La técnica Desorción a Temperatura Programada (TPD, por sus siglas en inglés) permite obtener información de la química superficial de los materiales carbonosos a partir de las reacciones de descomposición inducidas mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada; así, los complejos superficiales oxigenados de los materiales carbonosos son eliminados en atmósfera inerte en forma de CO, CO₂ y H₂O [81-83]. Los gases producidos en el reactor son analizados mediante MS y de esta forma es posible conocer la concentración de las especies en función de la temperatura, determinada a su vez por su estabilidad térmica. El sistema empleado para realizar el análisis TPD-MS

simultáneamente con termogravimetría es un equipo compuesto de una termobalanza de TA Instruments modelo SDT Q600, acoplada a un espectrómetro de masas Thermostat, Balzers modelo GSD 300 T3. Para realizar el análisis, se empleó una cantidad de muestra aproximada de 10 mg en la termobalanza bajo un flujo constante de helio a 100 mL/min. El programa de calentamiento consistió de una rampa de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 120 °C, con una isoterma a esta temperatura por 2 horas para purgar el sistema y eliminar la humedad adsorbida. Seguidamente, se continúa la rampa de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 900 °C.

2.3.3. Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras empleadas en esta tesis se realizó en un equipo de microanálisis TruSpec CHNS–O Leco Modelo 630-200-200. Durante este análisis las muestras son sometidas a combustión completa para dar lugar a la liberación de CO₂, H₂O, SO₂ y N₂, el cual es obtenido por reducción de óxidos de nitrógeno formado. La detección de los gases obtenidos en la combustión es realizada mediante celdas de infrarrojo para dióxido de carbono, dióxido de azufre y agua; para el nitrógeno la detección se realiza mediante detectores de conductividad térmica y para el contenido de oxígeno se emplea un detector paramagnético.

2.3.4. Fisisorción de N₂

La adsorción física (o fisisorción) de gases es una de las técnicas más usadas para estudiar la textura porosa de los sólidos. El objetivo es obtener isotermas de adsorción, mediante la relación entre el volumen adsorbido y la presión del gas a una temperatura constante, que permita calcular el área superficial específica, el tamaño y distribución de tamaño de poro de un sólido.

El equipo empleado para las medidas fue un Quantachrome modelo Autosorb-6B, el cual consta de una unidad de desgasificación con un sistema de vacío y seis hornos independientes que permiten eliminar gases y vapores adsorbidos por la muestra previo a la determinación de la isoterma.

El N₂, en su punto de ebullición (-196 °C), es el adsorbato usado con más frecuencia para obtener isotermas de adsorción [84, 85] y fue el empleado para el análisis del carbón, la biomasa y los diferentes carbonizados obtenidos.

Para el análisis, se empleó una cantidad aproximada de 150 mg de muestra, la cual fue previamente desgasificada por 4 horas a 150 °C para los materiales frescos y 250°C para los carbonizados; el modelo empleado para la determinación de las áreas superficiales específicas fue BET (Brunauer, Emmet y Teller).

2.3.5. Absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica fue empleada con el propósito de determinar la cantidad de potasio en el carbón y la biomasa luego de la impregnación con K_2CO_3 . El análisis fue realizado empleando un equipo Thermo Scientific® Series 3000.

2.3.6. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición mineral de las muestras frescas e impregnadas fue obtenida empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca PANalytical referencia Axios Max Mineral. La técnica tiene como finalidad principal el análisis químico de los elementos comprendidos entre el flúor y el uranio, ya sea de manera cualitativa o cuantitativa en atmósfera inerte (helio) [86]. La medida se realizó empleando el software Omnia para FRX y el resultado obtenido es expresado en forma del óxido más estable del elemento detectado.

2.3.7. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica de análisis cualitativo y cuantitativo de especies iónicas, las cuales son generadas por diferentes técnicas de ionización, como son: el impacto electrónico, ionización por láser, ionización química entre otras [87]. Una vez ionizada la muestra, los iones son dirigidos a una cámara que se encuentra a ultra alto vacío en la cual se da una separación selectiva de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). Posteriormente estos iones son enviados al detector. Los análisis MS se realizaron utilizando un equipo Balzers Omnistar modelo (GSD300). Los experimentos fueron realizados empleando un sistema de inyección en forma de pulsos de volumen y presión conocidos de CO_2 marcado isotópicamente ($^{13}C^{18}O_2$); el montaje empleado es mostrado en la Figura 2-1.

La alimentación de los gases de arrastre o reacción al micro-reactor tubular de cuarzo, el cual se encuentra en el interior del horno horizontal (éste a su vez posee un controlador de temperatura y dos termopares, uno para la muestra y otro para el horno); se da mediante el uso de cuatro líneas que permiten emplear diferentes gases y son ingresados empleando controladores de flujo másico. En este caso, se empleó He hasta alcanzar la temperatura deseada, y posteriormente se realizó el cambio a O_2 para iniciar el proceso oxi-combustión con los pulsos de $^{13}C^{18}O_2$ mediante el uso de una válvula de seis vías (Figura 2-2).



Figura 2-1. Montaje experimental para los experimentos empleando pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$

1. Controlador de flujo másico
2. Líneas para el ingreso de gases al sistema de reacción
3. Cilindro del gas marcado isotópicamente ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$)
4. Controladores de presión
5. Válvula de seis vías
6. Controladores de temperatura
7. Micro-reactor
8. Horno horizontal

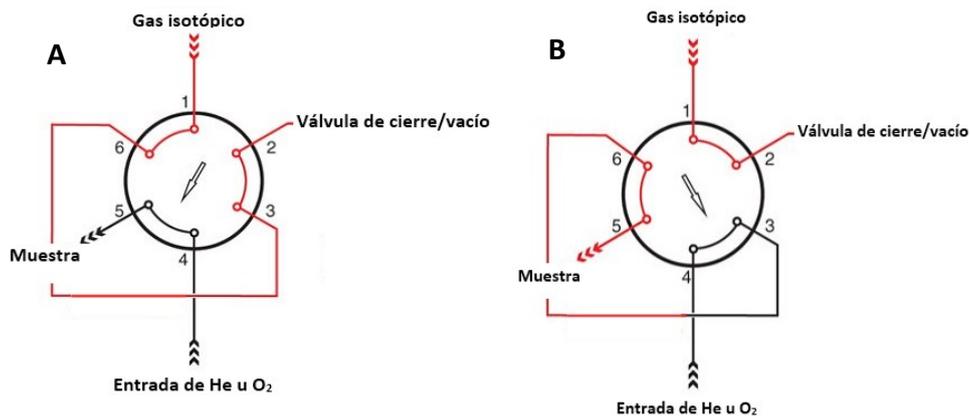


Figura 2-2. Válvula de seis vías. Posiciones A y B

En posición A, las válvulas 2-3, 4-5 y 6-1 se conectan entre sí permitiendo el llenado del "loop" de la muestra; mientras en posición B, la conexión de las válvulas cambia. Se unen 1-2, 3-4 y 5-6; en esta posición, el gas pulsado ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) es inyectado en el gas de arrastre (O_2) para ingresar al reactor y posteriormente al espectrómetro de masas.

Luego de cada pulso, la válvula es retornada a la posición A, para llenar el volumen con el gas isotópico y previo al llenado, el O₂ es evacuado desde el “loop” de la muestra mediante una bomba de vacío. De este modo, se garantiza que el pulso que se introduce no contiene trazas del gas de arrastre.

2.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Es una técnica de análisis superficial, que permite obtener información de la composición atómica superficial y naturaleza química de los elementos presentes en la superficie del material. Consiste en pasar un haz de rayos X sobre la muestra y medir al mismo tiempo la energía cinética de los electrones que escapan de la superficie, hasta una profundidad de 10 nm [88]. Por lo tanto, es una técnica que requiere de alto vacío.

Los espectros de XPS fueron obtenidos en un espectrómetro Thermo-Scientific K-Alpha equipado con una fuente de radiación monocromática Al-K α (1486.6 eV), se operó en el modo de energía constante con energías de paso de 200 eV para un amplio barrido del espectro y 50 eV en una exploración estrecha para medir selectivamente los elementos particulares. Las energías de enlace fueron calibradas con la energía de referencia (C1s) fijada a 284.6 eV y los datos fueron analizados empleando el software Advantage.

2.3.9. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. Está basada en el análisis de la luz dispersada luego de que un haz de luz monocromática incide sobre un material o compuesto. Una porción de esta luz es dispersada de manera inelástica experimentando ligeros cambios de frecuencia. Estos cambios de frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra [89].

Los espectros Raman fueron obtenidos empleando un espectrómetro Jasco NRS-5100, dentro de un rango de 100 cm⁻¹ y 3800 cm⁻¹. La fuente de excitación corresponde a un láser a 532 nm con una potencia de 4 mW. La deconvolución de los espectros fue realizada empleando funciones Lorentzianas.

2.3.10. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X

La microscopía electrónica se diferencia de sus técnicas ópticas homólogas en la fuente de energía utilizada. Mientras los microscopios ópticos usan un haz de fotones, el microscopio electrónico usa un haz de electrones altamente energéticos que son enfocados en la zona de la muestra que se va a observar. Mediante esta técnica, además de obtenerse un análisis de la morfología de las muestras también es posible obtener información de la estructura y composición de las mismas [90].

Las principales características del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Asimismo, es posible llevar a cabo un análisis cualitativo de la variación composicional gracias al análisis de la intensidad de los electrones dispersados (EDS/EDX).

Las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490 LV, en alto vacío con el fin de obtener imágenes en alta resolución. Para la preparación de las muestras, se tomaron 10 mg de muestra y se fijaron en una cinta de grafito. Adicionalmente, se les realizó un recubrimiento delgado con oro en el pulverizador catódico DENTON VACUUM Desk IV, con un espesor de capa de alrededor 10 nm. Lo anterior con el propósito de hacer la superficie conductora.

Para evaluar la morfología y topografía de las muestras, se empleó el detector de electrones secundarios (SEI). Luego se realizó un análisis elemental mediante una microsonda de rayos X-EDX (referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments), con el fin de evaluar características orgánicas o inorgánicas de la muestra.

CAPÍTULO 3. EFECTO DE LA ADICIÓN DE BIOMASA Y SUS PRINCIPALES COMPONENTES EN LA REACTIVIDAD DEL CARBÓN EN CONDICIONES OXI-COMBUSTIÓN

3.1. Introducción

La sustitución parcial de carbón por biomasa para la producción de energía se ha convertido en una opción bastante atractiva ya que representa un modo de combustión más limpio y adicionalmente, contribuye a la disminución de la dependencia de los combustibles fósiles.

Estudios previos han sugerido modelos de transformación térmica análogos para el carbón y la biomasa [55], ya que el rompimiento de enlaces químicos y grupos funcionales dan como resultado una transformación de la estructura del carbón y la biomasa en gases livianos, precursores de alquitranes y finalmente se obtiene un carbonizado, que como se mencionó en el Capítulo 1, corresponde a una estructura más organizada.

Sin embargo, es importante considerar que las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de la biomasa respecto al carbón, como el menor poder calorífico, densidad y contenido de carbono fijo, así como el mayor contenido de oxígeno y materia mineral [91], pueden inducir cambios en los procesos de transformación termoquímicos (pirólisis, combustión y gasificación) involucrados en el proceso oxi-combustión. De este modo, surge la necesidad de estudiar los cambios en el comportamiento térmico del carbón y la biomasa durante procesos de conversión termoquímica, teniendo como referencia el comportamiento asociado a los materiales individuales.

Teniendo en cuenta que el carbón es ampliamente empleado para la obtención de energía térmica en la industria cementera, que es una de las empresas más grandes en Colombia y constituye una de las principales fuentes de emisión de CO₂, en la primera parte de este capítulo se realiza una breve comparación entre las características térmicas de este combustible empleando los procesos de combustión convencional y oxi-combustión; con el propósito de evaluar el efecto de la sustitución de N₂ por CO₂ como gas de balance sobre las características térmicas. Esto permitiría tener una idea de cómo se ven afectados los sistemas industriales para el uso de carbón bajo condiciones oxi-combustión, aunque hayan sido desarrollados para combustión convencional, lo cual ha sido sugerido como un proceso viable con modificaciones menores [92].

El uso de mezclas C/B en el proceso oxi-combustión representa una opción más amigable al medio ambiente, en comparación con el uso de carbón de manera individual [7], adicionalmente conduce a la disminución de las temperaturas de ignición y energías de activación en comparación con el proceso empleando sólo carbón [39, 59]. Por lo tanto, en la segunda parte de este capítulo se presenta el efecto que tiene la adición de biomasa y sus componentes principales al carbón sobre la reactividad en un proceso oxi-combustión, ya que los resultados permiten tener un mejor entendimiento de los cambios generados en la estructura y morfología del carbonizado obtenido a partir de las mezclas, como se mostrará en el Capítulo 4.

3.2. Preparación de las muestras

Las muestras empleadas corresponden a un carbón sub-bituminoso y un residuo de biomasa lignocelulósica (*Acacia mangium*), ambos provenientes de una región antioqueña de Colombia. En la Tabla 3-1 se presentan los resultados obtenidos mediante análisis próximo y elemental para cada muestra, donde se puede apreciar un mayor contenido de materia volátil y oxígeno para la biomasa, lo cual implica cambios en las características de combustión en comparación con el carbón, que conduce a la obtención de menores temperaturas de ignición y energías de activación [93], afectando también las características fisicoquímicas del carbonizado obtenido por co-pirólisis. Adicionalmente, en la Tabla 3-2 se muestran los resultados para la composición química de las cenizas y poder calorífico del carbón y la biomasa, obtenidos por FRX y calorimetría (bomba calorimétrica), respectivamente. Es importante resaltar el mayor contenido de especies catalíticas como Ca y K en la biomasa; 2.5 % de Ca y 0.3 % de K, en comparación con los bajos contenidos en el carbón; 0.7 % de Ca y 0 % K (considerando los contenidos totales de ceniza para cada material), puesto que su presencia en el proceso oxi-combustión puede favorecer los procesos de transformación termoquímica. Sin embargo, el bajo poder calorífico de la biomasa en comparación con el carbón, indica que su uso individualmente para la obtención de energía no sería suficiente.

Tabla 3-1. Análisis próximo y elemental para el carbón y la biomasa

Muestra	Análisis próximo (BS) ^a			Análisis elemental (BS) ^a				
	Materia volátil (%)	Carbono fijo (%)	Cenizas (%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Carbón Sub-bituminoso	42	56	2.0	60.6	5.6	1.2	32.1	0.5
<i>Acacia mangium</i>	64	33	3.0	49.6	5.2	2.0	43.1	0.1

^aBase seca.

Los combustibles individuales, carbón y biomasa, fueron sometidos a un proceso de secado a 110 °C durante 24 h, posteriormente fueron molidos empleando un molino planetario y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula en el rango 425 µm – 600 µm (tamices de la serie ASTM). Las muestras obtenidas luego de este tratamiento fueron mezcladas en una proporción 80:20 carbón:biomasa, empleando un molino planetario a 400 rpm durante una hora.

Tabla 3-2. Resultados de FRX y poder calorífico para el carbón y la biomasa

Composición de cenizas (wt %)	Carbón Sub-bituminoso	<i>Acacia mangium</i>
Fe ₂ O ₃	51.62	0.85
CaO	34.43	84.07
SO ₃	9.09	1.33
TiO ₂	2.22	----
MgO	0.79	----
WO ₃	0.73	----
NiO	0.71	----
V ₂ O ₅	0.42	----
MnO	----	2.26
SiO ₂	----	0.86
K ₂ O	----	10.01
*PCS (kJ/kg)	23004	20728

*Poder calorífico superior

3.3. Condiciones experimentales

Los indicadores de reactividad fueron obtenidos a partir de la información obtenida de los perfiles termogravimétricos (TG) y sus correspondientes derivadas (DTG), empleando un analizador termogravimétrico (Q500-TA Instruments). Los perfiles comparativos y los parámetros cinéticos de los combustibles individuales y las mezclas durante el proceso oxi-combustión, fueron obtenidos empleando las condiciones que se muestran en la Tabla 3-3 y el montaje experimental de la Figura 3-1. Es importante mencionar que para la comparación entre los procesos de combustión convencional y oxi-combustión del carbón, se emplearon las mismas condiciones, pero la mezcla de gases fue O₂/N₂ para el proceso convencional y O₂/CO₂ durante la oxi-combustión.

Tabla 3-3. Condiciones para la obtención de parámetros cinéticos en los procesos de combustión convencional y oxi-combustión

Temperatura final (°C)	600
Velocidad de calentamiento (°C/min)	3, 5 y 10
Flujo total O ₂ /CO ₂ u O ₂ /N ₂ (scc/min)	60
Composición de las mezclas de gases evaluadas (% v/v)	21 O ₂ /79 N ₂ y 21 O ₂ /79 CO ₂
Cantidad de muestra (mg)	
(carbón, carbón/biomasa y carbón/xilano/celulosa/lignina)	12
Biomasa	8

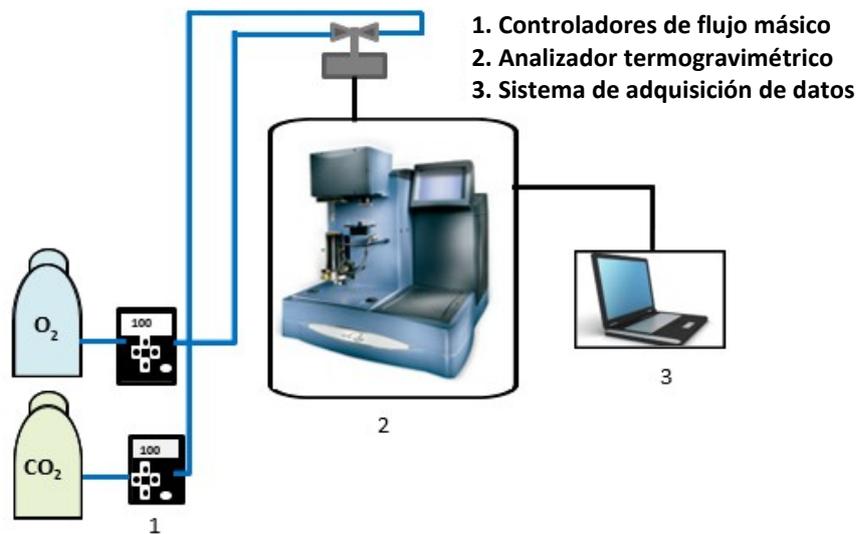


Figura 3-1. Montaje experimental para la determinación de parámetros cinéticos bajo combustión convencional y oxi-combustión

3.4. Características térmicas del carbón bajo los procesos de combustión y oxi-combustión

Al sustituir el N₂ del aire por el CO₂ en el proceso oxi-combustión las características de combustión tales como temperatura de la partícula, temperatura de gas, procesos de ignición y propagación de la llama, transferencia de calor, difusividad, conversión, emisión de contaminantes, entre otras se ven afectadas [3, 32, 94].

Algunos autores han sugerido que, al emplear una presión parcial de O₂ en el rango de 28 % - 35 % en el proceso oxi-combustión, se obtienen características de llama similares a las del proceso convencional [35, 95], de este modo, al trabajar en este rango, es posible suplir la demanda energética actual mediante el uso de las plantas actuales con un beneficio adicional en relación a la disminución en la emisión de contaminantes. Sin embargo, el porcentaje de O₂ necesario depende del combustible empleado [95].

En el presente estudio se empleó la misma proporción de oxígeno que en la combustión convencional (21 % O₂) para analizar las diferencias en la reactividad del carbón en procesos de combustión y oxi-combustión, ya que es de gran interés observar el efecto del gas de balance (CO₂) sobre el comportamiento térmico y los parámetros cinéticos, que permitan explicar las variaciones en la reactividad, teniendo como punto de referencia los resultados obtenidos para la combustión con aire.

Con el fin de analizar el efecto de la variación en la concentración de O₂ y el gas de balance, se realizó un análisis comparativo de los perfiles termogravimétricos incrementando gradualmente la concentración de O₂ desde 21 % hasta un contenido máximo de 50 % y de este modo, disminuyendo la proporción del gas de balance (CO₂) también hasta 50 %, manteniendo como base un flujo total de 60 scc/min.

La Figura 3-2 muestra los perfiles TG para el proceso oxi-combustión, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Como se puede apreciar, el proceso de combustión de carbón es afectado significativamente por la concentración de O₂ ya que su incremento conduce a sistemas de mayor reactividad.

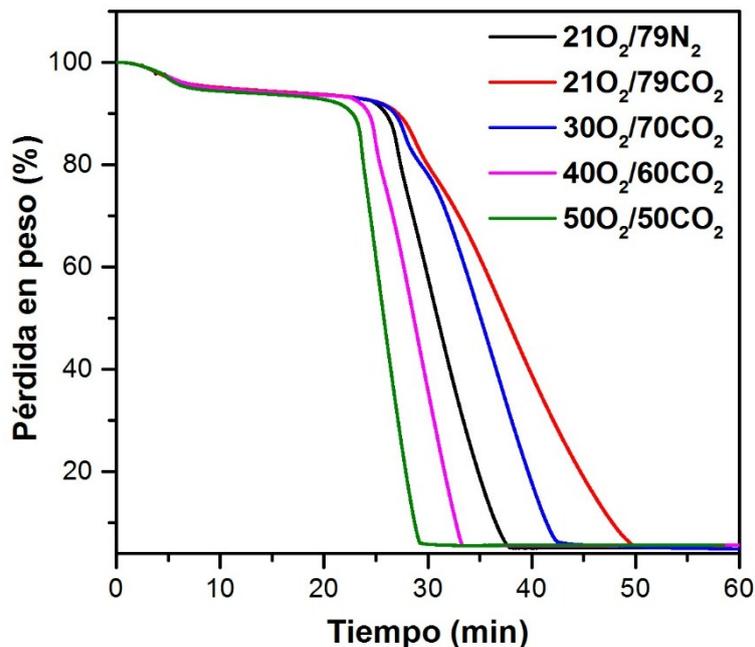
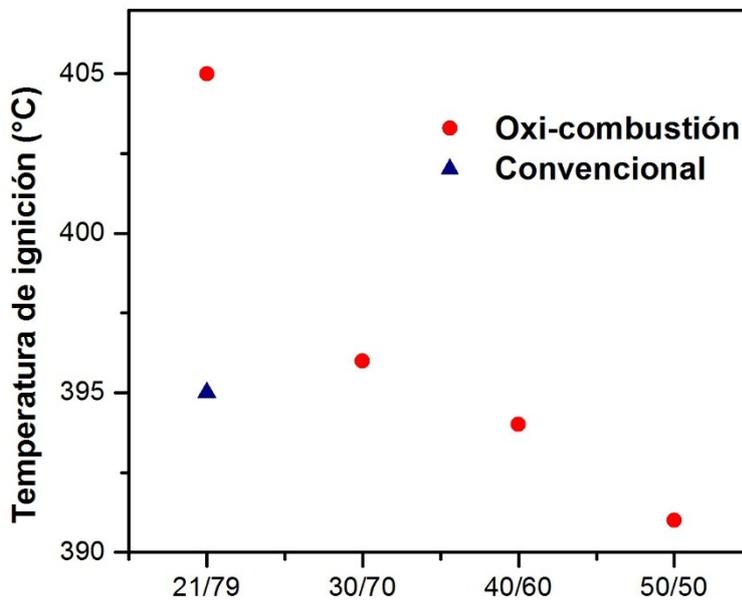


Figura 3-2. Perfiles comparativos TG del proceso oxi-combustión de carbón para 21, 30, 40 y 50 % O₂ en CO₂

A medida que incrementa la concentración de O₂ se da un aumento en la pendiente de la curva que describe la disminución en peso del carbón debido a la combustión del mismo, llevando a una disminución en el tiempo requerido para el consumo total del material carbonoso. Este comportamiento podría ser atribuido a la mayor cantidad de O₂ disponible para interactuar con los sitios reactivos de la muestra y de este modo generar mayores cambios físicos y químicos en el carbonizado obtenido, favoreciendo la posterior difusión del CO₂ al interior de la partícula y como consecuencia se obtienen

menores tiempos de consumo, producto de la participación del CO₂ en reacciones de gasificación.

Estudios previos han reportado incrementos en la temperatura de las partículas de carbón con el incremento en la concentración de O₂ [96], lo cual tiene un papel importante para el proceso de conversión termoquímica, puesto que se favorecen las reacciones endotérmicas de gasificación. De este modo, como se puede apreciar en la Figura 3-3, al sustituir N₂ por CO₂ como gas de balance, empleando la misma proporción de O₂ (21 %) se presentan variaciones en la temperatura de ignición, asociadas a diferentes factores [3]: el mayor calor específico del CO₂ en comparación con el N₂, la menor difusión del O₂ en CO₂ en comparación con la difusión en N₂ [96, 97], lo cual afecta la combustión del carbonizado de carbón y sus volátiles, retardando el proceso de consumo, así como posibles reacciones de gasificación que pueden presentarse con el CO₂.



Relación de oxígeno con balance de N₂ o CO₂

Figura 3-3. Temperatura de ignición del carbón en combustión convencional y oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min; metodología descrita en el Numeral 3.8.

Al incrementar la concentración de O₂ en el proceso oxi-combustión, la temperatura de las partículas de carbón y del sistema incrementan y, por lo tanto, las temperaturas de ignición se hacen comparables con las del proceso convencional. Adicionalmente, se favorece la ocurrencia de las reacciones de gasificación (endotérmicas) y de este modo, reduce los tiempos y temperaturas de ignición en el proceso oxi-combustión. Cabe resaltar que, aunque las diferencias en las temperaturas y tiempos de ignición observadas no son tan marcadas al emplear el carbón con diferentes concentraciones de oxígeno en el proceso oxi-combustión, existe una tendencia clara hacia la reducción en las temperaturas y tiempos de consumo del carbón, se pudo observar una diferencia

de 14 °C y 7 min al pasar del sistema con 21 % O₂ a 50 % del mismo gas. Este comportamiento es bastante razonable, puesto que las especies más reactivas pueden reaccionar fácilmente. Sin embargo, la conversión de las especies menos reactivas en la estructura del carbón, se verá favorecida por el rápido consumo de las especies más reactivas, puesto que estarán más disponibles en la superficie del carbón para la adsorción de O₂ y CO₂, incrementando la velocidad de consumo.

3.5. Diferencias en las características de combustión del carbón y la biomasa

Como se mencionó en el Capítulo 1, la combustión de las mezclas carbón/biomasa representa una de las alternativas más recientes para la reducción de las emisiones de CO₂, especialmente bajo las condiciones de oxi-combustión [6]; sin embargo, debido a que los diferentes tipos de biomasa que se emplean con mayor frecuencia para la obtención de energía que incluyen madera, aserrín, cascarilla de arroz, fibra de coco, paja, mazorcas de maíz, entre otras [98], presentan diferentes características de humedad, contenido de materia volátil y oxígeno, entre otras, así como la diferencia en la reactividad que presentan estos dos materiales debido a la estructura química específica que poseen, conducen a variaciones en el proceso de combustión en términos de emisiones, tiempo de consumo, flujos de gas suministrado y eficiencia [98].

Las diferencias en los perfiles termogravimétricos del carbón sub-bituminoso y la biomasa lignocelulósica, observadas en la Figura 3-4 para el proceso oxi-combustión, pueden asociarse principalmente a las diferencias en la composición de estos dos materiales, como se indicó en la Tabla 3-1, siendo de gran importancia la mayor cantidad de materia volátil presente en la biomasa, ya que puede conducir a una descomposición más rápida. De este modo, al realizar la mezcla carbón/biomasa se puede esperar una mejora considerable en la ignición del carbón puesto que no habría una competencia entre estos dos combustibles por el oxígeno disponible, como fue reportado previamente para la adición de biomasa a dos carbones de diferente rango [40].

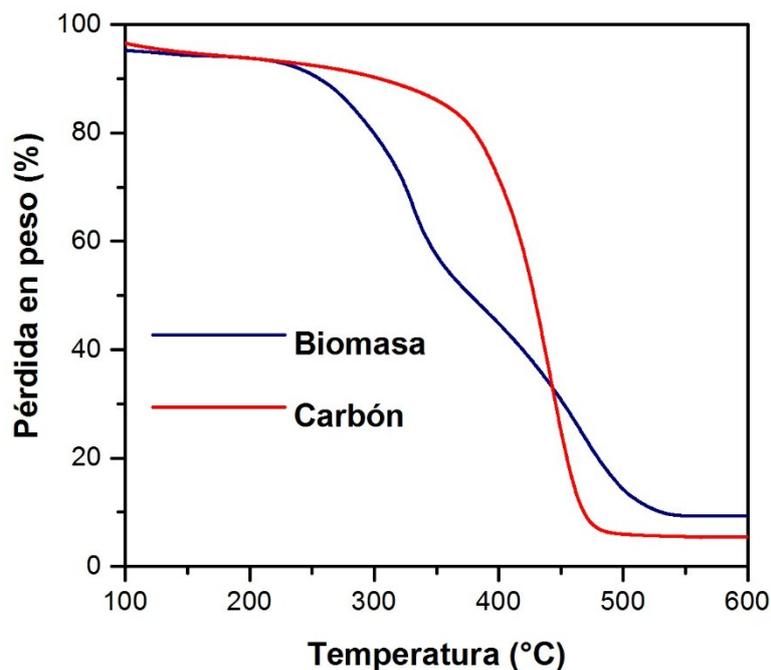


Figura 3-4. Perfiles comparativos TG del carbón y la biomasa bajo condiciones oxi-combustión (21 % O₂ – 79 % CO₂), velocidad de calentamiento 5 °C/min.

Para obtener mayor información sobre los eventos involucrados durante la oxi-combustión del carbón y la biomasa empleada, se graficaron las curvas DTG que se aprecian en la Figura 3-5. Para la biomasa se pueden apreciar dos picos bien definidos con máximos a 320 °C y 460 °C, mientras para el carbón sólo se aprecia un pico a una temperatura de 450 °C. Estos resultados indican una mayor reactividad para la biomasa en comparación con el carbón y mayor heterogeneidad, ya que cada pico en la biomasa sugiere la presencia de especies con diferencias en reactividad. La mayor reactividad de la biomasa en comparación con el carbón puede estar asociada a su mayor contenido de oxígeno, materia volátil y mineral, así como a las características de su estructura, ya que los enlaces tipo éter presentes en los componentes mayoritarios (hemicelulosa (xilano), celulosa y lignina) son relativamente débiles en comparación con los hidrocarburos policíclicos aromáticos presentes en la estructura del carbón, y de este modo, se descomponen más fácilmente a una menor temperatura. Sin embargo, la temperatura para la segunda señal de oxidación de la biomasa es muy cercana a la del carbón; indicando que se tiene la presencia de un carbonizado de origen vegetal con reactividad similar a la del carbón, debido a las descomposiciones previas.

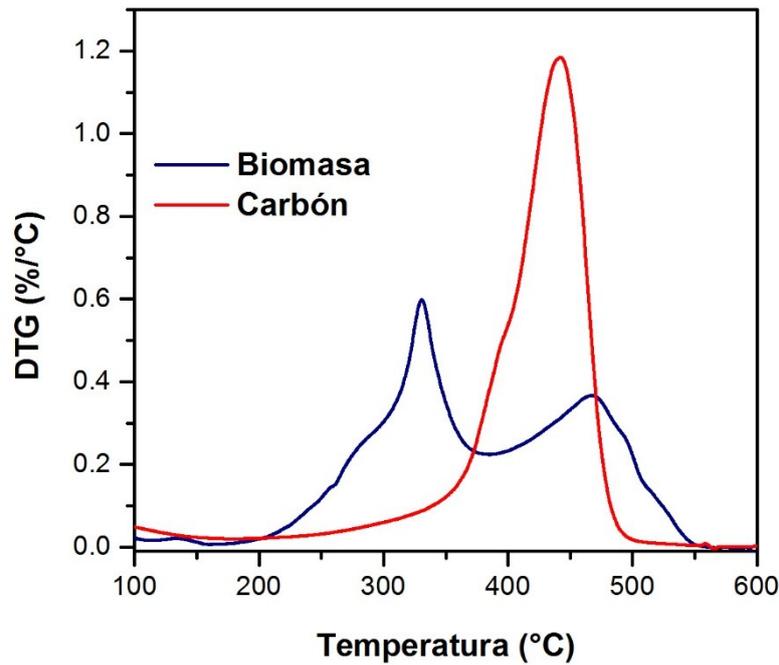


Figura 3-5. Perfiles comparativos DTG del carbón y la biomasa bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min.

Con el fin de determinar el efecto de la adición de biomasa en las características del carbonizado formado se realizaron mezclas con los principales componentes de la biomasa y el carbón.

3.6. Efecto de la adición de la biomasa en la reactividad del carbón. Análisis comparativo entre el comportamiento térmico de la biomasa y sus principales componentes

En los últimos años un gran número de estudios han reportado un efecto sinérgico al sustituir parcialmente carbón por biomasa, particularmente durante la co-pirólisis y co-gasificación [99-102]. Esta sinergia está asociada tanto al mayor contenido de materia volátil de la biomasa y a la proporción H/C y O/C (Tabla 3-4), que es mayor en la biomasa, y de este modo, una gran cantidad de radicales *H y *OH pueden ser generados y actuar como especies donadoras de hidrógeno promoviendo el craqueo de compuestos aromáticos en el carbón [68, 103].

Tabla 3-4. Relación H/C y O/C para el carbón y la biomasa, resultados obtenidos a partir del análisis elemental

	Carbón	Biomasa
H/C	0.09	0.10
O/C	0.53	0.87

Como se puede apreciar en la Figura 3-6, al adicionar biomasa al carbón se presentan modificaciones en las curvas que describen las pérdidas en masa en comparación con los combustibles individuales. El primer pico con una temperatura máxima de 320 °C está asociado con la descomposición de las especies más reactivas de la biomasa, mientras el segundo puede atribuirse a la oxidación del carbonizado. Es importante mencionar que la variación en la posición y área de los picos al realizar la mezcla indica que efectivamente está ocurriendo una interacción entre el carbón y la biomasa; sin embargo, es importante notar que el principal efecto se presenta en la combustión del carbonizado; indicando esto, que las especies más reactivas de la biomasa se descomponen dando lugar a volátiles que alteran las propiedades fisicoquímicas del carbonizado formado.

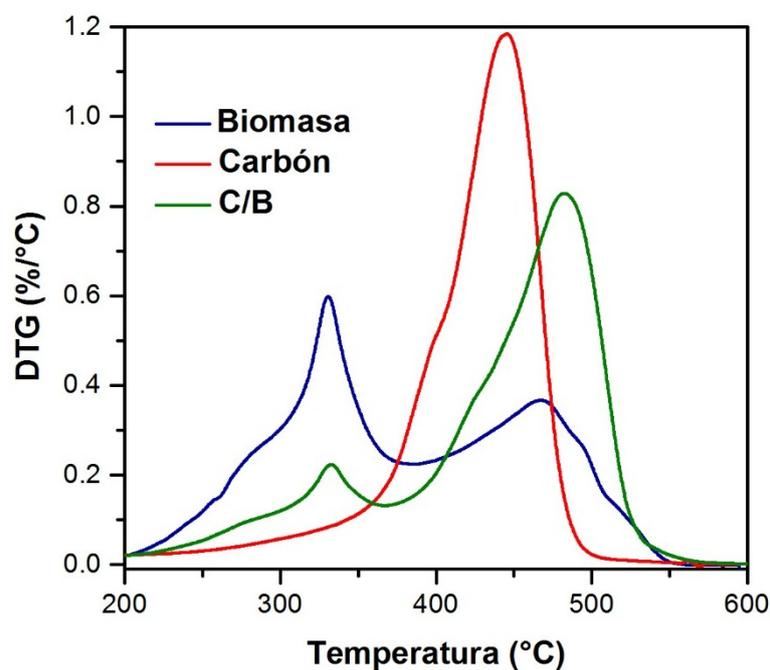


Figura 3-6. Perfiles comparativos DTG del carbón, la biomasa y su mezcla bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min.

Como se puede apreciar en la Figura 3-7, la biomasa constituye un sistema más reactivo, ya que en comparación con la mezcla carbón/biomasa, los dos eventos de transformación termoquímica que se observan en la Figura 3-6, ocurren a menores temperaturas, siendo más significativo el cambio para el segundo evento. La tendencia observada, indica que, en comparación con los carbonizados de los combustibles individuales, el carbonizado producto de la mezcla presenta características diferentes que conducen a modificaciones en las características de combustión.

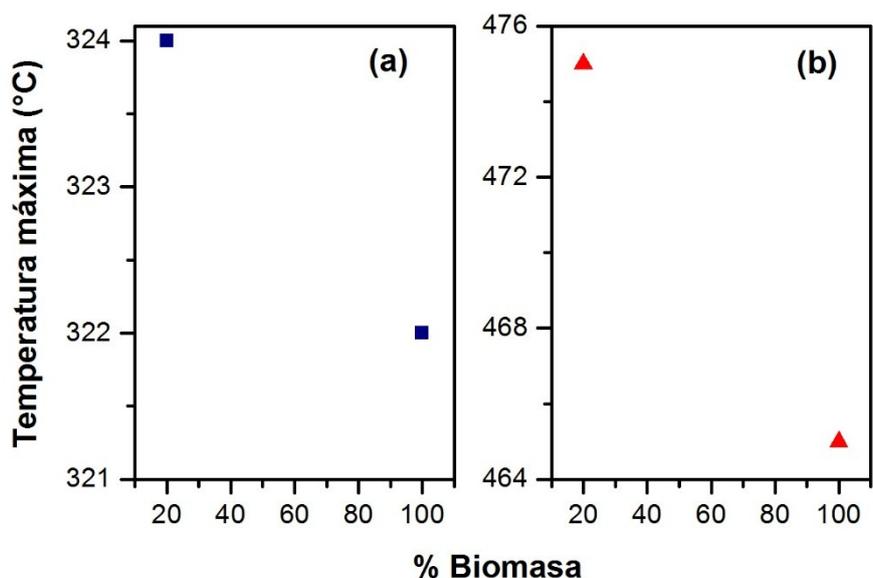


Figura 3-7. Temperaturas máximas asociadas a los eventos 1 (a) y 2 (b) que se observan en la Figura 3-6 para la biomasa y la mezcla C/B.

3.6.1. Características térmicas de la biomasa y sus componentes principales

En la Figura 3-8 se muestran las curvas DTG para la biomasa y la biomasa simulada, obtenida por medio de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica como modelos representativos: hemicelulosa (xilano), celulosa y lignina de Sigma Aldrich, los cuales fueron mezclados en la misma proporción química de la biomasa real (Tabla 3-5), obtenida a partir del método Van Soest, para la determinación de fibras en plantas [104].

Tabla 3-5. Composición química de la biomasa (*Acacia mangium*)

Composición	(%)
Hemicelulosa	1.4
Celulosa	29.1
Lignina	37.0
Extractivos	32.5

Como se puede apreciar en la Figura 3-8, ambas muestras presentan dos picos mayoritarios, el primero con temperaturas máximas alrededor de 300 °C para la biomasa simulada (X-CE-L) y 330 °C para la biomasa real y el segundo se presenta entre 470 °C y 550 °C.

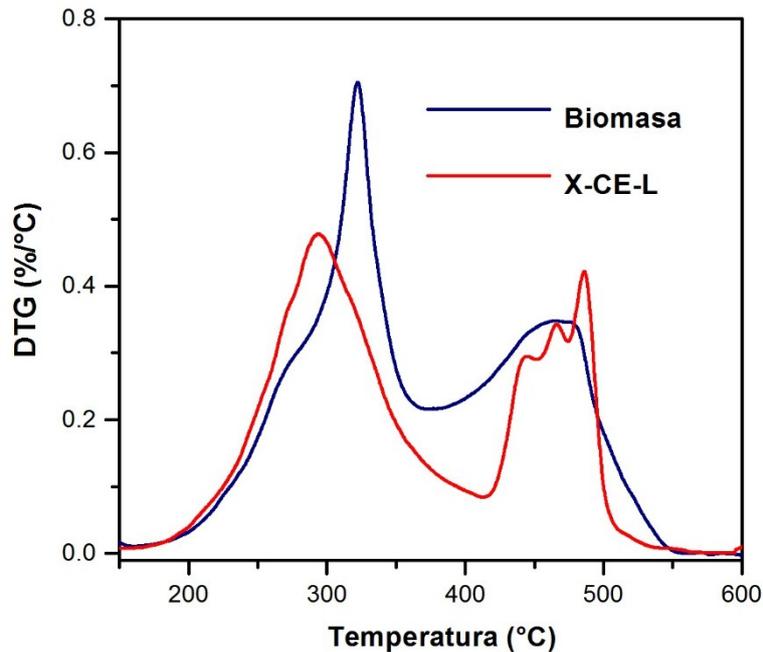


Figura 3-8. Curvas DTG comparativas para la biomasa y la biomasa simulada bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Aunque los perfiles DTG son similares, la menor área que se aprecia para el pico a mayor temperatura en la biomasa simulada, puede sugerir que no sólo la naturaleza de los componentes principales de la biomasa juega un papel importante en las características de combustión. Adicionalmente, las interacciones que ocurren entre ellos, así como la presencia de extractivos y materia mineral en la biomasa real deberían ser consideradas.

Con el propósito de obtener una mayor comprensión de las interacciones entre el carbón y la biomasa durante los procesos termoquímicos, se realizó un análisis del comportamiento térmico durante la oxi-combustión del carbón con cada uno de los componentes mayoritarios de la biomasa lignocelulósica. Sin embargo, previamente se muestran las características térmicas de cada uno de los componentes durante el proceso de descomposición térmica al ser sometidos a un análisis próximo.

Como se puede apreciar en las curvas DTG para los componentes mayoritarios de la biomasa lignocelulósica (Figura 3-9), el xilano y la lignina son menos estables que la celulosa, iniciando su descomposición a temperaturas alrededor de los 195 °C y 200 °C, respectivamente, mientras la descomposición para la celulosa inicia a 250 °C aproximadamente, esto es consistente con lo reportado en estudios previos [89, 105, 106]. Adicionalmente, se pueden apreciar diferencias claras en la evolución de cada uno de los componentes; para el xilano se observan dos etapas de descomposición mayoritarias bien diferenciadas en el rango de 195 °C – 600 °C. El primer pico a 260 °C es asociado al rompimiento de enlaces glucosídicos entre unidades de xilano y la descomposición de estructuras de cadenas laterales, mientras el segundo pico a mayor

temperatura (310 °C) es atribuido a la descomposición de la cadena principal de esta molécula [107].

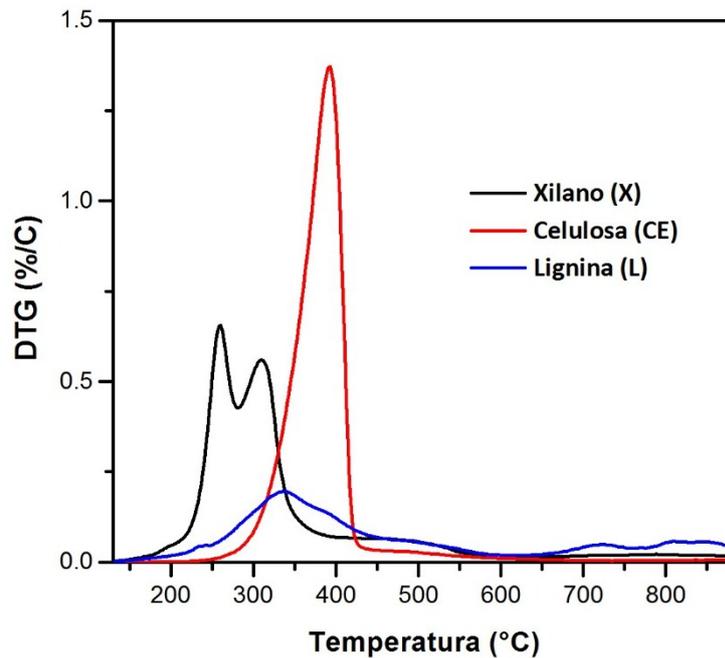


Figura 3-9. Derivadas de la pérdida en peso de los componentes mayoritarios de la biomasa

Para el caso de la celulosa se tiene un solo pico bien definido en un rango de temperatura más estrecho en comparación con el xilano (250 °C - 430 °C), en el cual se presentan principalmente reacciones de descarbonilación y descarboxilación. Finalmente, para la lignina se presenta una descomposición constante en un amplio rango de temperatura, pero con una velocidad menor que en el caso del xilano y la celulosa, como ha sido previamente reportado [108, 109].

En el primer rango de descomposición de la lignina, temperaturas inferiores a 230 °C, la pérdida de masa puede estar asociada al rompimiento de grupos hidroxilo presentes en la cadena lateral de la estructura de la lignina, mientras a temperaturas superiores se estarían rompiendo enlaces C-C [107].

Las características del carbón mezclado con los principales componentes de la biomasa en una proporción (80:20, carbón:componentes) bajo condiciones oxi-combustión, son mostradas en la Figura 3-10, donde se pueden apreciar para todas las mezclas dos eventos bien diferenciados, siendo el primero asociado a la descomposición de los componentes, mientras el segundo es una consecuencia de la descomposición del carbón y posible carbonizado de los componentes.

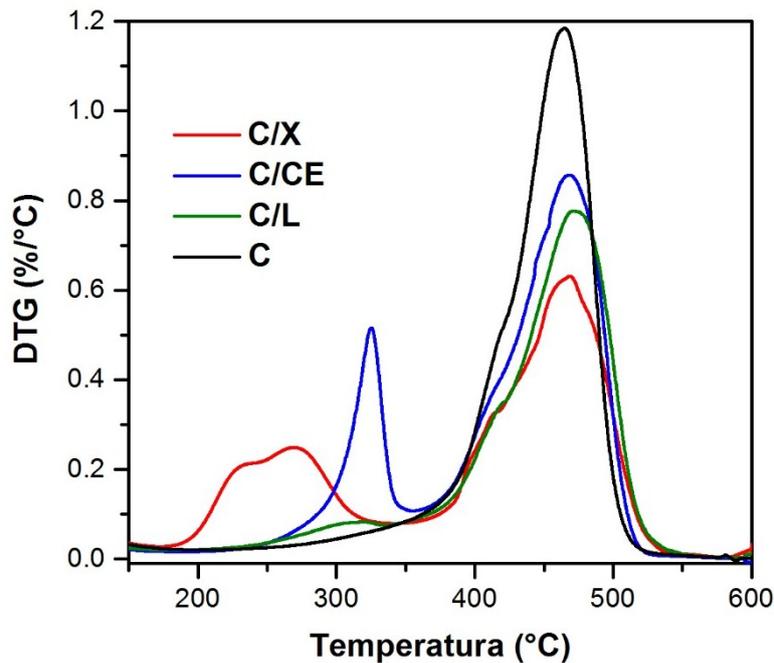


Figura 3-10. Curvas DTG para los componentes principales de la biomasa mezclados con carbón bajo condiciones oxi-combustión, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

En todos los casos se pudo apreciar una variación de los perfiles DTG en comparación con los obtenidos tanto para el carbón como para los principales componentes de manera individual (Figura 3-9), en general se presentó una disminución en la intensidad de los picos. Sin embargo, cada componente tuvo una influencia diferente en la evolución del carbón.

La adición de xilano al carbón mostró diferencias importantes en el comportamiento térmico, ya que en la curva de descomposición típica del xilano se hace más difícil distinguir los dos eventos observados durante su descomposición pirolítica individual y adicionalmente, se aprecia una evolución de las especies en sentido contrario, comparado con los picos de la Figura 3-9 para el xilano, donde el primer pico asociado a las especies más reactivas presentaba una mayor intensidad.

Por otro lado, el cambio más importante del carbón parece estar asociado a este componente ya que se presenta una disminución más significativa en la pérdida de peso al interaccionar con el xilano. Sin embargo, es importante mencionar que la disminución más marcada en la pérdida de peso al realizar la mezcla la presentó la celulosa, lo cual podría sugerir un mayor efecto de este componente sobre las características morfológicas y estructurales del carbonizado obtenido por la utilización de mezclas carbón/biomasa, lo cual está de acuerdo con un estudio previo para la co-pirólisis de carbón con los componentes mayoritarios de la biomasa [89], que indica que la celulosa promueve la liberación de material volátil desde el carbón y de este modo, tendría un efecto directo sobre la estructura del carbonizado producto de la co-pirólisis.

La diferencia observada entre la mezcla C/B y carbón con los principales componentes de la biomasa durante el proceso oxi-combustión puede estar indicando una competencia de los componentes principales de la biomasa durante el proceso de conversión co-termoquímica para la generación del carbonizado, como ha sido sugerido previamente [89].

Con el propósito de tener mayor claridad acerca de las posibles interacciones que tienen lugar entre el carbón y la biomasa o sus principales componentes durante los procesos de transformación termoquímicos, involucrados en el proceso oxi-combustión, los perfiles DTG obtenidos para los combustibles individuales y las mezclas fueron deconvolucionados empleando funciones gaussianas en el programa OriginPro 9.0.

Como se puede apreciar en las Figura 3-11 (b) y Figura 3-12 (b), al emplear la mezcla C/B o C/X-CE-L, se produce una variación importante en los perfiles DTG en comparación con los combustibles individuales. Para el caso de la mezcla C/X-CE-L se presenta además de la variación de las áreas de cada evento, un desplazamiento hacia regiones de menor temperatura, lo cual es consistente con la disminución más pronunciada que se presenta en las temperaturas de ignición de esta mezcla en el proceso oxi-combustión, en comparación con las demás muestras evaluadas (Figura 3-16).

Cabe notar que la deconvolución para la biomasa presenta un evento más que la biomasa simulada X-CE-L, esto es bastante razonable, puesto que en X-CE-L no se tiene la presencia de extractivos, ni de las interacciones entre componentes. Por otro lado, la disminución tan significativa del primer pico para la biomasa y la biomasa simulada (Figura 3-11 (c) y Figura 3-12 (c)) al ser mezclados con carbón, sugiere una fuerte interacción de los grupos glucosídicos de la hemicelulosa y celulosa con los grupos funcionales presentes en la estructura del carbón.

De acuerdo a las Figura 3-11 y 3-12, se puede concluir que efectivamente durante el proceso oxi-combustión, las interacciones entre la biomasa, la biomasa simulada y el carbón están ocurriendo; puesto que al realizar las mezclas C/B o C/X-CE-L no se incrementa el número de picos, que sería lo esperado si no existiera interacción ya que cada combustible evolucionaría de manera individual. Estos resultados son consistentes con los reportados previamente para los principales componentes de la biomasa y un carbón bituminoso [89].

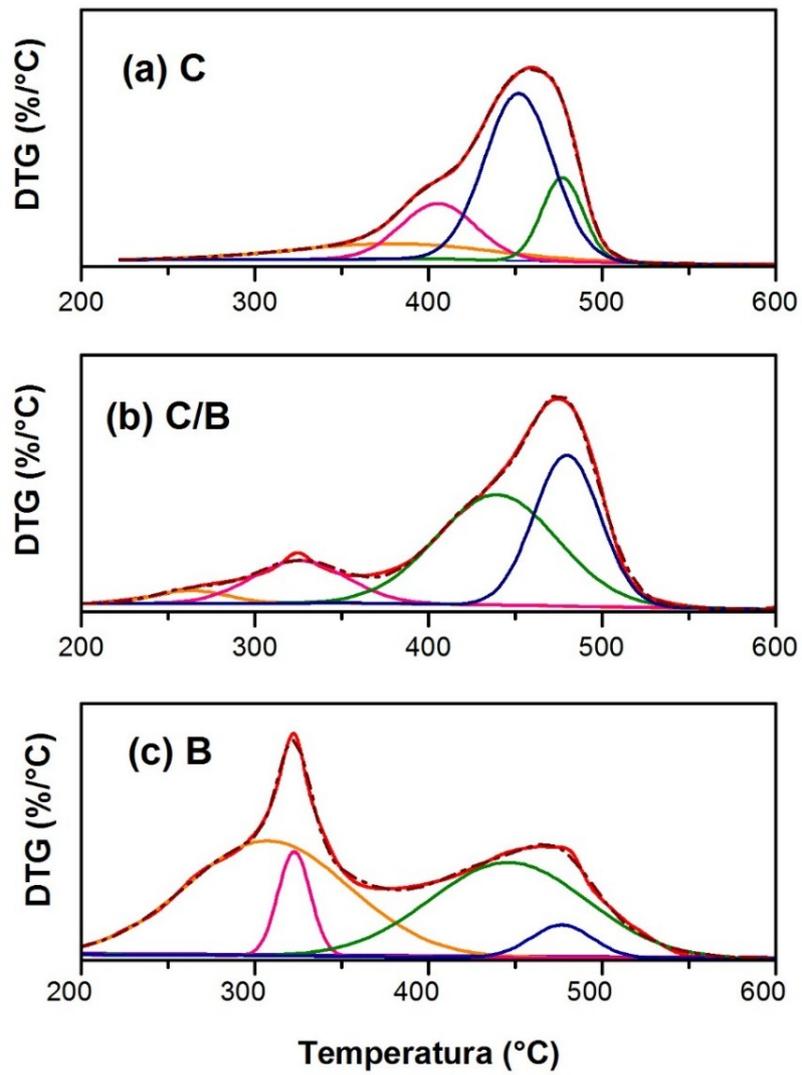


Figura 3-11. Deconvolución de las curvas DTG del carbón, la biomasa y la mezcla C/B obtenidas bajo condiciones oxi-combustión velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

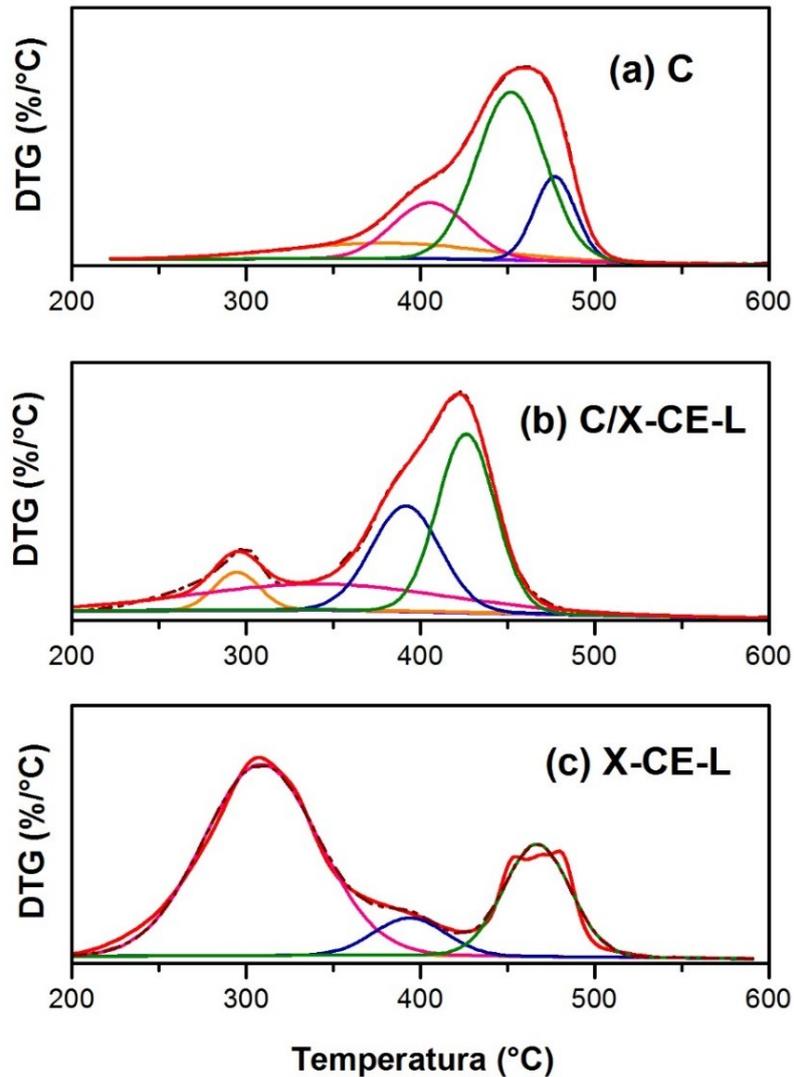


Figura 3-12. Deconvolución de las curvas DTG del carbón, la biomasa simulada y la mezcla C/X-CE-L obtenidas bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

3.7. Modelo cinético y parámetros cinéticos de los combustibles individuales y las mezclas C/B y C/XCL

Para obtener mayor información sobre el efecto que tiene la adición de biomasa al carbón en la reactividad bajo condiciones oxi-combustión, se analizaron las variaciones en la energía de activación de las mezclas C/B y C/X-CE-L empleando siempre una relación 80/20 C/B o C/X-CE-L. El 20 % de los principales componentes se realizó conservando la misma proporción química de éstos en la biomasa (Tabla 3-5). Los valores obtenidos al realizar la mezcla fueron comparados con los valores obtenidos para los combustibles de manera individual.

La Figura 3-13 muestra las curvas DTG comparativas para las mezclas del carbón con biomasa y sus componentes principales.

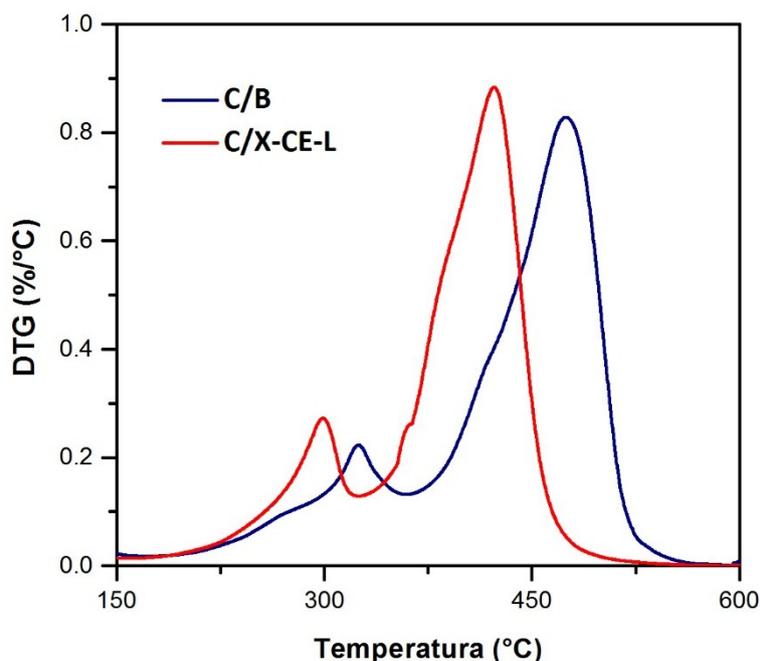


Figura 3-13. Curvas DTG comparativas para las mezclas C/B y C/X-CE-L bajo condiciones oxi-combustión, velocidad de calentamiento 5 °C/min.

Como se puede apreciar, las curvas para ambas muestras presentan un comportamiento muy similar. Sin embargo, para la mezcla C/X-CE-L se tiene una descomposición a menores temperaturas, en comparación con la mezcla C/B.

Las diferencias en el comportamiento de estas dos mezclas pueden atribuirse a las diferencias en las interacciones de los principales componentes en la biomasa y la biomasa simulada.

En el primer caso, los tres componentes están asociados mediante enlaces de hidrógeno con el propósito de proporcionar rigidez a la pared celular [106]. Mientras en la biomasa simulada, no se puede garantizar tal interacción. De este modo, la descomposición de estas especies en la biomasa simulada resulta más fácil que en la biomasa real. Esto explica la evolución de C/X-CE-L a menores temperaturas en comparación con C/B.

Como consecuencia de los cambios estructurales y morfológicos del carbonizado obtenido en la oxi-co-combustión, se presentan variaciones en las temperaturas de ignición y energías de activación, como se indica en la Figura 3-16 y la Tabla 3-8, respectivamente. Es importante mencionar que estas energías de activación son menores en comparación con los valores obtenidos al emplear los mismos materiales en el proceso oxi-combustión, luego del tratamiento térmico en N₂ y CO₂, como se mostrará en el Capítulo 4. Lo anterior puede estar asociado principalmente a la presencia de materia volátil, puesto que su ignición favorece el inicio de la combustión de los materiales carbonosos [110].

3.8. Metodología para la determinación de las temperaturas de inicio de reacción (T_{onset})

La temperatura a la cual se registra el inicio de la reacción (temperatura de ignición), fue determinada empleando tanto el perfil de pérdida en masa como sus derivadas, obtenidas en el TGA (Figura 3-14).

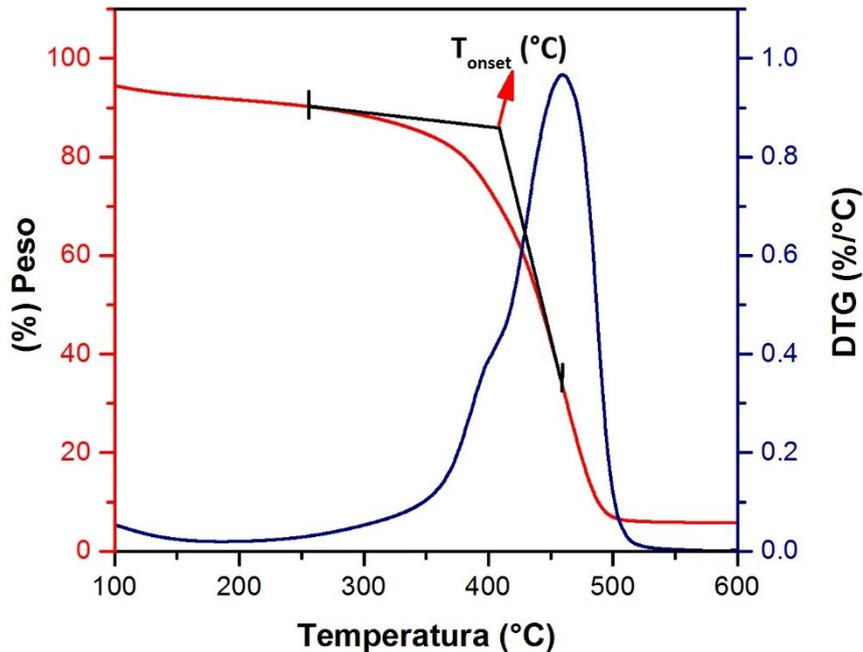


Figura 3-14. Metodología para determinar la temperatura de inicio de reacción (“onset point”) para el caso del carbón, velocidad de calentamiento 5 °C/min.

Inicialmente se especifica el punto de máximo cambio durante la combustión, determinada con ayuda de la curva DTG. Posteriormente, se determina un punto antes del inicio de la reacción donde la derivada sea constante y la pérdida en masa sea mínima; por estos dos puntos se trazan dos tangentes que son extrapoladas hasta su intercepto que es conocido como el “onset point”, indicando la temperatura a la cual la reacción tiene inicio. Esta metodología ha sido adoptada por el grupo de investigación QUIREMA mostrando buenos resultados a partir de las referencias [111, 112].

3.9. Modelo de reacción y datos para los gráficos de Arrhenius

Los parámetros cinéticos tales como, energía de activación y factor pre-exponencial, fueron determinados para el carbón, la biomasa y la mezcla de carbón con biomasa y biomasa simulada (C/B y C/X-CE-L), respectivamente. Se empleó un método termogravimétrico no-isotérmico y se realizó el tratamiento de los datos obtenidos bajo el modelo matemático de la velocidad máxima [113]; donde, para cada velocidad de calentamiento, se obtuvo el valor de conversión (1 - X) a la temperatura T_{onset} para cada evento observado en el proceso oxi-combustión, mediante la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{(-\ln(1-x))\beta}{T_{onset}^2} \right] \approx \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{onset}} \quad (1)$$

Donde,

x: conversión del combustible

β : dT/dt

A: factor pre-exponencial

Ea: energía de activación en kJ mol⁻¹

R: constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T_{onset}: temperatura de ignición

La energía de activación y factor pre-exponencial fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto, respectivamente, obtenidos de la gráfica de la ecuación (2).

$$\ln \left[\frac{(-\ln(1-x))\beta}{T_{onset}^2} \right] \text{ vs } \frac{1}{T_{onset}} \quad (2)$$

La Tabla 3-6 contiene los datos empleados para obtener las gráficas de Arrhenius para el proceso oxi-combustión del carbón (Figura 3-15) y con la ecuación de regresión lineal que se indica en la Tabla 3-7, se obtienen las pendientes que corresponde al valor de -Ea/R.

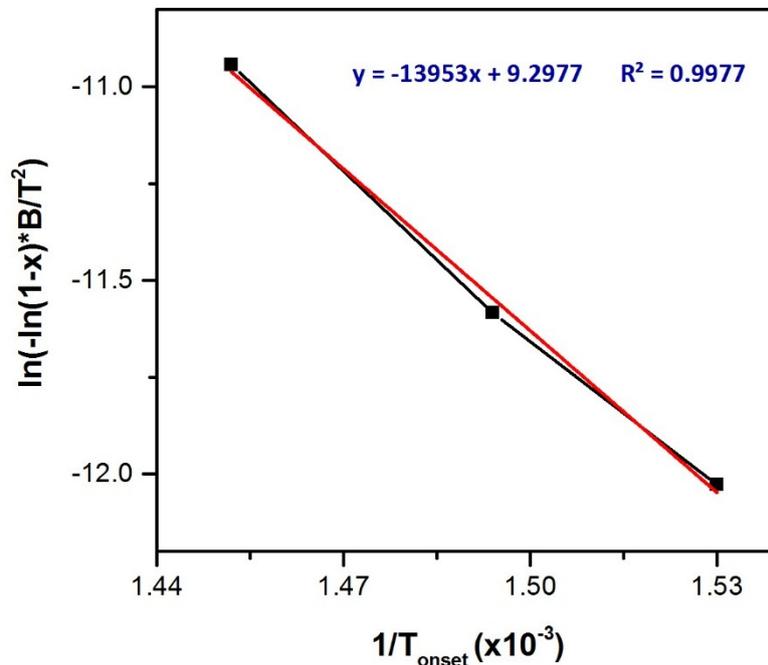


Figura 3-15. Gráfica Arrhenius para la oxi-combustión (21/79 O₂/CO₂) de carbón

Tabla 3-6. Valores empleados para el cálculo de la energía de activación del carbón bajo condiciones oxi-combustión

Proceso	Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Porcentaje de O ₂ (v/v)	$-\ln(-\ln(1-x)) \cdot \beta/T^2$	$(1/T (K^{-1})) \cdot 10^3$
Oxi-combustión	3	21	12.028	1.530
	5	21	11.584	1.494
	10	21	10.944	1.452

Tabla 3-7. Ecuación obtenida para el proceso oxi-combustión de carbón

Oxi-combustión	Ecuación	R ²
21/79: O ₂ /CO ₂	$y = -13953x + 9.2977$	0.9977

La Tabla 3-8 contiene los valores de energías de activación y factores pre-exponenciales obtenidos para B, C/B y C/X-CE-L al ser empleados en el proceso oxi-combustión. Los valores obtenidos para las temperaturas de ignición, mostrados en la Figura 3-16 y las E_a indicadas en la Tabla 3-8 sugieren que al realizar las mezclas se presenta un efecto sinérgico entre el carbón y la biomasa o sus principales componentes, ya que en comparación con los valores de los combustibles individuales, C y B, la ignición se presenta a menor temperatura y las energías de activación para los dos eventos observados en el caso de la mezcla C/B fueron desplazadas a menores valores en comparación con el carbón y el primer evento de la biomasa. Estos resultados indican que la interacción entre los grupos funcionales presentes en el carbón y la biomasa está modificando la estructura del carbonizado para dar lugar a sitios con mayor reactividad, que requieren menor temperatura para reaccionar.

Tabla 3-8. Parámetros cinéticos de los combustibles individuales y las mezclas C/B y C/X-CE-L bajo condiciones oxi-combustión

Proceso oxi-combustión	Eventos	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
C	1	106	1.82×10^3
	2	98	1.75×10^4
B	1	102	1.09×10^2
	2	81	1.81×10^1
C/B	1	102	5.04×10^2
	2	63	1.11
C/X-CE-L	1	69	2.41
	2		

Como se puede apreciar en la Figura 3-16 donde se muestran las temperaturas de ignición para C, B, C/B y C/X-CE-L, la adición de biomasa o sus componentes favorecen el proceso de ignición del carbón puesto que se presenta una disminución en la

temperatura cuando se tienen las mezclas, en comparación con el carbón de manera individual. En todos los casos fue posible apreciar dos eventos, que para el caso de la biomasa están asociados a la descomposición de sus componentes principales, mientras para las mezclas se tiene un evento asociado a la descomposición de dichos componentes y el segundo es atribuido a la descomposición del carbón, el cual sólo presenta un pico.

Es importante resaltar que, aunque la temperatura de ignición de los primeros eventos muestra una tendencia hacia la disminución al realizar la mezcla con carbón, el efecto más marcado se observa para el segundo evento. Lo anterior demuestra que la adición de biomasa al carbón facilita la volatilización y los procesos termoquímicos involucrados en la oxi-combustión, lo cual puede estar asociado con la modificación de las características morfológicas y estructurales del carbonizado de carbón para dar lugar a un material más reactivo. De este modo, es razonable que menores temperaturas sean necesarias para que los procesos tengan lugar, lo cual es consistente con la disminución en la energía de activación en las mezclas C/B y C/X-CE-L.

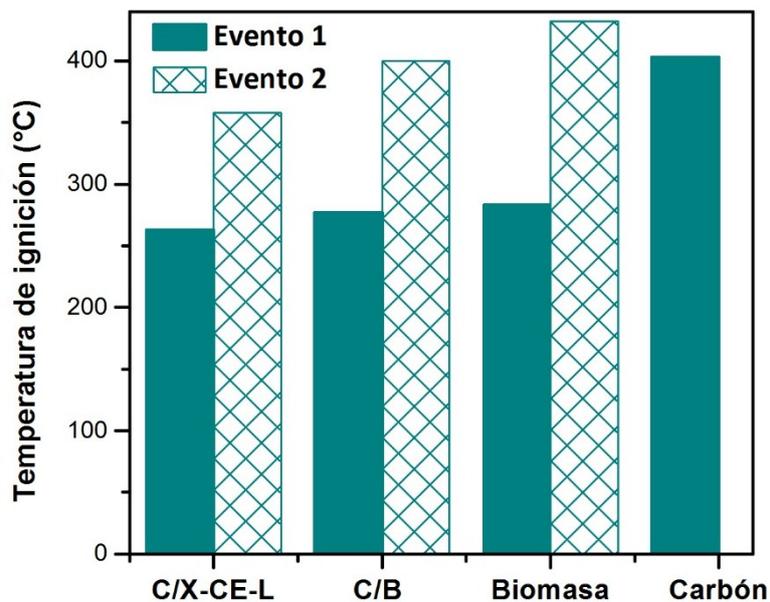


Figura 3-16. Temperaturas de ignición para los combustibles individuales y las mezclas evaluadas bajo condiciones oxi-combustión, empleando una velocidad de calentamiento de 5°C/min

Los valores obtenidos para la temperaturas de ignición, mostrados en la Figura 3-16 y las E_a indicadas en la Tabla 3-8 sugieren que al realizar las mezclas se presenta un efecto sinérgico entre el carbón y la biomasa o sus principales componentes, ya que en comparación con los valores de los combustibles individuales, C y B, la ignición se presenta a menor temperatura y las energías de activación para los dos eventos observados en el caso de la mezcla C/B fueron desplazadas a menores valores en comparación con el carbón y el primer evento de la biomasa.

3.10. Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos a partir de análisis termogravimétrico para el proceso oxi-combustión de C, B, X-CE-L, C/B y C/X-CE-L sugieren que la adición de biomasa o sus principales componentes al carbón tienen un efecto importante en la reactividad, ya que se presenta un desplazamiento de las temperaturas de ignición a menores temperaturas, así como una disminución considerable en las energías de activación al emplear las mezclas en comparación con los combustibles individuales.

Sin embargo, se pudo observar que, aunque la biomasa y la mezcla X-CE-L presentan una tendencia similar durante el proceso de conversión, la biomasa simulada no describe exactamente el comportamiento de la biomasa y, por lo tanto, tampoco la tendencia en las mezclas C/B. De este modo, se puede concluir que no sólo la naturaleza de los componentes principales de la biomasa juega un papel importante sobre la reactividad durante los procesos de transformación co-termoquímica.

Es importante mencionar que durante el proceso oxi-combustión de las mezclas C/B y C/X-CE-L los principales componentes de la biomasa pueden competir entre ellos para promover cambios en la estructura y características de combustión del carbonizado producto del proceso co-termoquímico como ha sido sugerido para mezclas C/B bajo condiciones de pirólisis [89].

Las variaciones en los valores de energía de activación obtenidos al realizar las mezclas, en comparación con los valores obtenidos para los combustibles de manera independiente, pueden asociarse con cambios en la estructura sólida del carbonizado obtenido por co-pirólisis. Este efecto sinérgico que se observa durante el comportamiento térmico durante la oxi-co-combustión de carbón con biomasa lignocelulósica podría ser causado tanto por los efectos competitivos de los tres principales componentes, como por un efecto catalítico.

CAPÍTULO 4. EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE PRETRATAMIENTO (N₂ o CO₂) SOBRE LA REACTIVIDAD, MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA DE LOS COMBUSTIBLES

4.1. Introducción

El efecto que tiene la sustitución del N₂ del aire por el CO₂ en el proceso oxi-combustión, sobre las características típicas del proceso de combustión ha sido ampliamente estudiado [3, 33, 35, 95, 114, 115]; en general se observa que al emplear las mismas concentraciones de oxígeno del proceso convencional, la temperatura durante el proceso oxi-combustión es menor, característica que ha sido típicamente atribuida a las diferencias fisicoquímicas de los gases de balance (N₂ o CO₂), como calor específico, densidad, difusividad, entre otras [36, 94, 95].

Sin embargo, es importante considerar que debido a la gran cantidad de CO₂ presente en el proceso oxi-combustión, es probable que se estén presentando reacciones de gasificación las cuales, al ser endotérmicas, contribuyen a la disminución de la temperatura. Este es un tema de gran interés que requiere estudio adicional puesto que la información en la literatura al respecto es limitada [36-38].

Por otro lado, aunque diversos estudios han encontrado diferencias en las características y reactividad de carbonizados de carbón y biomasa obtenidos bajo atmósferas de N₂ y CO₂, empleando reactores con diferentes configuraciones y rangos de temperatura entre 800 °C y 1400 °C [47, 116, 117], (en general, estos trabajos sugieren reacciones de los carbonizados con el CO₂). La influencia de la biomasa en reacciones de gasificación usando mezclas C/B bajo condiciones oxi-combustión no ha sido suficientemente abordada y es uno de nuestros sistemas de interés.

Por lo tanto, en este capítulo se evaluó el efecto de la adición de biomasa o sus componentes principales sobre la reactividad del carbón para la participación en reacciones de gasificación, teniendo en cuenta el efecto del gas de balance en los procesos de combustión convencional y oxi-combustión. Los cambios en las características texturales, morfológicas y estructurales de los carbonizados de carbón y las mezclas de C/B y C/X-CE-L, obtenidos en ambas atmósferas fueron determinados y los resultados de reactividad se correlacionaron con los presentados en el Capítulo 3 para los materiales frescos.

4.2. Preparación de las muestras

Con el propósito de evaluar la reactividad hacia la oxi-combustión y el comportamiento cinético de los carbonizados de C, B, C/B y C/X-CE-L obtenidos bajo atmósferas de N_2 y CO_2 , tanto los combustibles individuales, como sus mezclas fueron sometidos a un pretratamiento térmico en un horno vertical, empleando una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, con un tiempo de isoterma de 30 min.

La nomenclatura que se empleará para los carbonizados de dichos materiales incluirá los términos $-CO_2$ o $-N_2$, de acuerdo a la atmósfera empleada para el proceso de desvolatilización.

4.3. Efecto de la atmósfera de pretratamiento (N_2 o CO_2) sobre la reactividad en procesos oxi-combustión

Los perfiles DTG para los carbonizados de las mezclas C/X-CE-L y C/B son mostrados en la Figura 4-1, los cuales tienen una tendencia similar en la reactividad observada en el Capítulo 3 para las mezclas sin pretratamiento. En este caso, la mezcla de C/X-CE-L- CO_2 mostró una mayor reactividad, seguida por las mezclas de C/X-CE-L- N_2 y C/B- CO_2 , las cuales inician la descomposición de manera simultánea, pero presentan diferencias significativas en los perfiles de evolución. Finalmente, la menor reactividad la presentó la mezcla C/B- N_2 .

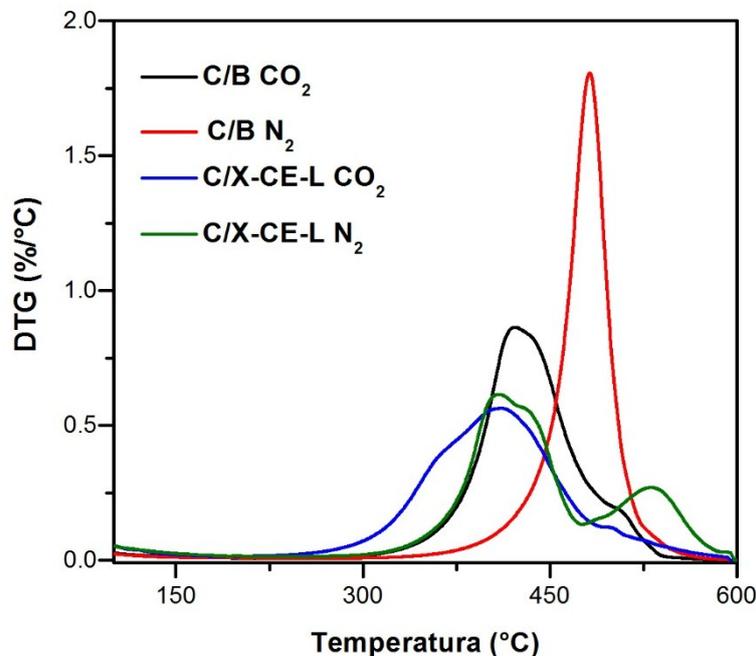


Figura 4-1. Curvas DTG comparativas para las mezclas C/B y C/X-CE-L obtenidas bajo atmósferas de N_2 y CO_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Condiciones oxi-combustión, 21 % O_2 – 79 % CO_2 . Velocidad de calentamiento $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Las diferencias en el comportamiento de las mezclas bajo ambas atmósferas sugieren una mayor reactividad para las muestras que fueron tratadas con CO₂. Esto puede estar asociado con la reacción del carbonizado con el CO₂ durante el tratamiento térmico, lo cual, como se mencionará más adelante, modifica las propiedades texturales del carbonizado, favoreciendo la posterior difusión del O₂ en el proceso oxi-combustión y de este modo, los sitios reactivos de las muestras pueden reaccionar casi simultáneamente, apreciándose un solo evento en lugar de dos señales bien diferenciadas, como es el caso de la mezcla C/X-CE-L-N₂.

Para la obtención de los parámetros cinéticos, indicados en la Tabla 4-1, se emplearon las mismas condiciones del Capítulo 3, Tabla 3-2. Los perfiles comparativos para los carbonizados bajo condiciones oxi-combustión corresponden a la velocidad de calentamiento intermedia, 5 °C/min.

Tabla 4-1. Parámetros cinéticos de los carbonizados de C, C/B y C/X-CE-L bajo condiciones oxi-combustión

Muestra	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
C-N ₂	129 ± 5	1.34E+04 ± 2.31E+00
C-CO ₂	120 ± 6	2.03E+04 ± 3.86E+00
B-N ₂	114 ± 2	5.80E+05 ± 1.55E+00
B-CO ₂	*N.R	
C/B-N ₂	118 ± 1	1.70E+04 ± 1.11E+00
C/B-CO ₂	106 ± 7	2.45E+02 ± 7.54E+00
C/X-CE-L-N ₂	123 ± 8	1.15E+05 ± 1.37E+01
C/X-CE-L-CO ₂	119 ± 1	2.10E+05 ± 1.11E+00

*N.R: Estos valores no se reportan puesto que a las mismas condiciones de desvolatilización, la biomasa bajo atmósfera de CO₂ es consumida completamente.

Los resultados indicados en la Tabla 4-1 muestran la misma tendencia en reactividad observada en el Capítulo 3 para el proceso oxi-combustión de los combustibles individuales y las mezclas evaluadas. Sin embargo, se aprecian valores de Ea mayores en todos los casos para los carbonizados. Esto puede ser atribuido a la ausencia de materia volátil en las muestras, lo cual puede retrasar la ignición durante el proceso oxi-combustión; además, el carbonizado formado posiblemente posea una estructura más organizada y estable debido a tratamiento de alta temperatura.

Los valores de Ea obtenidos para los carbonizados de C/X-CE-L fueron muy cercanos a los obtenidos para el carbón de manera individual, mientras los valores de los carbonizados de C/B mostraron una disminución significativa en la energía de activación comparada con el carbón.

El valor de E_a para B-CO₂ no fue calculado debido a la mayor reactividad de la biomasa en comparación con el carbón, que conduce a la gasificación completa a menores temperaturas, como fue reportado en estudios previos [59, 60]. La disminución en la E_a en la mezcla C/B respecto a los valores obtenidos para C y B de manera independiente, confirma el efecto sinérgico que tiene la adición de biomasa al carbón para su uso como combustible en procesos de transformación co-termoquímica.

Aunque no hay diferencias significativas entre los valores de E_a para los carbonizados de C/B y C/X-CE-L bajo ambas atmósferas de desvolatilización, es posible apreciar una tendencia hacia menores valores de E_a cuando CO₂ es usado. Esto puede estar relacionado con la ocurrencia de reacciones de gasificación durante el proceso de desvolatilización de las fracciones más lábiles, favorecidas especialmente en las mezclas C/B puesto que la mayor reactividad de la biomasa provoca un incremento en la materia volátil, la cual posteriormente es transformada en radicales libres, favoreciendo de este modo además de reacciones de descomposición y oxidación, la gasificación del carbonizado obtenido [48]. Los cambios ocasionados en las propiedades texturales de los carbonizados por gasificación (área superficial, microporosidad, formación de cavidades), conducen al incremento en la reactividad en el proceso oxi-combustión.

Finalmente, a partir de las diferencias obtenidas en los valores de E_a y las curvas DTG para las mezclas C/B y C/X-CE-L, se confirma que no son sólo los componentes mayoritarios de la biomasa lignocelulósica los responsables de la reactividad en los procesos termoquímicos. Es necesario considerar la presencia de extractivos, materia volátil y mineral, así como las interacciones intermoleculares de los componentes principales en la biomasa real, puesto que las diferencias en las interacciones de B y X-CE-L con los fragmentos generados desde la fractura de las macromoléculas del carbón durante el proceso oxi-combustión pueden promover variaciones significativas en la estructura del carbonizado obtenido desde la transformación termoquímica y por lo tanto se presentarán diferencias en las características de los procesos en los que sean empleados.

4.4. Propiedades fisicoquímicas de los combustibles C, B, C/B y C/X-CE-L

4.4.1. Estructura porosa y área superficial

Teniendo en cuenta que la estructura porosa que presentan diversos materiales es usualmente uno de los parámetros más importantes para la determinación de la reactividad y ésta se va modificando a medida que se consume el material, como fue reportado previamente para un carbón bituminoso [52]. Se puede pasar desde una estructura constituida principalmente por macroporos y microporos, hasta una estructura con mayor cantidad de mesoporos puesto que a lo largo del proceso de transformación termoquímica se pueden presentar diferentes eventos, como apertura

de poros, coalescencia o incluso, bloqueo de éstos por la deposición de cenizas que reducen considerablemente la estructura microporosa.

De este modo, con el propósito de entender el efecto que tiene la co-pirólisis de carbón con biomasa o sus principales componentes usando diferentes atmósferas (CO₂ o N₂); sobre la estructura porosa y el área superficial de los carbonizados obtenidos, estas características fueron determinadas y comparadas con los resultados de los combustibles individuales.

En la Tabla 4-2 se indican las áreas superficiales y volúmenes de poro, medidos para los combustibles individuales y las mezclas. Es importante mencionar que los valores de los combustibles frescos (C y B), así como C-N₂, B-N₂ y C/X-CE-L-N₂ no se muestran puesto que no estuvieron dentro del rango de detección suministrado por el equipo.

Tabla 4-2. Área superficial específica (BET) y estructura porosa de los carbonizados de B, C, C/B y C/X-CE-L

	B -CO ₂	C-CO ₂	C/B -CO ₂	C/B-N ₂	C/X-CE-L-CO ₂
S _{BET} (m ² /g)	662	263	353	12	325
Volumen total de poro (cm ³ /g)	0.27	0.15	0.22	0.01	0.15
Volumen de mesoporos % (vol)	3.65	24.97	23.22	40.66	12.14
Volumen de microporos % (vol)	96.35	75.03	76.78	59.34	87.86

Aunque la mezcla C/B exhibe un incremento significativo en la porosidad al ser sometida al tratamiento térmico con CO₂ en comparación con los valores considerablemente inferiores obtenidos para el tratamiento bajo atmósfera de N₂, debido al mayor contenido de material volátil presente en la biomasa comparado con el carbón, el área superficial de ésta fue significativamente mayor respecto a los demás combustibles evaluados. De este modo, al adicionar biomasa al carbón se presenta un incremento en el área superficial y volumen de poro, lo cual es consistente con los cambios en la morfología que se indican en el siguiente apartado.

El considerable incremento en el área superficial y volumen microporoso de los carbonizados obtenidos empleando CO₂ en comparación con los valores de C/B-N₂ y los demás carbonizados en N₂ (no detectados), puede ser explicado por la ocurrencia de reacciones de gasificación, que podrían favorecer la formación de cavidades o ensanchamiento de éstas [118]. Sin embargo, los resultados indican que el carbonizado de las mezclas C/B y C/X-CE-L es esencialmente microporoso, de este modo, el N₂ que posee mayor diámetro cinético que el CO₂ [119], no puede ingresar a los poros de menor tamaño generados durante el proceso de desvolatilización.

Es importante considerar, que aunque C/X-CE-L-CO₂ presenta menor área superficial que C/B-CO₂, la desvolatilización de los principales componentes en la biomasa simulada puede ser más fácil que en la mezcla C/B, puesto que como se mencionó en el Capítulo

3, los principales componentes en la biomasa simulada no están asociados mediante enlaces de hidrógeno; como sí ocurre en la biomasa real [106].

Con el propósito de verificar la mayor microporosidad de los materiales evaluados, asociada al pretratamiento con CO_2 , en el Anexo 4 (página 8-122) se muestran los resultados comparativos obtenidos al realizar la medición del volumen de microporos para los carbonizados obtenidos en ambas atmósferas (N_2 y CO_2).

4.4.2. Análisis morfológico de C, B y las mezclas C/B, C/X-CE-L a través de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Además de los cambios que se presentan en la estructura porosa durante procesos de transformación termoquímica, también se presentan modificaciones morfológicas. A continuación, se mostrarán las micrografías obtenidas por análisis SEM de las muestras de carbón y biomasa con y sin pretratamiento térmico bajo atmósferas de N_2 y CO_2 , así como los carbonizados de C/B y C/X-CE-L obtenidos bajo ambas atmósferas.

La imagen SEM del carbón Figura 4-2 (a) muestra una superficie sólida con perfiles exteriores angulares, sin presencia aparente de cavidades. Para la biomasa, Figura 4-2 (b) se presentan formas más alargadas y rugosas, con morfología más heterogénea y sin evidencia de poros. Sin embargo, en los carbonizados de las mezclas C/B y C/X-CE-L empleando N_2 o CO_2 se aprecian evidentes cambios en la morfología, especialmente mediante el tratamiento con CO_2 .

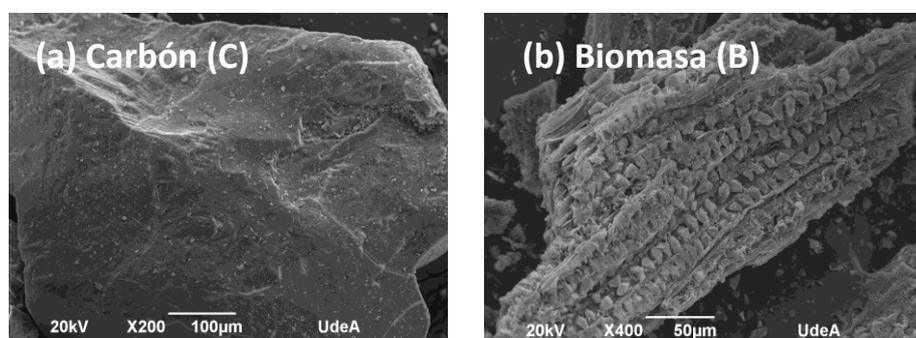


Figura 4-2. Micrografías SEM del carbón (a) y la biomasa (b) sin tratamiento térmico

La Figura 4-3 (i) muestra la morfología de C/X-CE-L, después del tratamiento térmico empleando N_2 , en ésta al igual que para el tratamiento en CO_2 , es posible identificar claramente cada uno de los componentes en la mezcla. La Figura 4-3 (g y h) muestra el carbón en la mezcla C/X-CE-L luego del tratamiento térmico con N_2 y CO_2 , respectivamente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$. En ambos casos se aprecian las mismas superficies planas y bordes con cortes angulares que se observaron para el carbón sin pretratamiento. Sin embargo, se aprecia una leve formación de cavidades sobre la superficie, especialmente para el carbón donde el CO_2 fue empleado. En la Figura 4-3 (a, b, c, d, e y f) se observa la magnificación de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica,

presentes en la mezcla C/X-CE-L. Aunque no se aprecian diferencias importantes en la morfología de dichos componentes en las diferentes atmósferas (N_2 y CO_2), para el xilano en CO_2 se observa una mayor formación de cavidades en la superficie.

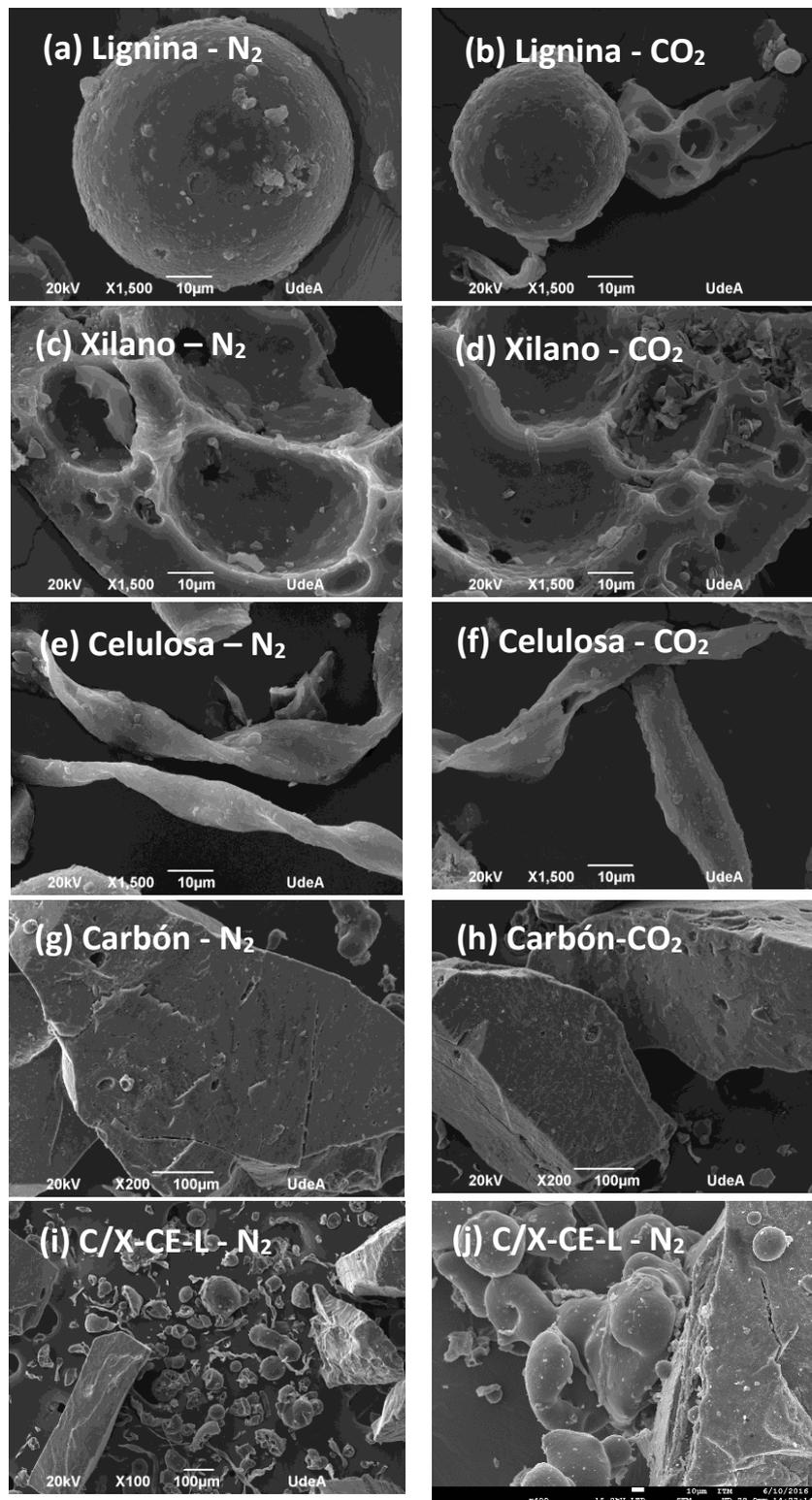


Figura 4-3. Micrográficas SEM de las mezclas C/X-CE-L y cada uno de los componentes en la mezcla, obtenidos en atmósfera de N_2 (a, c, e, g, i, j) y CO_2 (b, d, f, h) a $900\text{ }^\circ\text{C}$

El análisis morfológico sugiere que los componentes y el carbón podrían estar reaccionando de manera individual. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 4-3 (j), X, CE y L pueden formar aglomerados sobre la superficie del carbón durante el proceso térmico bloqueando poros presentes o formados en el proceso. Este comportamiento es consistente con otros estudios reportados en la literatura [63, 120] donde la fusión de hemicelulosa y lignina sobre las fibras de la celulosa bloquean los poros disponibles.

En el caso de los carbonizados derivados de las mezclas C/B, la morfología cambia claramente al emplear CO_2 en lugar de N_2 . Como se puede observar en la Figura 4-4 (a, d), hay mayor formación de cavidades en el carbonizado de carbón de la mezcla que fue sometida al tratamiento térmico con CO_2 en comparación con los obtenidos con N_2 . Debido a que la atmósfera de CO_2 es más reactiva que la de N_2 [3], el CO_2 puede reaccionar con los átomos de carbono presentes en la superficie del carbón dando lugar a la formación de cavidades. Sin embargo, dichas cavidades también podrían ser formadas debido a la excesiva generación de volátiles, por el alto contenido de éstos en la biomasa. De acuerdo con previos reportes que emplean carbón [121], la liberación de volátiles a través de las cavidades es más intensa cuando se emplea CO_2 en lugar de N_2 como atmósfera de desvolatilización, esto puede inducir cambios físicos en los materiales empleados en la mezcla, generando más cavidades.

Estos cambios en la morfología son consistentes con los cambios en el área superficial BET y el volumen de poro de los carbonizados obtenidos en las mezclas de C/B y C/X-CE-L y puede explicar la mayor reactividad en el proceso oxi-combustión de los carbonizados obtenidos en atmósfera de CO_2 ya que el acceso y difusión de los gases de reacción se ve mejorado.

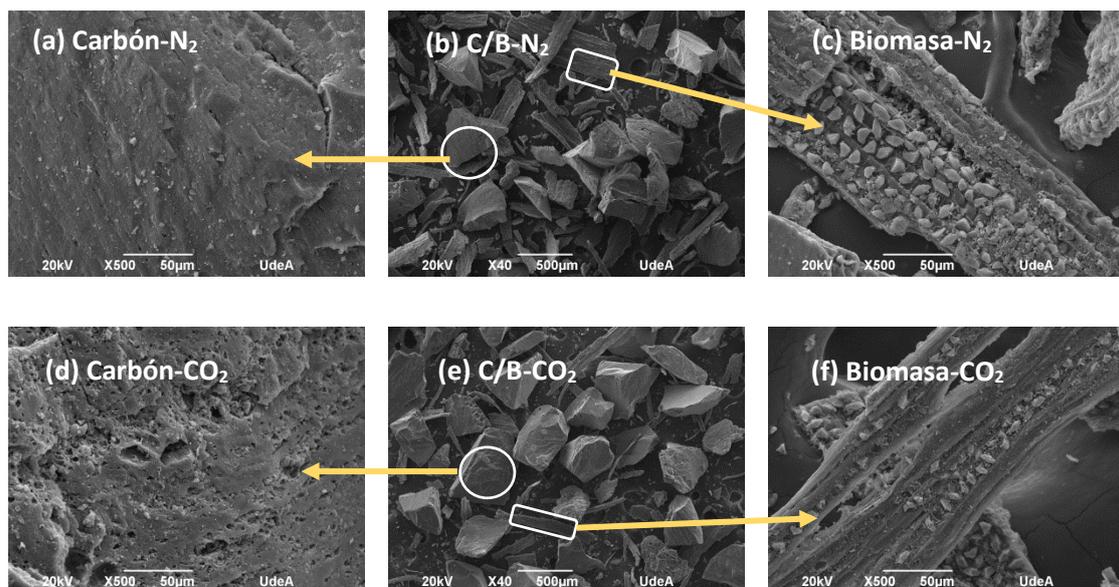


Figura 4-4. Micrografías SEM de los carbonizados de C/B, C y B obtenidos en atmósferas de N_2 (a–c) y CO_2 (d–f) a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otro lado, para el caso de los carbonizados de biomasa en la mezcla C/B, Figura 4-4 (c,f), es posible apreciar una estructura más delgada con superficies parcialmente consumidas, especialmente cuando el tratamiento térmico fue realizado empleando CO₂. Estas características sugieren la reacción entre el carbonizado y el CO₂, ya que la presencia de biomasa puede promover las reacciones de gasificación [122].

4.5. Efecto de la atmósfera de reacción sobre las características estructurales de los carbonizados

4.5.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para determinar los cambios de los complejos superficiales sobre los carbonizados obtenidos empleando atmósferas de N₂ o CO₂, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X fue empleada.

La Tabla 4-3 presenta los porcentajes de la composición atómica superficial medida por XPS. Para todos los carbonizados la composición mayoritaria está asociada con especies C y O, el balance total es alcanzado con especies minoritarias de Si, S, Ca y N. El mayor contenido de carbono sobre la superficie externa de los carbonizados obtenidos con CO₂ en comparación con la atmósfera de N₂ puede ser causado por el incremento en la condensación de anillos aromáticos, lo cual es consistente con los resultados del análisis RAMAN que se presentan más adelante.

Por otro lado, se puede apreciar un contenido de oxígeno levemente menor para los carbonizados obtenidos usando CO₂ para el tratamiento térmico, lo cual podría estar asociado con la gasificación de éstos, de este modo, la difusión de CO₂ a través de las cavidades formadas puede fijar más oxígeno al interior de los materiales carbonosos y, por lo tanto, estas especies de oxígeno no pueden ser detectadas por XPS.

Tabla 4-3. Composición atómica superficial de los carbonizados en atmósferas de N₂ y CO₂ a 900 °C

Muestra	Composición (%)	
	C1s	O1s
C-N ₂	86.2	10.1
C-CO ₂	88.9	8.9
B-N ₂	83.8	13.6
B-CO ₂	84.1	13.4
C/B-N ₂	79.8	15.3
C/B-CO ₂	86.3	12
C/X-CE-L-N ₂	86.5	11.1
C/X-CE-L-CO ₂	89.1	9.4

El espectro para C1s y O1s del carbón y la biomasa frescos (CF y BF, respectivamente), se muestra en la Figura 4-5. La deconvolución fue realizada empleando cuatro picos para el espectro de C1s y tres para O1s. Como se puede apreciar en la Figura 4-5 (a, c) y la Tabla 4-4, la proporción entre las curvas de los espectros de C1s permanece casi constante. Sin embargo, la distribución de complejos oxigenados varía considerablemente entre el carbón y la biomasa, donde es importante resaltar la alta proporción de enlaces tipo C=O (Pico B), asociados a los grupos éster que constituyen la celulosa y hemicelulosa.

Por otro lado, la mayor proporción del pico A (energía de enlace alrededor de 531.6 eV) observada para el carbón en comparación con la biomasa hace alusión a la mayor cantidad de enlaces de los átomos de oxígeno con el carbono superficial del carbón en forma de semiquinona.

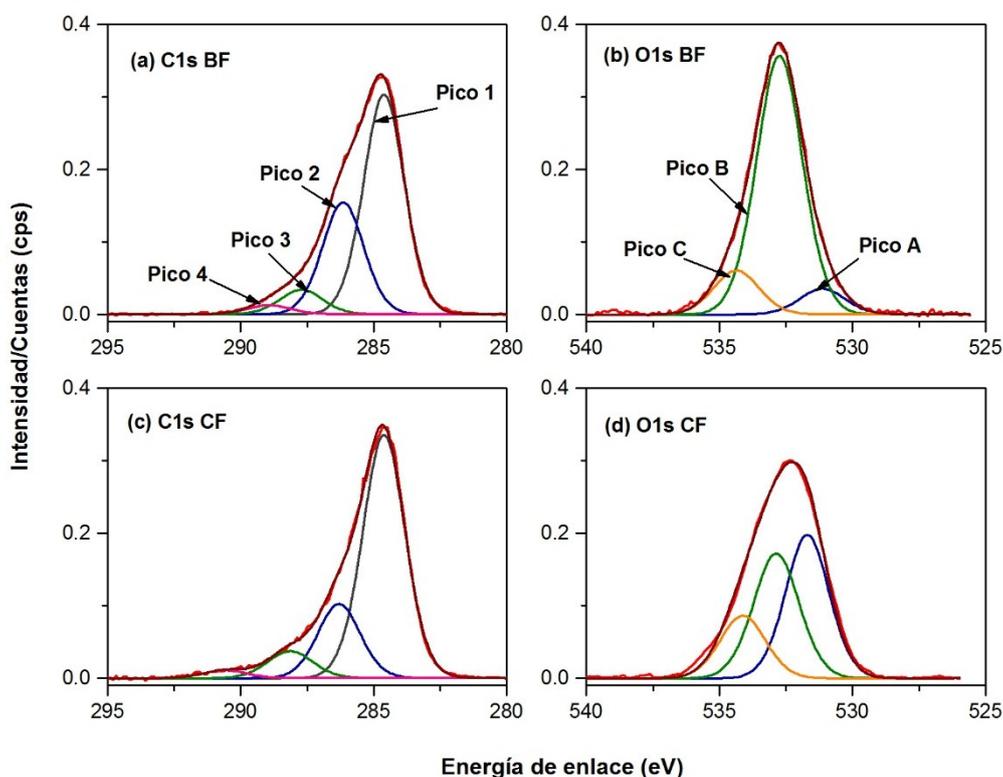


Figura 4-5. Intensidad de las especies C1s y O1s para CF y BF

Tabla 4-4. Relación de área de las especies C1s and O1s para los combustibles frescos

Muestra	C1s				O1s		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico A	Pico B	Pico C
	C-C/C-H	C=O	C-O	O=C-O	C-O/C=O	C=O	C-O-C
CF	68.4	20.9	8.3	2.4	42.2	38.5	19.3
BF	59.3	30.8	7.2	2.7	7.8	78.8	13.4

Los espectros para C1s y O1s de los carbonizados de C/B y C/X-CE-L empleando N₂ y CO₂ fueron obtenidos y, debido a la similitud en los picos obtenidos a partir de la deconvolución para ambas mezclas, sólo uno de ellos es mostrado (C/X-CE-L) en la Figura 4-6. Es importante mencionar que debido a que el tratamiento térmico se llevó a cabo hasta una temperatura de 900 °C, sólo los complejos más estables térmicamente estarán presentes en la superficie de los carbonizados. De este modo, para el espectro C1s las energías de enlace 283.6, 285.3, 286.9 y 289.6 eV se asignaron a especies C-C/C-H, C=O de grupos carbonilo de quinonas, grupos éter C-O y O-C=O de lactonas, respectivamente [123, 124].

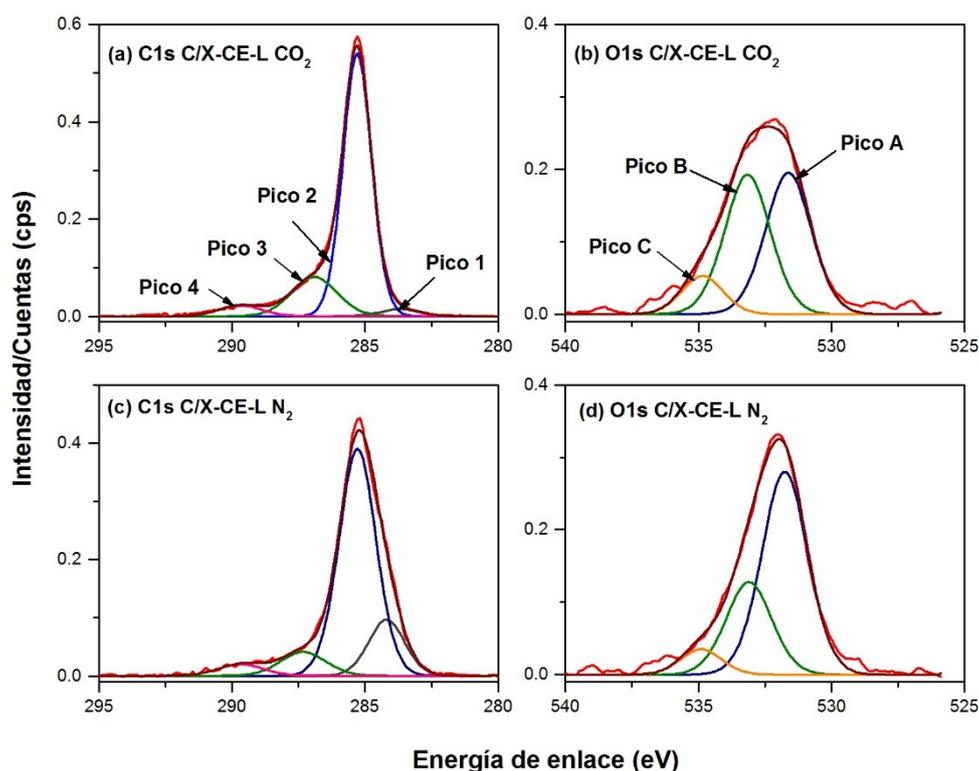


Figura 4-6 Espectro XPS para C1s y O1s de los carbonizados de C/X-CE-L usando CO₂ (a-b) y N₂ (c-d).

La Figura 4-6 (a) y (c), muestra una disminución considerable de las especies C-C/C-H cuando el tratamiento térmico se realizó empleando atmósfera de CO₂, como se indica en la Tabla 4-5 para C1s, donde el porcentaje de las especies mencionadas pasó de 16.78 % a 2.97 %. Estos resultados sugieren un favorecimiento de la liberación de materia volátil por la presencia de CO₂, como ha sido previamente reportado [122]. Sin embargo, se apreció un incremento en las especies C=O desde 69.59 % a 74.18 % y especies C-O desde 13.09 % a 17.99 %; mientras la proporción de O-C=O permaneció casi inalterada (4.50 % a 4.86 %). Los valores obtenidos sugieren que el tratamiento térmico con CO₂ está oxidando y funcionalizando la superficie de las muestras evaluadas.

Por otro lado, el pico A mostrado en la Figura 4-6 (b) y (d) con energía de enlace 531.6 eV, es atribuido a grupos carbonilo y semiquinona; el pico B a 533.2 eV es asignado a quinonas o dobles enlaces de oxígeno en lactonas; y la señal para el pico C a 534.9 eV corresponde principalmente a oxígeno de grupos éter [125-127].

El tratamiento térmico con CO₂ conduce a la formación de grupos funcionales oxigenados sobre la superficie de los carbonizados. Los resultados mostrados en la Figura 4-6 (b, d) y la Tabla 4-5 muestran que, aunque se presenta una disminución de 18.91 % para los grupos funcionales con menor energía de enlace (fenoles), se produce un incremento de los compuestos oxigenados, asignados a los picos B y C de 15.14 % y 3.77 %, respectivamente. Estos resultados indican que los grupos funcionales oxigenados obtenidos en el tratamiento térmico con atmósfera de CO₂ están distribuidos principalmente en complejos tipo semiquinona, quinona o lactonas y en menor proporción como grupos éter.

El contenido de C-O y C=O para todos los carbonizados fue siempre superior a 78 %, lo cual está de acuerdo con previos reportes que indican que los grupos oxigenados como éter, carbonilo y lactona son los más estables térmicamente [128, 129]. Para las mezclas C/B bajo ambas atmósferas se obtuvieron resultados similares. Sin embargo, se observó una menor reducción de especies C-C/C-H en comparación con C/X-CE-L (alrededor de 8 %) al emplear CO₂ en lugar de N₂, probablemente debido a las interacciones intermoleculares de los componentes mayoritarios en la biomasa que pueden inhibir la liberación de materia volátil.

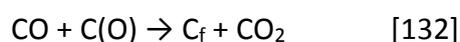
Tabla 4-5. Intensidad de las especies C1s y O1s para los carbonizados de C/X-CE-L en atmósferas de CO₂ y N₂

C1s				O1s			
Muestra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico A	Pico B	Pico C
	C-C/C-H	C=O	C-O	O=C-O	C-O/C=O	C=O	C-O-C
C/X-CE-L - CO ₂	3.0	74.2	18.0	4.9	44.8	44.2	11.0
C/X-CE-L - N ₂	16.8	69.6	9.1	4.5	63.7	29.1	7.3

4.5.2. Desorción a temperatura programada

La técnica de desorción a temperatura programada es empleada para investigar la naturaleza de los complejos superficiales adsorbidos sobre la superficie de materiales carbonosos, a través de su estabilidad térmica. Las muestras evaluadas fueron sometidas a un pretratamiento en He a 120 °C por 1h para eliminar CO₂ y agua adsorbidos durante el almacenamiento. Posteriormente, se inició la desorción en He a 20 °C/min hasta 900 °C. En este caso se presentan los perfiles TPD para los carbonizados de C/B y C/X-CE-L obtenidos empleando CO₂ o N₂ como atmósfera de desvolatilización a 900 °C.

Es importante mencionar que la temperatura empleada para el análisis no fue lo suficientemente alta para permitir la evolución completa de los complejos oxigenados que desorben como CO. Sin embargo, cualitativamente se pueden realizar algunas consideraciones importantes que permiten la correlación con los datos obtenidos mediante XPS. En la Figura 4-7 se puede apreciar una descomposición de CO₂ en un rango amplio de temperatura, donde la primera descomposición entre 190 °C a 650 °C puede estar asociada a grupos superficiales oxigenados tipo lactona presentes sobre la superficie de estos materiales [81, 130, 131]. Mientras el pico más pronunciado en la segunda región (temperaturas superiores a 650 °C), puede ser atribuido a la ocurrencia de reacciones secundarias que pueden ser causadas por interacciones entre complejos adyacentes, por ejemplo, a través de reacciones de migraciones superficiales vía:



Donde C(O) podría ser un complejo oxigenado tipo carbonilo o éter, que constituyen una cantidad importante dentro de los complejos oxigenados obtenidos por XPS y presentan una estabilidad térmica considerable, lo que explica la mayor temperatura de desorción.

Aunque el rango de descomposición de CO₂ es muy amplio, de acuerdo a la Figura 4-7, la cantidad de CO₂ desorbido a partir de grupos lactona o reacciones secundarias, es mayor para las muestras pretratadas con CO₂ (a y c) en comparación con las que fueron pretratadas con N₂ (b y d). Lo anterior podría asociarse con la mayor cantidad de estas especies sobre la superficie de las muestras pretratadas con CO₂, como se puede apreciar en los datos obtenidos por XPS (Tabla 4-5 - Pico B), para C/X-CE-L.

En cuanto al CO, la desorción a temperaturas por encima de 700 °C, es atribuida a grupos semiquinona [133], que representan uno de los complejos superficiales mayoritarios para los carbonizados de acuerdo a los resultados de XPS, asociados al pico A con energía de enlace 531.6 eV. Sin embargo, como se mencionó previamente, no es posible su cuantificación puesto que la temperatura para su evolución completa es alrededor de 980 °C y los experimentos se realizaron empleando una temperatura máxima de 900 °C, teniendo en cuenta la temperatura de pretratamiento de los materiales empleando N₂ o CO₂.

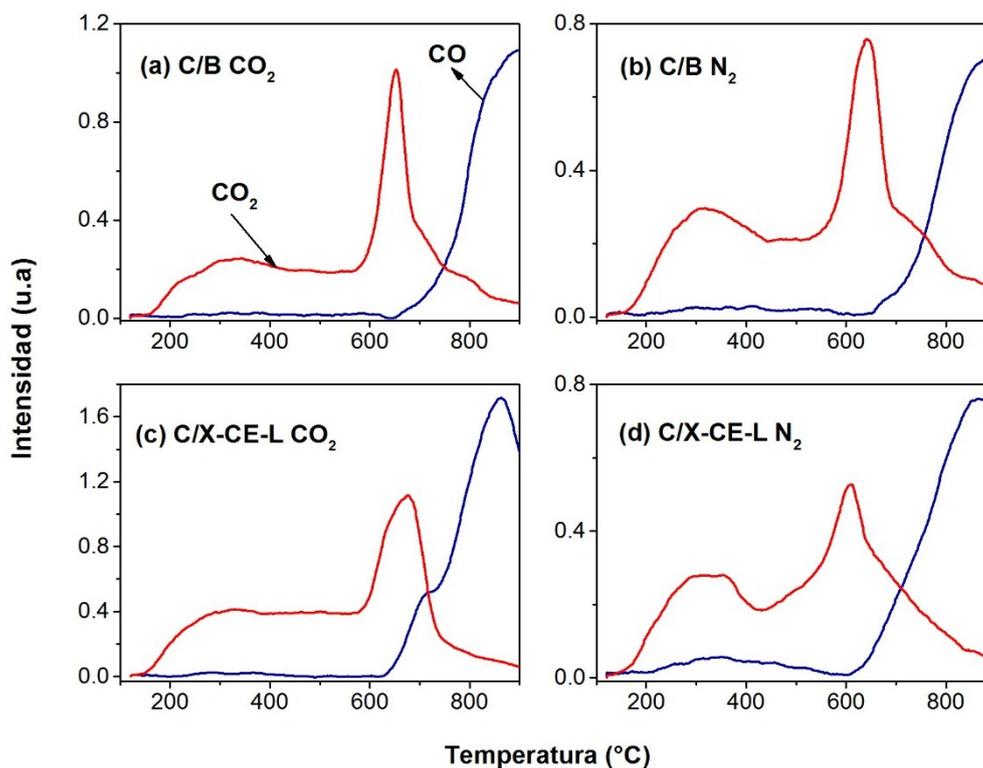


Figura 4-7. Perfiles TPD de los carbonizados de C/B y C/X-CE-L obtenidos usando CO_2 (a, b) y N_2 (b, d).

4.5.3. Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una herramienta bastante útil para identificar la presencia de especies de carbono de diferente naturaleza en materiales carbonosos complejos. Distintas especies contribuyen al espectro Raman del carbono en un rango entre $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Típicamente se tienen cuatro contribuciones identificadas, que en el presente trabajo serán denominadas como bandas D_1 , D_3 , D_4 y G , las cuales son descritas brevemente en la Tabla 4-6.

La Figura 4-8 muestra la deconvolución y la señal de ajuste (líneas discontinuas) para las curvas en el espectro Raman del carbón fresco y sus carbonizados en atmósferas de N_2 y CO_2 . En ésta es posible apreciar las bandas D y G alrededor de 1340 cm^{-1} y 1605 cm^{-1} respectivamente, características de materiales carbonosos [134].

Debido a la similitud entre las bandas D y G para todos los carbonizados obtenidos, lo cual dificulta la visualización de posibles cambios en sus estructuras, se realizó la deconvolución de los espectros Raman empleando funciones Lorentzianas.

Tabla 4-6. Asignación de los picos/bandas Raman

Banda	Posición (cm ⁻¹)	Descripción	Referencias
D4	1180	Caromático-Calquílico; éteres aromáticos/alifático; C-H sobre anillos aromáticos; sitios activos en carbonos.	[135-138]
D1	1335	Materiales carbonosos altamente desordenados, C-C entre anillos aromáticos y aromáticos con más de 6 anillos.	[139-141]
D3	1471	Metileno o metil; estructuras carbonosas amorfas; aromáticos con menos de 3-5 anillos fusionados.	[141-143]
G	1580	Banda gráfica	[140]

Los grupos funcionales y enlaces asociados con cada banda fueron asignados de acuerdo a previos reportes, como se indicó en la Tabla 4-6.

Los cambios más importantes en la estructura del carbón al ser sometido al proceso de desvolatilización con N₂ y CO₂ (Figura 4-8) están asociados con las variaciones en las bandas D₄ y D₃. El incremento en la intensidad de la banda D₄ sugiere que una mayor cantidad de sitios activos formados durante el tratamiento térmico, asumiendo que se están generando una mayor cantidad de defectos como esquinas, bordes o dislocaciones para los carbonizados en comparación con el carbón fresco, mientras la disminución de la banda D₃ indica el craqueo de la fracción de carbono amorfo. Por otro lado, también puede apreciarse una leve disminución en el ensanchamiento de la banda D, lo cual indica la generación de porosidad [110] en los carbonizados. Estos resultados están de acuerdo con los mostrados mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y el área superficial BET.

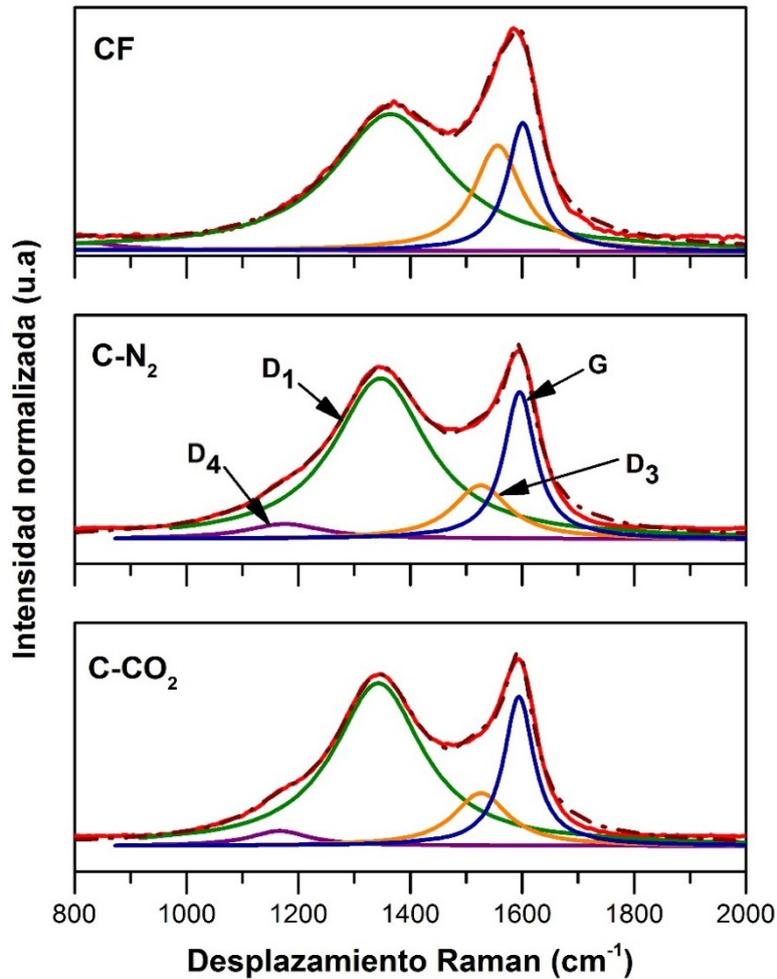


Figura 4-8. Espectro Raman del carbón y sus carbonizados obtenidos empleando CO_2 y N_2 a 900°C

En la Figura 4-9 se muestran los espectros Raman para los carbonizados de C/X-CE-L, éstos también fueron obtenidos para C/B (Figura 4-10), encontrando espectros muy similares para ambas mezclas bajo las atmósferas de pretratamiento. De este modo, para obtener información más detallada acerca de los cambios en la estructura carbonosa de estas mezclas al ser sometidas al tratamiento térmico con N_2 y CO_2 , se hallaron las relaciones en las áreas A_D/A_G para cada espectro Raman.

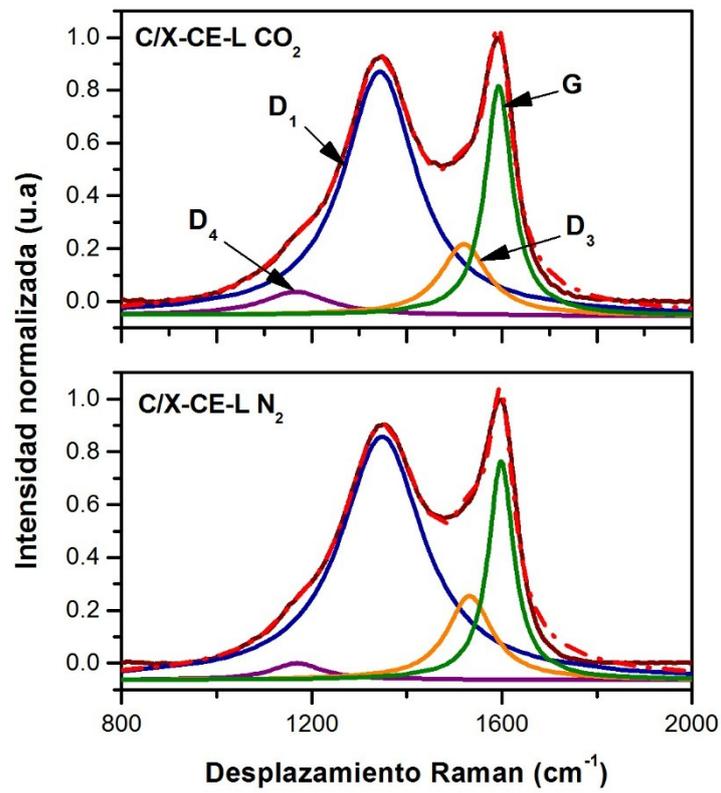


Figura 4-9. Espectro Raman para los carbonizados de C/X-CE-L obtenidos empleando CO₂ y N₂ a 900 °C

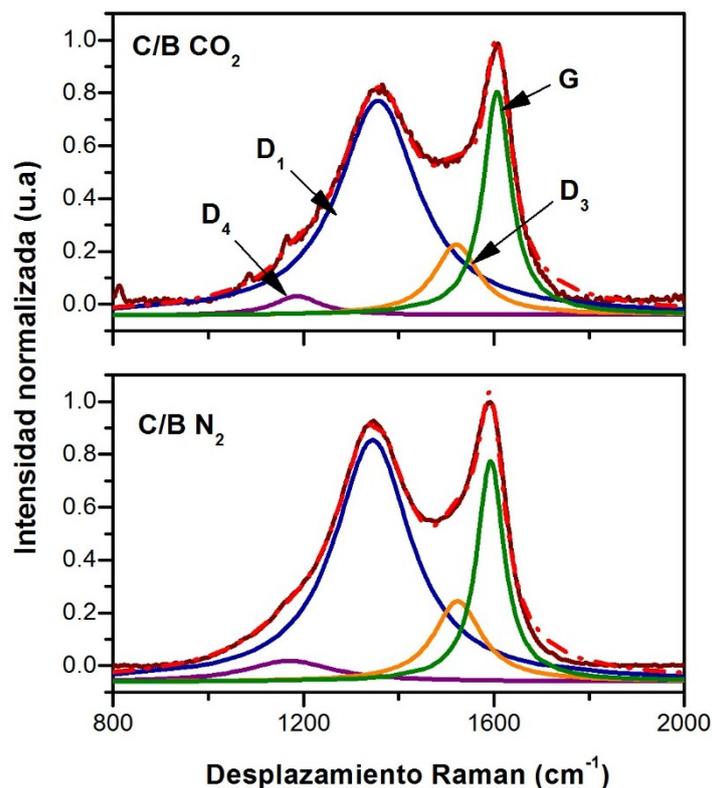


Figura 4-10. Espectro Raman para los carbonizados de C/B obtenidos empleando CO₂ y N₂ a 900 °C

Debido a que la relación A_{D1}/A_G no fue susceptible a cambios por la atmósfera, ésta no fue graficada en la Figura 4-11. Sin embargo, es importante mencionar que los valores para la relación A_{D1}/A_G usando CO₂ fueron ligeramente menores, sugiriendo un incremento en la condensación de anillos aromáticos. Esto no está asociado necesariamente con el grado de grafitización, ya que puede ocurrir una alta condensación de carbono amorfo, en el cual el carácter desordenado de la estructura conduce a defectos como esquinas, bordes o dislocaciones.

Particularmente, los menores valores para la relación A_{D3}/A_G empleando CO₂ en lugar de N₂ indican un incremento en el grado de craqueo de la fracción de carbono amorfo. Por ejemplo, diferentes especies aromáticas y alifáticas podrían reaccionar rápidamente; disminuyendo de este modo la proporción de la señal de grafitización, sin que esto indique la grafitización del material. Por otro lado, las diferencias más significativas se presentan para la relación A_{D4}/A_G , lo cual indica que los sitios activos sobre el material son más susceptibles de reaccionar cuando el CO₂ es empleado para el proceso de desvolatilización.

Finalmente, para la mezcla C/B se apreciaron menores valores para la relación A_{DX}/A_G en comparación con la mezcla C/X-CE-L para las dos atmósferas evaluadas. Estos resultados son consistentes con las diferencias observadas en reactividad (TGA) de estas dos mezclas, ya que como se mencionó previamente, los principales componentes de la

biomasa no describen el comportamiento de la biomasa real, aunque la tendencia es similar. La mayor reactividad de la mezcla C/B en comparación con el sistema C/X-CE-L puede ser asociada con las diferencias en la interacción del carbón con los componentes orgánicos e inorgánicos que están presentes en la biomasa, pero no en la biomasa simulada.

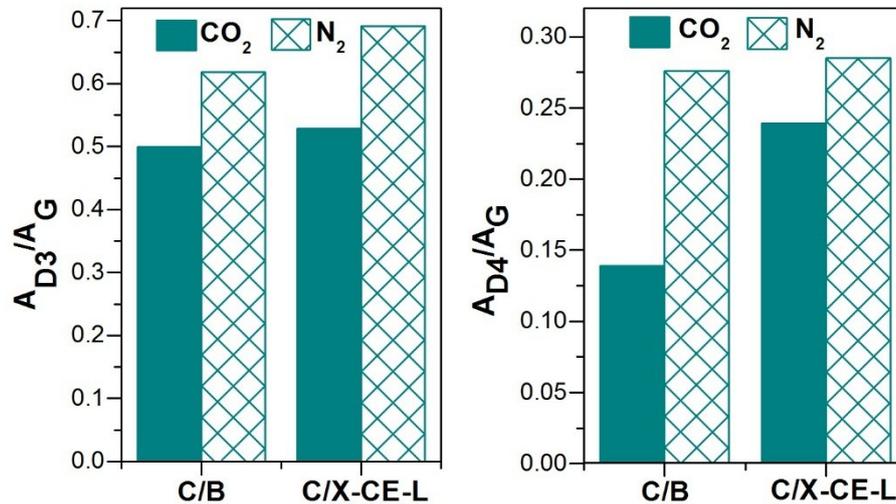


Figura 4-11. Relación A_{Dx}/A_G de los carbonizados de C/B y C/X-CE-L obtenidos en atmósferas de CO_2 y N_2

4.6. Conclusiones parciales

Los resultados obtenidos indican que aunque la biomasa lignocelulósica empleada está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina; se presenta una variación entre la reactividad de la biomasa y la biomasa simulada; estas diferencias pueden estar asociadas a las diferencias en las interacciones entre la biomasa y sus principales componentes durante el proceso de transformación termoquímica, puesto que la presencia de extractivos, materia volátil y mineral en la biomasa puede modificar las características del proceso oxi-combustión.

De este modo, al adicionar biomasa o sus componentes principales al carbón, se observó un efecto importante sobre la reactividad del proceso oxi-combustión ya que al realizar las mezclas se presentó una reducción considerable en las temperaturas de ignición y los valores de energías de activación. Sin embargo, el comportamiento de C/B no fue comparable con C/X-CE-L debido principalmente a dos razones. En primer lugar, los fragmentos generados desde la biomasa y cada uno de sus componentes principales durante el proceso de transformación termoquímica puede ser diferente; por lo tanto, las interacciones con los fragmentos provenientes de la fractura de macromoléculas del carbón cambian.

En segundo lugar, en la biomasa simulada, cada componente podría reaccionar de manera independiente y así, no representaría cambios significativos sobre las características morfológicas y estructurales del carbonizado resultante.

Por otro lado, cuando el gas de balance del proceso de combustión convencional es reemplazado por el del proceso oxi-combustión se presentan cambios en las características del carbonizado, dado que las muestras pretratadas con CO_2 mostraron diferentes propiedades texturales, tales como, mayor área superficial específica, desarrollo de microporosidad y formación de cavidades en comparación con la atmósfera de N_2 . Lo anterior puede estar relacionado principalmente con reacciones de gasificación con el CO_2 .

Adicionalmente, aunque se pudo apreciar un efecto más pronunciado sobre la reactividad en el proceso oxi-combustión para las mezclas que no fueron sometidas al pretratamiento térmico (Capítulo 3), la presencia de CO_2 en la atmósfera de reacción tiene un efecto significativo sobre la reactividad, debido a la reacción preferencial de CO_2 con los sitios activos durante el proceso térmico. Asimismo, gracias al incremento en la población de compuestos oxigenados sobre la superficie del carbonizado obtenido a partir del tratamiento con CO_2 , la gasificación es favorecida a causa del debilitamiento de enlaces C-C [144].

Los resultados del tratamiento con CO_2 son de gran relevancia, puesto que dan una idea de los resultados que podrían obtenerse en el proceso oxi-combustión donde se tiene alta presión parcial de CO_2 .

Finalmente, es importante mencionar que las reacciones de gasificación de las mezclas C/B pueden ser favorecidas por dos razones principalmente; en primer lugar, el alto contenido de oxígeno en la biomasa que puede incrementar la producción de CO_2 , el cual posteriormente puede participar en reacciones de gasificación como la reacción de Boudouard. En segundo lugar, la presencia de especies alcalinas en la biomasa que podrían catalizar dichas reacciones en el proceso oxi-combustión. Sin embargo, este es un tema que requiere más investigación y será abordado con más detalle en el Capítulo 5.

CAPÍTULO 5. EFECTO DEL POTASIO Y LA ATMÓSFERA DE PRETRATAMIENTO SOBRE LA REACTIVIDAD DEL CARBÓN EN REACCIONES DE GASIFICACIÓN

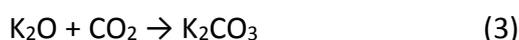
5.1. Introducción

Los procesos de transformación termoquímica del carbón durante el proceso oxi-combustión son fuertemente influenciados por la presencia de materia mineral, puesto que los cambios fisicoquímicos de dichos minerales y sus interacciones con el carbón durante las etapas de pirólisis, combustión y gasificación; pueden tener un efecto catalítico sobre su proceso de conversión [65, 75, 145].

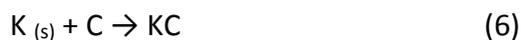
Como se mencionó en el capítulo anterior, el proceso de gasificación es de especial interés para este estudio, ya que gracias a la alta concentración de CO₂ bajo condiciones oxi-combustión en comparación con un proceso convencional, dichas reacciones pueden estar ocurriendo y podrían ser favorecidas por la materia mineral inherente al carbón.

Entre los catalizadores más activos para la gasificación con CO₂ se encuentran las sales de metales alcalinos tales como carbonatos, óxidos, hidróxidos y cloruros alcalinos [146]. Considerando los metales alcalinos, los compuestos de potasio han mostrado una excelente actividad catalítica para carbón de diferente rango [147] y es adicionado típicamente como K₂CO₃ [72, 73], como se empleó en el presente estudio.

Con el propósito de explicar la alta reactividad del K₂CO₃ al ser adicionado al carbón, muchos tipos de intermediarios y diversos mecanismos de activación han sido propuestos. Para el caso de los intermediarios, se han incluido potasio metálico, K₂O, K₂O₂, K₂CO₃, complejos como -CO₂K, K-O-C, -CK y clústeres [11, 75]. En cuanto al mecanismo de activación, uno de los mecanismos más aceptado, sugiere un ciclo redox para la gasificación catalizada por K₂CO₃. El cual es ilustrado en las ecuaciones (1)-(3) [72, 75, 79].



Otros autores han incorporado el ciclo redox específicamente en el sitio donde el catalizador y el carbono interactúan, como se ilustra a continuación [148]:



En este caso KC representa el sitio de interacción entre las especies potasio y el carbono del carbón, y K (s) representa especies intermediarias de potasio.

Dado el interés que representa para el presente estudio la verificación de las reacciones de gasificación de los materiales empleados como combustibles, con el gas de balance del proceso oxi-combustión; y considerando las evidencias experimentales y computacionales que indican que estas reacciones son favorecidas por la presencia de especies minerales, en el presente capítulo se evaluó el efecto de la adición de K_2CO_3 al carbón con el propósito de tener un mejor entendimiento del mecanismo por el cual transcurre la reacción de gasificación de materiales carbonosos catalizados por potasio. Para identificar la participación del gas de balance en la oxi-combustión (CO_2), en reacciones de gasificación, se usó CO_2 marcado isotópicamente $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, lo cual permitió diferenciar entre el CO producto de la oxidación de un sitio activo por el oxígeno ($^{16}\text{O}_2$) o proveniente de reacciones de oxidación en fase gaseosa ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) y el oxígeno del CO_2 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), siendo este último producto, la evidencia de que la gasificación tuvo lugar.

5.2. Preparación de las muestras

Se empleó un carbón sub-bituminoso proveniente de una región antioqueña de Colombia. Posterior al proceso de secado y tamizado mencionado en los Capítulos 3 y 4, la muestra fue sometida a un proceso de impregnación húmeda con 20 % en peso de K_2CO_3 (Merck 99.0 %), respecto al peso total (K_2CO_3 + carbón fresco). La solución fue mantenida a 30 °C con una agitación de 60 rpm durante un tiempo aproximado de 48 horas o hasta que el agua secase casi en su totalidad; posteriormente se sometió a un proceso de secado a 110 °C durante 6 horas para eliminar el agua remanente.

Los carbonizados impregnados fueron obtenidos empleando atmósferas de CO_2 o N_2 con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura máxima de 600 °C, donde fueron mantenidos en isoterma por 30 min. A lo largo del capítulo los carbonizados impregnados serán denominados por las siglas CIK, seguidos por la atmósfera de tratamiento: CIK- CO_2 y CIK- N_2 .

La cantidad de potasio real impregnado se calcula teniendo en cuenta la relación estequiométrica del potasio en el K_2CO_3 , con lo cual se esperaría un 11 % de K en el carbonizado de carbón, asumiendo que no se tienen pérdidas durante el proceso empleado.

5.3. Efecto del K_2CO_3 sobre las propiedades texturales de los carbonizados CIK- CO_2 y CIK- N_2

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectrometría de emisión atómica, el contenido de potasio en el carbón fresco fue inferior a 0.01 mg/kg. Sin embargo, luego del proceso de impregnación y tratamiento térmico empleando atmósferas de N_2 o CO_2 , el contenido incrementa, como es de esperarse.

Como se aprecia en la Tabla 5-1 la cantidad de K_2O es predominante en las cenizas, representando un 1.4 % para CIK- CO_2 y 1.5 % para CIK- N_2 , teniendo en cuenta el contenido total de cenizas del carbón.

Tabla 5-1. Análisis composicional de las cenizas por fluorescencia de rayos X para el carbón después de la impregnación con K_2CO_3

Composición de cenizas (wt %)	CIK- CO_2	CIK- N_2
SiO_2	11.30	10.02
Al_2O_3	9.30	8.76
Fe_2O_3	1.47	1.05
TiO_2	0.08	0.25
CaO	3.55	3.33
MgO	0.42	0.51
Na_2O	1.81	1.85
K_2O	71.81	73.68
NiO	N.D	0.08
P_2O_5	N.D	N.D
SO_3	0.26	0.46

En la Figura 5-1 se muestra la distribución de elementos como K, C y O sobre la superficie de los carbonizados obtenidos en ambas atmósferas, N_2 (b - d) y CO_2 (f - h). Es importante apreciar que el potasio impregnado no formó aglomerados, por el contrario presentó una buena distribución sobre la superficie de los carbonizados, lo cual facilitaría las reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión; puesto que, como ha sido sugerido en estudios previos [78, 149], se incrementa la adsorción de CO_2 .

La Figura 5-1 (a y e) muestra las imágenes SEM de los carbonizados CIK obtenidos en atmósferas N_2 y CO_2 , respectivamente. Es posible apreciar un proceso de conversión superficial muy diferente para las dos atmósferas, lo cual sugiere un papel muy importante de las condiciones de pretratamiento sobre las características morfológicas y estructurales del carbonizado (como se observa más adelante mediante los análisis RAMAN y XPS). Por lo tanto, estas modificaciones tienen influencia directa sobre la reactividad en los procesos de transformación termoquímicos durante la oxi-combustión.

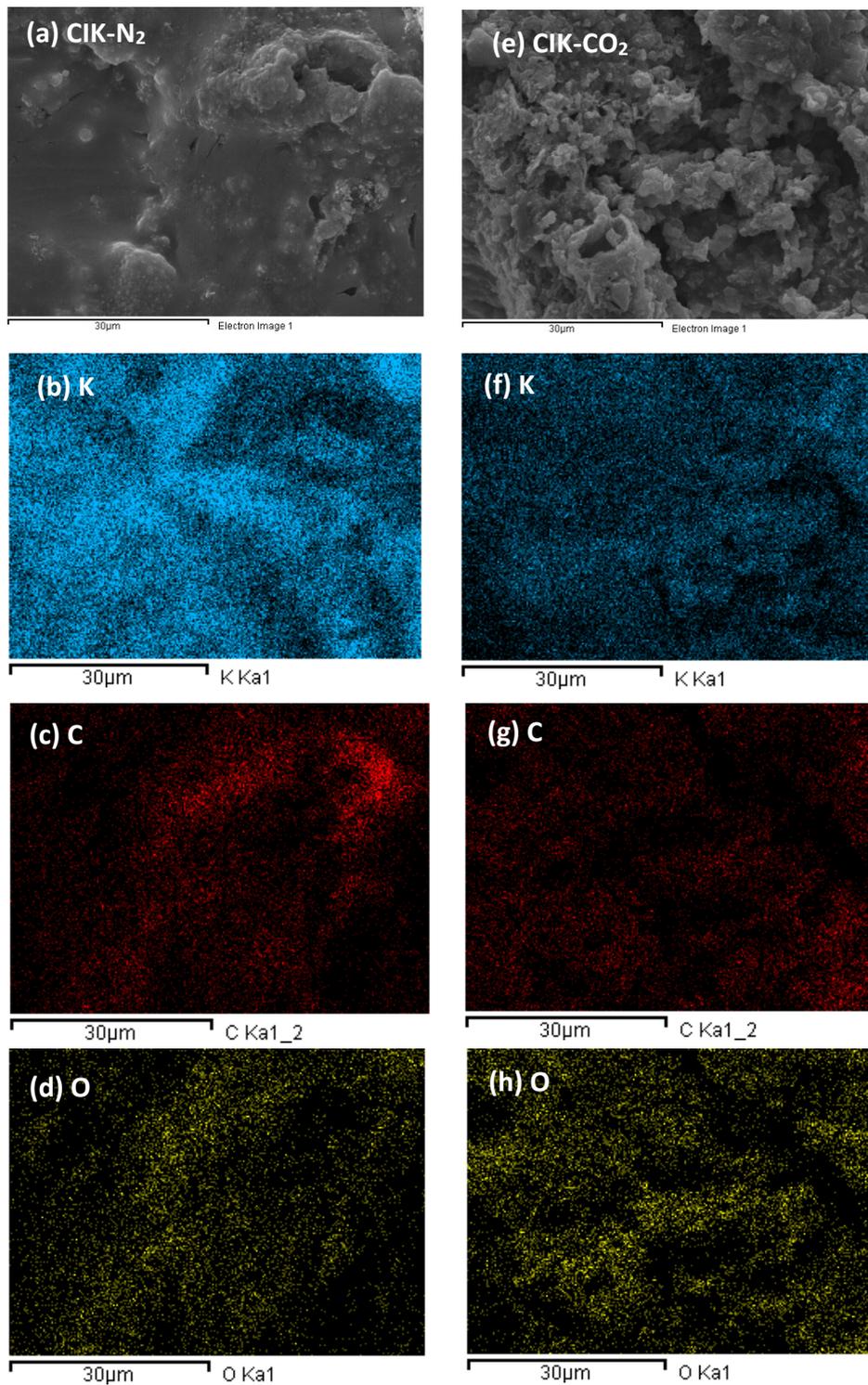


Figura 5-1. Imágenes SEM-EDX para los carbonizados CIK obtenidos empleando N_2 o CO_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Retomando los resultados de las micrografías de la Figura 5-1 (a y e) se puede observar que CIK- N_2 exhibe una superficie más lisa, mientras CIK- CO_2 muestra una estructura más heterogénea con formación de aglomerados que pueden ser consecuencia de la excesiva liberación de materia volátil en dicha atmósfera en comparación con la

atmósfera de N_2 [122], lo que implica que reacciones secundarias y productos de recondensación pueden estar promoviéndose bajo esta atmósfera.

Cabe resaltar, que ninguna de las atmósferas mostró evidencia de evolución de cavidades en la superficie de los carbonizados impregnados, lo cual es consistente con los resultados del área superficial BET, ya que para estos carbonizados las áreas fueron despreciables, quedando fuera del límite de detección del equipo y por tal motivo no se reportan.

Adicionalmente, es importante mencionar que las diferencias morfológicas de los carbonizados de carbón con y sin impregnación (Capítulo 4) pueden ser una consecuencia de la formación de especies como fenolatos de potasio y dimetil carbonatos, los cuales son formados por la quimisorción de CO_2 durante el proceso termoquímico a temperaturas entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ [78]; o producto de la deposición de capas de K_2CO_3 sobre la superficie carbonosa. De este modo, aunque se presente un desarrollo de nuevas cavidades o ensanchamiento de las existentes en el carbón, se puede presentar una oclusión parcial o completa de la porosidad, especialmente de los microporos [149].

5.4. Efecto de la atmósfera sobre las características estructurales de los carbonizados de carbón impregnados con potasio

5.4.1. Espectroscopía RAMAN

En la Figura 5-2 se muestran los espectros Raman para los carbonizados de CIK- N_2 y CIK- CO_2 . En línea discontinua se indica el ajuste obtenido luego de la deconvolución realizada empleando funciones Lorentzianas para los espectros CIK, con el propósito de obtener información más detallada sobre los cambios en la estructura, como consecuencia de la atmósfera de tratamiento N_2 o CO_2 . Al igual que las muestras evaluadas en el capítulo 4, los carbonizados de carbón impregnado, presentan las bandas características de materiales carbonosos, D y G alrededor de 1340 cm^{-1} y 1605 cm^{-1} respectivamente [134, 140].

Los grupos funcionales asociados a las cuatro bandas principales en el rango entre $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ fueron asignados de acuerdo a previos reportes, indicados con más detalle en la Tabla 4-6.

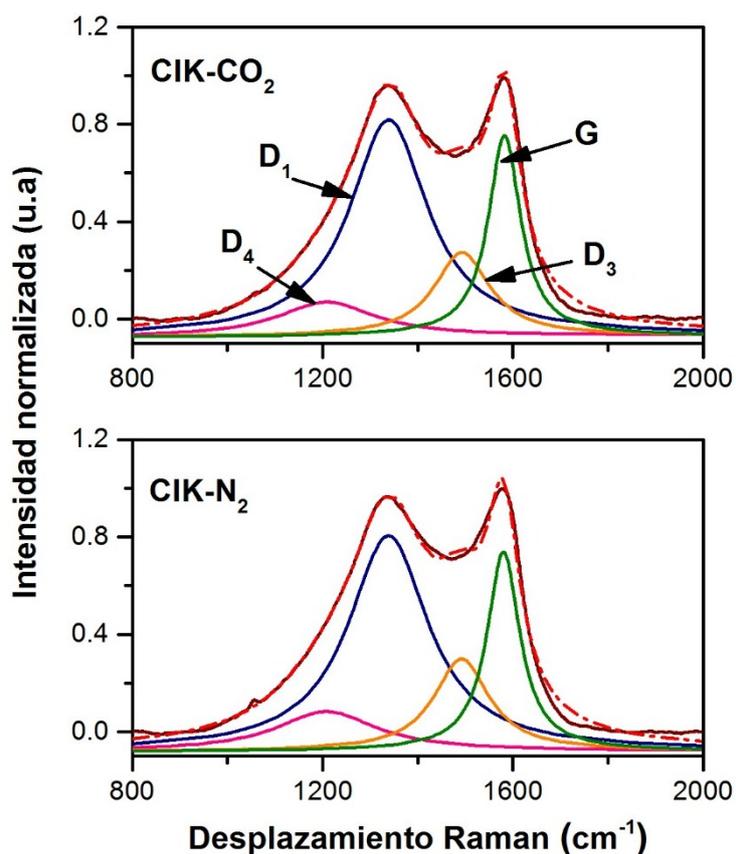


Figura 5-2. Espectros Raman para los carbonizados de CIK empleando CO_2 y N_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$

La Figura 5-3, muestra la relación de áreas A_D/A_G en función de la atmósfera de pretratamiento. Para los carbonizados CIK- N_2 y CIK- CO_2 no se apreció una diferencia significativa en la relación A_{D1}/A_G al variar de atmósfera de tratamiento. Sin embargo, algunas consideraciones importantes pueden ser indicadas para las relaciones A_{D3}/A_G y A_{D4}/A_G .

La disminución en la relación A_{D3}/A_G para el tratamiento térmico empleando CO_2 en comparación con la atmósfera de N_2 , indica un mayor craqueo de las fracciones de carbono amorfo, sugiriendo que algunos defectos estructurales e imperfecciones en los cristales de carbono fueron eliminados para dar lugar a una estructura un poco más organizada. Lo anterior se puede asociar con la pérdida de sitios activos en la superficie del carbonizado o su menor formación, ya que el CO_2 puede inhibir la reducción de K_2CO_3 a más especies intermedias [75] y se relaciona con la disminución en la reactividad mostrada en la sección 5.5 para el carbonizado obtenido en atmósfera oxidativa CIK- CO_2 .

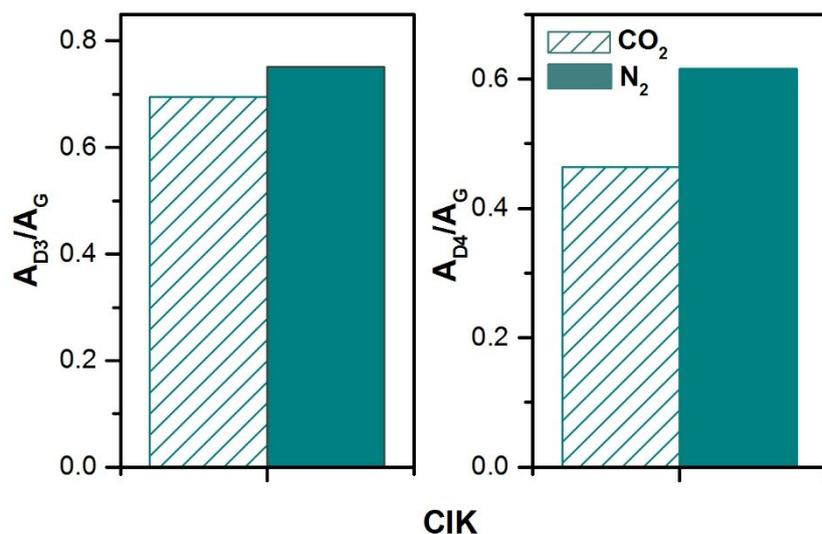


Figura 5-3. Relación A_{Dx}/A_G de los carbonizados de CIK obtenidos en atmósferas de CO₂ y N₂ a 600 °C

Por otro lado, la disminución en la relación A_{D4}/A_G cuando se realiza el tratamiento térmico con CO₂, puede estar asociado principalmente a dos factores; en primer lugar, la menor cantidad de sitios activos en el carbonizado y en segundo lugar, es importante considerar que aunque se tenga una menor cantidad de estos sitios, el CO₂ debido a su mayor reactividad en comparación con el N₂, podría reaccionar más rápidamente con los sitios activos presentes en el carbonizado y los incorporados durante el proceso de transformación termoquímica por la adición de potasio.

5.4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Teniendo en cuenta que la reactividad intrínseca de los carbonizados hacia la gasificación, depende considerablemente de la distribución de grupos funcionales localizados en la superficie del carbonizado [150], en esta sección se analizaron los cambios de los complejos en la superficie de los carbonizados impregnados, para cada una de las atmósferas evaluadas (N₂ o CO₂). En la Tabla 5-2 se indican los porcentajes de la composición atómica superficial medida mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para los carbonizados CIK-CO₂ y CIK-N₂. La mayor proporción de especies K y O, sobre la superficie de CIK-N₂ en comparación con CIK-CO₂, es consistente con reportes previos [75] que indican el favorecimiento para la reducción del K₂CO₃ a especies intermediarias activas al emplear una atmósfera de N₂ en comparación con el CO₂. Este comportamiento está asociado con la inmediata oxidación del carbonato que ha sido reducido, con el oxígeno del CO₂ presente en la atmósfera de pretratamiento. Por el contrario, en una atmósfera de N₂, el carbono superficial puede enlazarse fuertemente a los átomos de oxígeno cargados negativamente (provenientes del carbonato), debilitando los enlaces con el carbono del carbonato y por lo tanto se da la liberación de CO. De este modo, la fuerte reacción entre el oxígeno en el complejo C-K-

O producto del paso anterior, con el carbono superficial, puede conducir a la liberación de CO dando lugar a la formación de un complejo de potasio reducido con estequiometría no definida [75]. En la Figura 5-4 se ilustra el proceso mencionado:

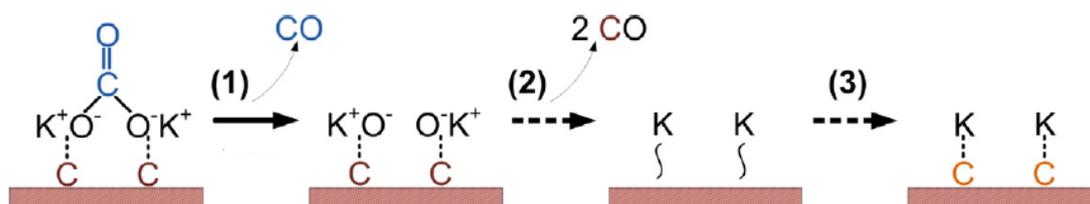


Figura 5-4. Especies intermedias de potasio a partir de la impregnación de carbón con K_2CO_3 y tratamiento térmico en atmósfera de N_2 [75]

La inhibición de la formación de los intermediarios superficiales mencionados, puede explicar la menor reactividad obtenida para CIK- CO_2 en comparación con CIK- N_2 como se indica en el Numeral 5.5 puesto que la ausencia de dichos intermediarios dificulta reacciones de intercambio de oxígeno durante la disociación de CO_2 , transferencia de oxígeno a un sitio superficial libre y posterior gasificación durante el proceso oxicomustión.

Por otro lado, el mayor contenido de carbono sobre la superficie externa en CIK- CO_2 comparado con el valor para CIK- N_2 , puede estar asociado con la mayor condensación de carbono amorfo, lo cual es consistente con la mayor intensidad obtenida en el espectro XPS de C1s a 284.6 eV para el carbonizado en atmósfera de CO_2 .

Tabla 5-2. Composición atómica superficial para los carbonizados CIK- N_2 y CIK- CO_2 a 600 °C

Muestra	Composición (%)		
	C1s	K2p	O1s
CIK- N_2	46.5	20.7	32.4
CIK- CO_2	60.3	15.0	23.5

La Figura 5-5 muestra los espectros XPS de C1s, $K2p_{3/2}$, $K2p_{1/2}$ y O1s para los carbonizados CIK- N_2 y CIK- CO_2 . Como se indica en la Tabla 5-3 los primeros 3 picos para el espectro C1s con energías de enlace 284.6, 285.8 y 288.8 eV se asignaron a especies C-C, C=O de grupos carbonilo de quinonas y grupos O-C=O de éster y lactonas, respectivamente [123, 124, 128]. Al comparar las señales obtenidas para el espectro C1s de CIK en ambas atmósferas (Figura 5-5 (a y c)), la diferencia más significativa en las intensidades para las dos atmósferas está asociada con la señal correspondiente a especies C-C. La mayor proporción C-C obtenida al emplear CO_2 durante el tratamiento térmico (12.9 %), la Tabla 5-3, podría indicar una mayor condensación de carbono durante el proceso. Sin embargo, este resultado no indica necesariamente un incremento de carbono grafitico, puesto que, como se mencionó previamente, la

condensación puede estar asociada a carbono amorfo que posee un carácter desordenado. Adicionalmente, el análisis preliminar empleando espectroscopía RAMAN tampoco mostró diferencias en la relación de las bandas D₁/G que indiquen un mayor grado de orden o desorden influenciado por la atmósfera de pretratamiento.

Para los picos 2 y 3 de la Figura 5-5 (a y c) no se aprecian diferencias considerables en las intensidades con la atmósfera. Sin embargo, la baja proporción de estas especies luego del tratamiento térmico, mostradas en la Tabla 5-3, puede ser atribuida principalmente a dos factores, la baja formación de estos grupos a través del proceso termoquímico, o la descomposición de éstos, que ocurre en un amplio rango de temperatura (170 - 700) °C [128, 133], para dar lugar a la formación de otros grupos más estables.

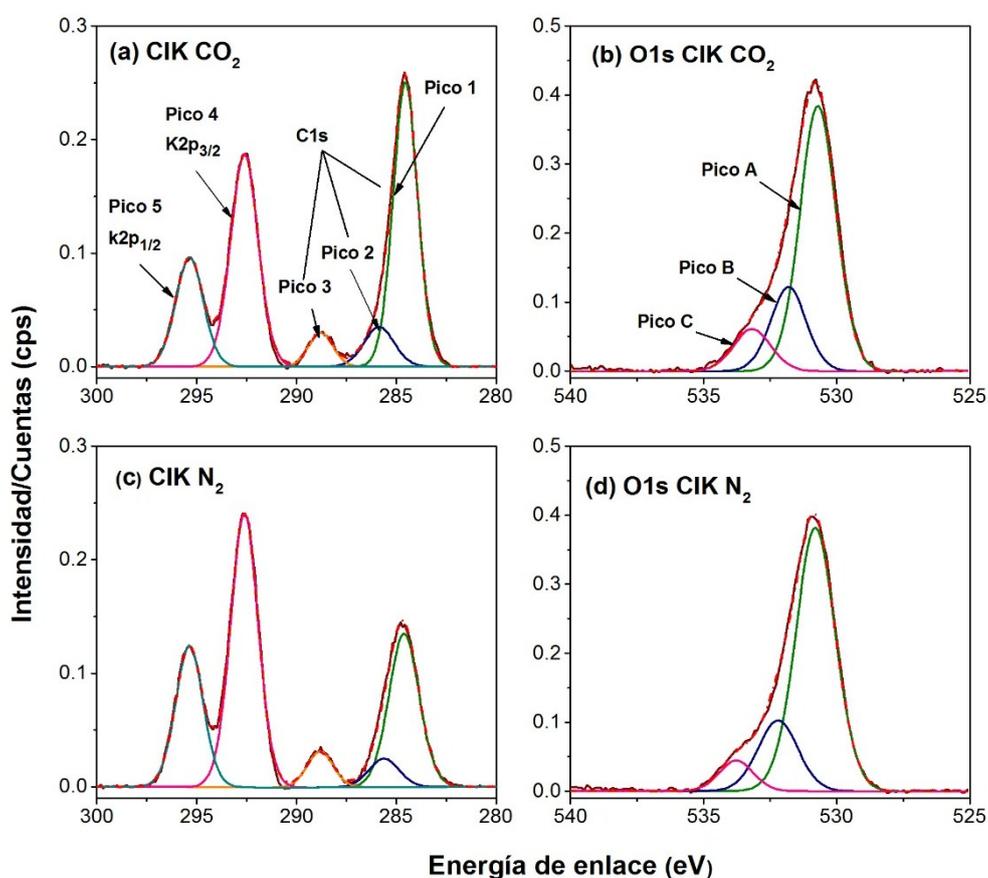


Figura 5-5. Intensidad de las especies C1s, K2p_{3/2}, K2p_{1/2} y O1s para CIK-CO₂ y CIK-N₂

Las bandas observadas a mayores energías de enlace 292.6 eV y 295.3 eV, corresponden a las transiciones electrónicas desde los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del potasio, respectivamente [151, 152]. Como se puede apreciar en la Figura 5-5 (a y c), ambas señales presentan una mayor intensidad cuando el tratamiento térmico es realizado en atmósfera de N₂ en comparación con el uso de CO₂. Este resultado sustenta la mayor formación de especies intermedias de potasio bajo atmósfera de N₂. De este modo, aunque no es posible precisar la especie de potasio predominante sobre la superficie

del carbonizado de carbón, la presencia de K_2CO_3 y especies K o K_2O (señal $2p_{1/2}$) pueden facilitar la reacción del CO_2 con el carbonizado durante el proceso oxi-combustión, incrementando la reactividad del carbón en el proceso de gasificación, asumiendo que las reacciones (1) -(3) están ocurriendo.

Finalmente, a partir de los resultados mostrados en la Figura 5-5 (b) y (d) y Tabla 5-4, es posible notar que el tratamiento térmico con CO_2 conduce a la formación de grupos funcionales oxigenados sobre la superficie del carbonizado CIK, ya que aunque se observa una disminución de 5 % para los grupos funcionales a energías de enlace 531.62 eV asociados a grupos carbonilo y semiquinona (pico A); se presenta un incremento de 1.4 % y 3.7 % en los picos B y C con energías de enlace 533.18 eV y 534.86 eV, respectivamente; atribuidos a grupos quinonas o dobles enlaces de oxígeno en lactonas; y oxígeno de grupos éter [125-127]. La tendencia ligeramente mayor a la generación de grupos oxigenados superficiales al emplear CO_2 durante el tratamiento térmico, puede favorecer las reacciones de gasificación bajo condiciones oxi-combustión, debido al debilitamiento de enlaces C-C [144]. Sin embargo, para las muestras de carbón impregnadas, este no es el único factor determinante para el incremento en la reactividad durante el proceso oxi-combustión, como se discute más adelante.

Tabla 5-3. Áreas de las especies C1s y K2p para los carbonizados impregnados CIK en atmósferas de CO_2 y N_2

Muestra	C1s			K2p	
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
	C-C	C=O	O-C-O	K	K*
CIK - CO_2	39.0	6.7	4.7	32.8	16.8
CIK - N_2	26.1	4.8	5.2	42.1	21.8

*Potasio asociado a diferentes grupos funcionales [152].

Tabla 5-4. Área de las especies O1s para los carbonizados CIK- CO_2 y CIK- N_2

Muestra	O1s		
	Pico A	Pico B	Pico C
	C-O/C=O	C=O	C-O-C
CIK - CO_2	67.8	21.1	11.1
CIK - N_2	72.9	19.7	7.4

5.5. Efecto del potasio y la atmósfera de pretratamiento (N₂ y CO₂) sobre la reactividad del carbón en procesos oxi-combustión

La Figura 5-6 muestra los perfiles DTG para los carbonizados CIK-CO₂ y CIK-N₂ en condiciones oxi-combustión 21 % O₂-79 % CO₂ a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las diferencias observadas en las curvas de las derivadas entre 300 °C y 600 °C, sugieren, además de una mayor reactividad para CIK-N₂, una formación considerablemente mayor de especies con mayor reactividad (300 °C - 400 °C). Estos resultados son consistentes con el favorecimiento de especies intermediarias de potasio en atmósfera de N₂ [75], sugerido previamente a partir de los resultados de XPS.

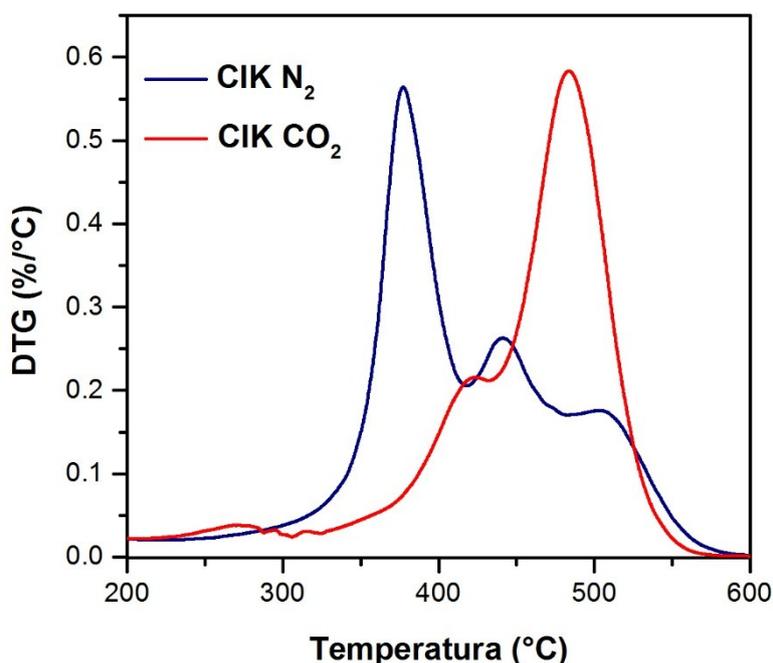


Figura 5-6. Perfiles DTG comparativos para CIK-CO₂ y CIK-N₂ bajo condiciones oxi-combustión

La influencia del potasio durante el comportamiento térmico y cinético fue evidenciada en el presente trabajo, ya que para las muestras impregnadas y tratadas en una atmósfera de CO₂ la temperatura máxima de tratamiento debió ser disminuida desde 900 °C hasta 600 °C. De este modo, aunque exista una diferencia de 300 °C entre el tratamiento térmico de los carbonizados sin impregnar C-N₂ y C-CO₂ (capítulo IV) y los carbonizados impregnados CIK-N₂ y CIK-CO₂; para fines comparativos, los valores de las energías de activación son relacionados en la Figura 5-7 y Tabla 5-5. Como se puede apreciar, la presencia de potasio conduce a una reducción considerable en las energías de activación, particularmente entre los carbonizados de carbón obtenidos en atmósfera de N₂ (44 kJ/mol en comparación con una disminución de 30 kJ/mol para los carbonizados al emplear CO₂).

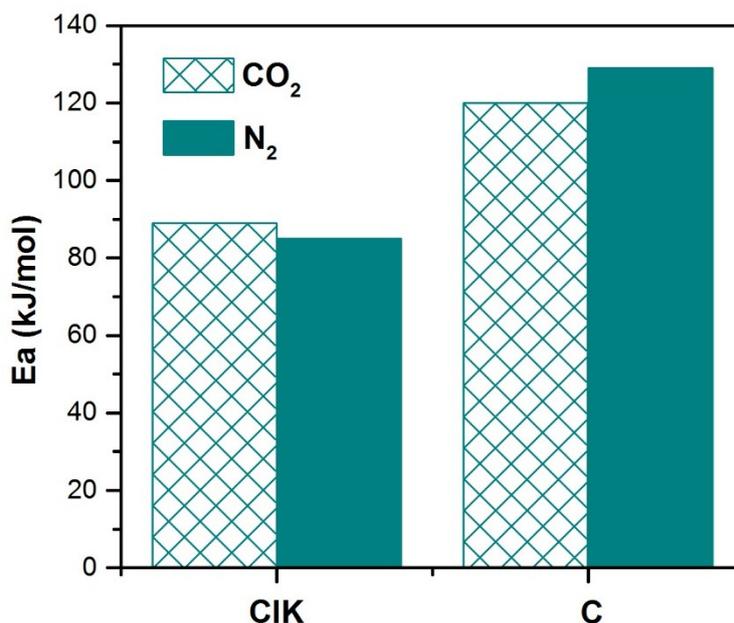


Figura 5-7. Energías de activación para los carbonizados de carbón con y sin impregnación de potasio (CIK y C), obtenidas bajo condiciones oxi-combustión

Tabla 5-5. Parámetros cinéticos de los carbonizados de C y CIK bajo condiciones oxi-combustión

Muestra	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
C-N ₂	129	1.34E+04
C-CO ₂	120	2.03E+04
CIK-N ₂	85	3.80E+02
CIK-CO ₂	90	7.80 E+02

Cabe destacar que el comportamiento de los carbonizados sin potasio tiene una tendencia opuesta a los impregnados, respecto al comportamiento cinético al variar la atmósfera de tratamiento (N₂ o CO₂).

Estas diferencias indican que la reactividad del carbonizado de carbón en el proceso oxi-combustión sin presencia de catalizador está relacionada fundamentalmente con los cambios en las características fisicoquímicas que le confiere cada atmósfera al carbonizado durante el proceso de transformación termoquímico, ya que como se observó en el capítulo 4, al emplear CO₂ durante el pretratamiento del carbón, se obtuvo mayor área superficial específica, desarrollo de microporosidad y formación de cavidades en comparación con la atmósfera de N₂, así como cambios estructurales para dar lugar a la obtención de un material más desordenado.

Por el contrario, con la presencia de potasio, la reactividad puede estar más asociada a la formación de especies intermediarias activas en la superficie del carbonizado, las cuales son favorecidas al emplear N₂. De este modo, una mayor cantidad de especies activas sobre el carbonizado de carbón, facilitará la quimisorción de CO₂ durante el

proceso oxi-combustión y con esto el proceso de ruptura de enlaces C-C, lo que explica la disminución en la energía de activación.

5.6. Experimentos por pulsos empleando marcación isotópica para el gas de balance en el proceso oxi-combustión ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$)

Para obtener información detallada con respecto a la ocurrencia de reacciones de gasificación del carbonizado de carbón con el CO_2 (gas de balance) durante el proceso oxi-combustión, se empleó un micro reactor de cuarzo con un diámetro interno de 5 mm. Este reactor fue ubicado en el interior de un horno horizontal conectado a un controlador de temperatura y dos termopares (muestra y horno), y un espectrómetro de masas para el seguimiento de los gases de reacción.

La mezcla de gases de reacción (O_2/CO_2) fue realizada empleando gases marcados isotópicamente, $^{16}\text{O}_2$ (99,999 %), suministrado por Abelló-Linde/ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (95 % ^{13}C , 99 % $^{18}\text{O}_2$), por Sigma Aldrich. Lo anterior, con el propósito de diferenciar entre el CO producto de la oxidación de un sitio activo por el oxígeno ($^{16}\text{O}_2$) o proveniente de reacciones de oxidación en fase gaseosa ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) y el oxígeno del $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), este último indica la ocurrencia de reacciones de gasificación en el proceso. Como gas de arrastre se usó He con una velocidad de flujo de 10 mL/min, una vez la temperatura de reacción es alcanzada, se realiza el cambio a $^{16}\text{O}_2$ y se inyectan 3 pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$. El volumen pulsado fue de 100 μL a una presión de 5 psi en cada una de las temperaturas evaluadas (450 °C, 500 °C, 550 °C y 600 °C).

En la Tabla 5-6 se muestran las masas (m/z) monitoreadas, indicando en cada caso la especie a la cual está asociada.

Tabla 5-6. Masas monitoreadas después de los pulsos de $^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ para los carbonizados CIK- CO_2 y CIK- N_2

m/z	Especie	m/z	Especie
4	He	36	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
18	$\text{H}_2\text{O}/^{18}\text{O}$	40	Ar
28	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$
29	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$
30	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	46	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
31	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	47	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
32	$^{16}\text{O}_2$	48	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	49	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$

La cuantificación de carbono y oxígeno fue realizada teniendo en cuenta la cantidad total de ^{13}C y ^{18}O , respectivamente, en los productos de reacción. De este modo, el porcentaje obtenido en cada especie luego del proceso oxi-combustión fue calculado como se

muestra a continuación, tomando como ejemplo $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ y $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ para los balances de carbono y oxígeno, respectivamente:

$$\% \text{ }^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 = \left(\frac{^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2}{(^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2)} \right) \times 100$$

$$\% \text{ }^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2 = \frac{(^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2 \times 2)}{(^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + (^{18}\text{O}_2 \times 2) + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + (^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2 \times 2) + (^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2 \times 2))} \times 100$$

Es importante mencionar que los átomos de ^{16}O pueden provenir tanto de los sólidos (carbonizado de carbón y K_2CO_3), como del gas suministrado mediante controladores de flujo externos para obtener la mezcla de reacción ($^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$). Mientras que, la fuente de $^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$ sólo proviene del gas marcado isotópicamente.

La Figura 5-8 muestra los perfiles obtenidos para las masas monitoreadas empleando CIK-CO₂ a 450 °C, al pasar del gas inerte He a O₂ e inyectar los pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$. En la Figura 5-8 (a) se pueden apreciar los perfiles para las especies que incluyen $^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$ y en (b) las que incluyen ^{13}C . Los principales productos incluyendo ^{13}C fueron $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$; para las especies con ^{18}O los productos mayoritarios fueron $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ y $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

La formación de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ es de especial interés ya que estaría indicando la participación del gas de balance en los procesos oxi-combustión CO₂: ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) en reacciones de gasificación. Sin embargo, debido a la presencia de K_2CO_3 , este producto no sólo estará asociado con la reacción del oxígeno ^{18}O con el ^{12}C del carbón, sino también, con el del carbonato.

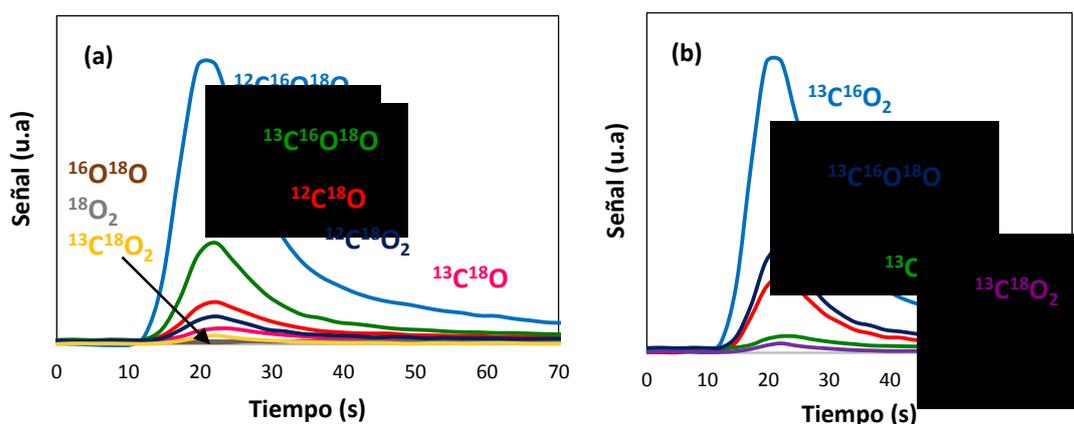


Figura 5-8. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ a 450 °C para CIK-CO₂ (a) balance de oxígeno ^{18}O (b) balance de carbono ^{13}C .

De este modo, para verificar que el $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ no sólo se esté produciendo por la reacción del $^{18}\text{O}_2$ del gas de balance ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) con el ^{12}C del K_2CO_3 , se realizó el seguimiento de los

productos de reacción a los carbonizados de carbón sin impregnación, obtenidos en atmósferas de N_2 y CO_2 .

Los resultados indican que la gasificación no catalizada también estaría ocurriendo, puesto que como se aprecia en la Figura 5-9 para C- CO_2 a 450 °C, también se obtiene la señal de $^{12}C^{18}O$. Es importante mencionar que la reacción de descomposición del carbonato puede dar lugar a la formación de $^{12}C^{16}O$; pero este CO no es producto de reacciones de gasificación. Sin embargo, la producción de $^{12}C^{18}O$ que sí es indicativo de la reacción de gasificación del carbón con el oxígeno del $^{13}C^{18}O_2$ durante el proceso oxicomustión, también puede estar formándose a partir de reacciones en fase gaseosa entre el ^{12}C del K_2CO_3 y el ^{18}O mediante intercambio isotópico.

A pesar de que no es posible distinguir la fuente de ^{12}C para la formación de $^{12}C^{18}O$, como se indica en la Tabla 5-7, con la presencia de K_2CO_3 hay mayor desorción de CO ($^{12}C^{18}O$): 5 % y 6 % a temperaturas de 450 °C y 600 °C, respectivamente, en comparación con el carbón sin impregnar. Estos resultados son consistentes con los encontrados en estudios previos, que indican que en presencia de catalizador, la formación de complejos oxigenados sobre la superficie del carbón es más favorable termodinámicamente, con lo cual las constantes de equilibrio del proceso catalítico serían mayores que en el no catalítico y como resultado de esto, la reacción de gasificación catalizada desorbe una cantidad mayor de CO en comparación con la no catalizada a medida que avanza la reacción [153]

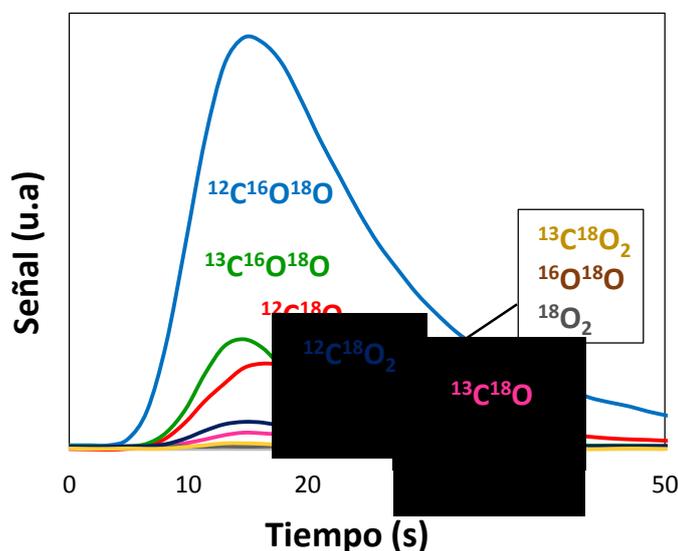


Figura 5-9. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de $^{13}C^{18}O_2$ a 450 °C para C- CO_2 , balance de oxígeno ^{18}O

Por otro lado, cabe resaltar de la Tabla 5-7 que, aunque no existe una diferencia significativa en los porcentajes de $^{12}C^{18}O$ obtenidos en atmósfera de N_2 y CO_2 , el tratamiento con N_2 para el carbón impregnado con potasio muestra una leve tendencia

a la mayor desorción de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, lo cual es consistente con la mayor producción de intermediarios K en esta atmósfera, favoreciendo la gasificación durante el proceso oxi-combustión.

Tabla 5-7. Porcentaje de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ para el carbón con y sin impregnación, en función de la atmósfera de pretratamiento y la temperatura

Muestra	Temperatura (°C)	% ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$)
C-N ₂	450	13
	600	15
CIK-N ₂	450	18
	600	21
C-CO ₂	450	12
	600	14
CIK-CO ₂	450	17
	600	20

Estudios previos han mostrado que la descomposición del K_2CO_3 ocurre en un amplio rango de temperatura, desde aproximadamente 227 °C hasta su temperatura de fusión 890 °C [154, 155]. De este modo, al emplear los carbonizados CIK-CO₂ y CIK-N₂ en el proceso oxi-combustión, el carbonato continúa su proceso de descomposición, dando lugar a la formación de especies catalíticas intermediarias para la reacción de gasificación. La Figura 5-10 confirma que la atmósfera inerte N₂ es más favorable para la descomposición del K_2CO_3 , puesto que durante el proceso oxi-combustión, su descomposición como $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ se prolongó hasta la inyección del segundo pulso de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; mientras que para CIK-N₂ sólo ocurrió hasta el primer pulso.

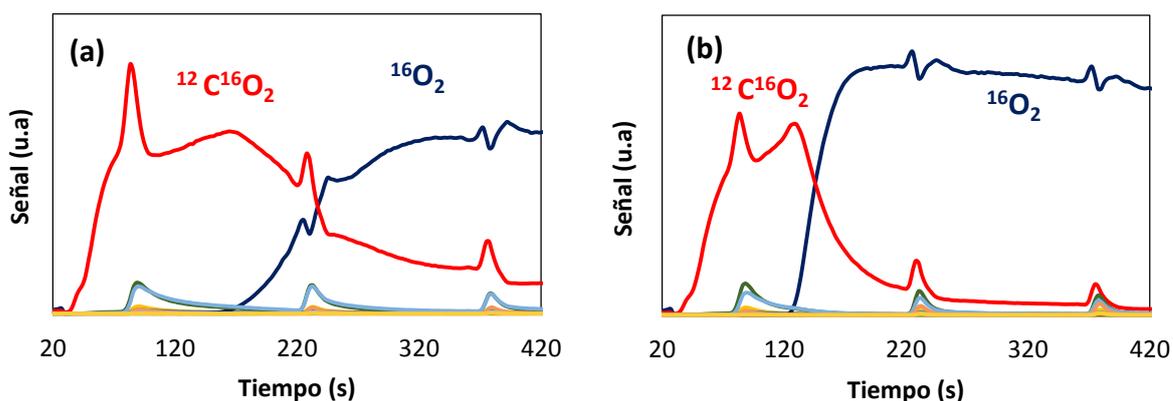


Figura 5-10. Descomposición del K_2CO_3 después de los pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ a 450 °C para los carbonizados CIK obtenidos en atmósferas de (a) CO₂ (b) N₂.

Estos resultados sugieren que el carbonizado obtenido en atmósfera de CO₂ presenta una mayor cantidad de K_2CO_3 remanente en el carbonizado, debido probablemente a la

inhibición del K_2CO_3 para reducirse en esta atmósfera, como se mencionó anteriormente.

De este modo, aunque a la temperatura máxima empleada en este trabajo para el proceso oxi-combustión (600 °C), el porcentaje de K_2CO_3 que se descompone es muy bajo [154], CIK- N_2 presentará mayor cantidad de especies K reducidas sobre la superficie del carbón en comparación con CIK- CO_2 . Por consiguiente, se presenta una leve mayor reactividad para este sistema bajo condiciones oxi-combustión, como se observó en los resultados obtenidos con los experimentos por TGA.

Con el propósito de dar una mejor explicación acerca de la presencia de potasio y la atmósfera de pretratamiento de los carbonizados, la distribución de productos de reacción durante el proceso oxi-combustión fue obtenida y los porcentajes de cada especie donde ^{13}C y ^{18}O están presentes fueron calculados. La Figura 5-11 muestra la distribución de productos para los carbonizados CIK- CO_2 y CIK- N_2 , donde los productos mayoritarios, independientemente de la atmósfera de pretratamiento y la temperatura, fueron $^{13}C^{16}O_2$ y $^{13}C^{16}O$ en (a) y $^{12}C^{16}O^{18}O$ para (b). Aunque las variaciones entre los productos de reacción en función de la atmósfera de pretratamiento y la temperatura no son considerables (en general se observaron diferencias inferiores al 4 %); al comparar cada atmósfera para el carbón con y sin impregnación, es posible obtener información más detallada sobre el efecto del potasio durante el proceso oxi-combustión. Por ejemplo, las diferencias más significativas a 600 °C se presentan para las señales $^{12}C^{16}O^{18}O$, $^{13}C^{16}O_2$ y $^{13}C^{16}O^{18}O$. En el primer caso se presentó una disminución de 6 % al emplear CIK- CO_2 en comparación con C- CO_2 , mientras el uso de CIK- N_2 en lugar de C- N_2 condujo a un incremento de 7 %. La señal $^{13}C^{16}O_2$ tanto en N_2 como en CO_2 se vio incrementada por la presencia de potasio en 12 y 10 %, respectivamente. Finalmente, la presencia de potasio en el carbón, condujo a una disminución de la señal $^{13}C^{16}O^{18}O$ en un 11 % para los carbonizados de carbón obtenidos en ambas atmósferas.

Es importante notar en la Figura 5-11 que las diferencias más marcadas en la distribución de productos respecto a la atmósfera de pretratamiento, se presentan para las especies donde el ^{18}O está involucrado (balance de ^{18}O), Figura 5-11 (b).

Si bien los perfiles obtenidos para CIK en ambas atmósferas no muestran una variación importante sobre la distribución de productos al ser empleadas en el proceso oxi-combustión. Ligeras diferencias y la comparación con los sistemas no catalizados, permiten explicar el mecanismo por el cual el CO_2 es adsorbido sobre la superficie durante el proceso de gasificación, como se discute más adelante.

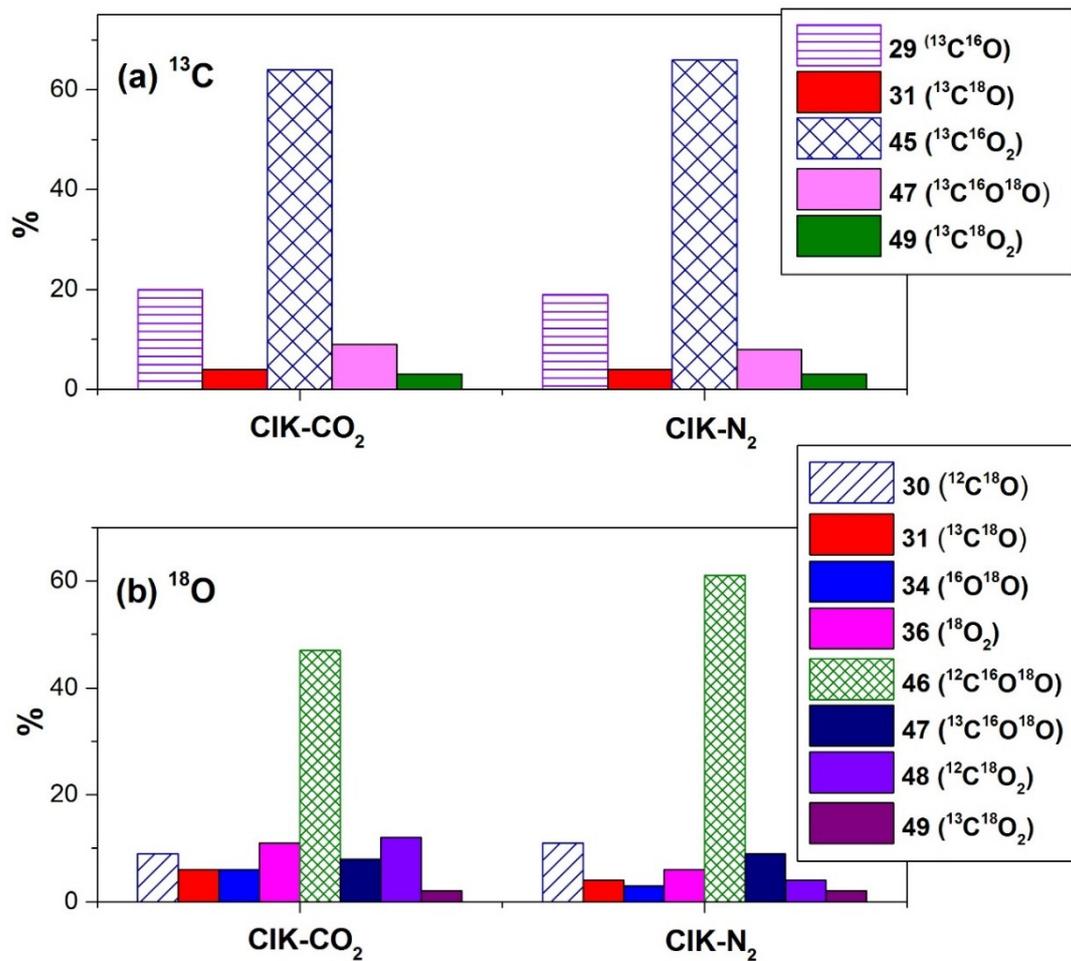


Figura 5-11. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ a 600 °C (a) balance de carbono ^{13}C (b) balance de oxígeno ^{18}O

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se plantean dos posibles rutas de adsorción de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ sobre la superficie del carbón que hacen viable la gasificación durante el proceso oxi-combustión. Las Figuras 5-12 y 5-13 las ilustran gráficamente.

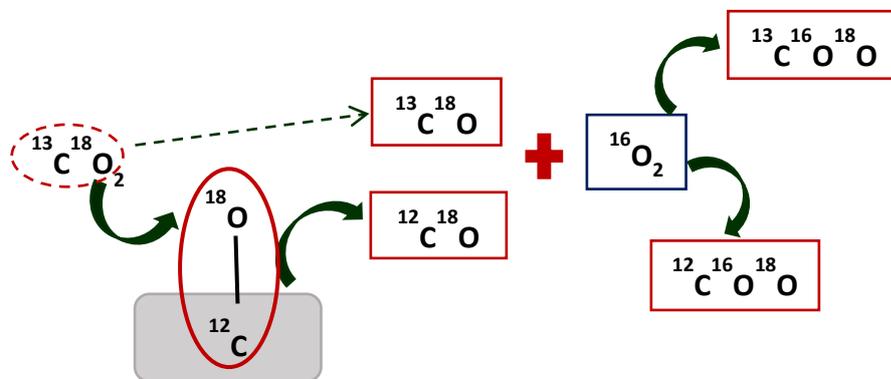


Figura 5-12. Adsorción disociativa de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ sobre un sitio activo

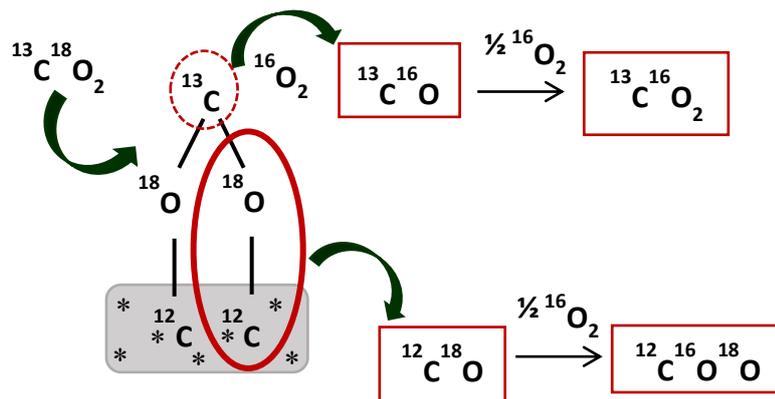


Figura 5-13. Adsorción molecular de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ sobre dos sitios activos

* Representa los sitios activos asociados a las especies intermediarias superficiales de potasio.

Como se puede apreciar en las Figuras 5-12 y 5-13, el producto de la gasificación ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), no es el mayoritario. Sin embargo, la formación de una de las especies mayoritarias ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) implica que este producto fue formado previamente, como se puede apreciar en ambas figuras. La diferencia obtenida para las especies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ y $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ al emplear carbón con y sin impregnación es determinante para comprender cual mecanismo prevalece en el proceso de gasificación, su formación es consecuencia de la recombinación con ^{16}O que puede provenir no sólo del oxígeno empleado para la mezcla de reacción ($^{16}\text{O}_2/^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$), sino también del presente en el carbonato.

Adicionalmente, la formación mayoritaria de $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ en lugar de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ como productos primarios en el proceso, previo a la formación de los productos mayoritarios mediante reacciones secundarias; indica que la presencia de potasio conduce la reacción por la ruta de adsorción molecular de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, mientras para el proceso no catalizado, la reacción transcurre preferencialmente iniciando con una adsorción disociativa.

De acuerdo a los resultados computacionales obtenidos en diferentes estudios [153, 156-158], la presencia de un átomo electropositivo como el potasio, en agregados del tipo MxOy donde M representa el metal, "anclados" a la superficie carbonosa mediante grupos fenolato (C-O-K), hace que los átomos de carbono en medio de dos grupos C-O-K sean sitios favorables para la quimisorción de un átomo de oxígeno, proveniente en este caso de la quimisorción molecular del CO_2 . La adsorción de este átomo de oxígeno conlleva a un debilitamiento de los enlaces C-C y por lo tanto se favorece la evolución de CO.

Lo anterior, sugiere que el rol del catalizador en esta reacción es incrementar el número de complejos oxigenados en la superficie; por lo tanto, aumentando la velocidad de reacción, como fue sugerido previamente en un estudio para la reacción de gasificación

con CO₂ de materiales carbonosos empleando calcio como agente catalítico [153]. De este modo, una mayor cantidad de CO puede ser liberada a medida que avanza la reacción para los sistemas catalizados, en comparación con los sistemas en ausencia de catalizador.

Por otro lado, teniendo en cuenta que la presencia de potasio durante los procesos de transformación termoquímica, suministra una ruta mecanística con menor energía de activación, en comparación con los sistemas no catalizados [159]. Es posible intuir que la adsorción molecular, donde se presentó una mayor desorción de CO, es la ruta con menor energía de activación, lo cual es bastante razonable puesto que en comparación con la adsorción disociativa, en la molecular se estarían incrementando el número de sitios donde la reacción de gasificación puede ocurrir y por consiguiente, se incrementan las velocidades de reacción, conduciendo a la obtención de menores energías de activación para los sistemas catalizados CIK-CO₂ y CIK-N₂ en comparación con los sistemas C-CO₂ y C-N₂.

5.7. Conclusiones parciales

Teniendo en cuenta que la reactividad para un proceso de transformación termoquímica puede estar fuertemente influenciado por características como la estructura química, la porosidad y la composición mineral de los materiales empleados. Los resultados obtenidos en esta sección al emplear K₂CO₃, sugieren que la presencia de materia mineral tiene una contribución importante sobre la reactividad del proceso oxi-combustión, puesto que, aunque la evolución del área superficial y formación de cavidades por la presencia de K₂CO₃ fue despreciable; diferentes cambios estructurales pueden presentarse durante el tratamiento térmico con N₂ y CO₂. De este modo, la reducción favorecida del K₂CO₃ en atmósferas de N₂ para dar lugar a la formación de una mayor cantidad de especies activas en comparación con la atmósfera de CO₂, modifica las propiedades estructurales del carbón y en consecuencia sus características de reactividad. De este modo, las diferencias que se presentan entre los carbonizados con y sin impregnación son bastante razonables, dado que las diferentes funcionalidades químicas sobre la superficie de los carbonizados no tienen la misma reactividad hacia los gases de reacción.

Las reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión fueron observadas no sólo para los materiales impregnados sino también para aquellos sin impregnar y adicionalmente, no se presentó una diferencia significativa en el porcentaje de ¹²C¹⁸O en el rango de temperaturas evaluadas (450 °C - 600 °C). Esto sugiere que bajo nuestras condiciones de reacción, probablemente las especies intermediarias de K obtenidas no sean las más activas o su movilidad no es la mejor, puesto que, de acuerdo con previos estudios [11], la mayor movilidad para especies activas de potasio sobre los materiales carbonosos se presenta a temperaturas superiores a 700 °C.

Sin embargo, es importante mencionar que los resultados obtenidos, permiten una mayor aproximación al entendimiento del comportamiento de los materiales con alta presencia de materia mineral en procesos de transformación termoquímica. En efecto, el mecanismo con menor energía de activación para la gasificación en el proceso oxi-combustión, transcurre mediante una ruta de adsorción de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ de manera molecular.

Finalmente, teniendo en cuenta que la distribución de productos para los carbonizados con y sin impregnación fue muy similar; las diferencias obtenidas en las energías de activación al pasar de los sistemas sin impregnación (C-CO₂ y C-N₂) a los respectivos sistemas impregnados (CIK-CO₂ y CIK-N₂), sugieren que el potasio está teniendo un efecto más importante sobre la actividad que sobre la selectividad, ya que independiente de la atmósfera de desvolatilización, se apreció una disminución considerable en las energías de activación para los sistemas impregnados, siendo más significativa para la atmósfera de N₂ (44 kJ/mol) en comparación con el valor al emplear CO₂ (30 kJ/mol).

CAPÍTULO 6. EFECTO DEL POTASIO Y LA ATMÓSFERA DE PRETRATAMIENTO EN LAS REACCIONES DE GASIFICACIÓN DE MEZCLAS C/B BAJO CONDICIONES OXI-COMBUSTIÓN

6.1. Introducción

Dentro de las tecnologías de transformación térmica, la utilización de mezclas carbón/biomasa representa la alternativa más reciente para la reducción de las emisiones de CO₂, especialmente bajo las condiciones de oxi-combustión [6]. De este modo, como se mencionó en los capítulos anteriores, las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de estos dos materiales modifican las características de combustión, conduciendo en muchos casos al incremento en la reactividad de los procesos termoquímicos en los que son empleados.

Entre las propiedades que pueden inducir cambios en los procesos de transformación involucrados en la oxi-combustión (pirólisis, combustión y gasificación); la influencia de la materia mineral despierta un especial interés, debido a su efecto catalítico comprobado [9-11]. Durante el proceso de pirólisis, las especies minerales retenidas sobre los carbonizados actúan como catalizadores para los procesos de combustión y gasificación [12], ayudando a reducir la temperatura de gasificación.

Dado que la biomasa empleada en el presente trabajo presenta un alto contenido de potasio en comparación con el contenido del mismo en el carbón, es probable que durante la primera etapa de transformación térmica de la mezcla carbón/biomasa en el proceso oxi-combustión, el potasio devolatilizado desde la biomasa, condense sobre la superficie del carbonizado de carbón o genere una mayor cantidad de especies activas y de este modo se mejore la movilidad de esta especie para actuar posteriormente como catalizador en la reacción entre el carbonizado y especies reactivas como el CO₂, presente en los volátiles y en el medio de reacción como gas de balance.

De este modo, en el presente capítulo fue de especial interés estudiar el efecto que tiene la utilización de carbón y biomasa sobre las características del proceso oxi-combustión, particularmente, el favorecimiento de las reacciones de gasificación debido a dos factores: la alta presión parcial de CO₂ y la presencia de potasio.

Con el fin de identificar otros factores adicionales que afectan la reactividad de la reacción de gasificación además de la presencia del catalizador, los cambios estructurales y la naturaleza superficial de los carbonizados impregnados, obtenidos bajo atmósferas de N₂ y CO₂ fueron evaluados.

Adicionalmente, se mostrará el mecanismo preferencial para la ocurrencia de la reacción de gasificación catalítica en comparación con un sistema no catalítico.

6.2. Preparación de las muestras

Se empleó una mezcla 80:20 % en peso de carbón y biomasa, respectivamente, ambos provenientes de una región antioqueña de Colombia. Antes de realizar la mezcla, cada uno de los materiales fue sometido al proceso de secado y tamizado mencionado en los capítulos 3 y 4, para finalmente realizar la impregnación siguiendo la misma metodología mencionada en el capítulo 5. La mezcla de carbonizados impregnados fue obtenida empleando atmósferas de CO_2 o N_2 con una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura máxima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, donde fueron mantenidos en isoterma por 30 minutos. A lo largo del capítulo los carbonizados impregnados serán denotados como C/BIK, acompañados por la atmósfera de tratamiento: C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2 .

Teniendo en cuenta que la cantidad de K_2CO_3 impregnada que fue 20 %, los resultados obtenidos por espectrometría de emisión atómica, muestran que el proceso de impregnación tuvo un alto rendimiento, puesto que el valor medido de potasio en las mezclas C/BIK bajo atmósferas de N_2 y CO_2 , fue muy cercano al esperado para el potasio en K_2CO_3 (11 %), en este caso se obtuvo 11.8 % en N_2 y 10.9 % para el pretratamiento con CO_2 .

6.3. Efecto del K_2CO_3 sobre las propiedades texturales de los carbonizados C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2

La Tabla 6-1 indica la composición de las cenizas en la biomasa impregnada con K_2CO_3 , como se puede apreciar, el contenido de K_2O es mayoritario, ya que del 3 % que constituye el contenido total de cenizas; 2.5 % corresponde a K_2O . Es importante resaltar que, en comparación con los resultados para el carbón (indicados en el Capítulo 5), para la biomasa impregnada con potasio, se obtiene una mayor cantidad de K_2O . Este resultado es consistente con los resultados obtenidos mediante absorción atómica, donde la proporción de K obtenida para la biomasa fresca es 0.14 %, mientras el carbón presenta una cantidad significativamente menor (inferior a 0.01 mg/kg). Adicionalmente, la biomasa presenta mayor concentración de oxígeno (11 % mayor respecto al carbón), como se indicó en los resultados del análisis elemental en el Capítulo 3.

En la Figura 6-1 se muestra la distribución de elementos mayoritarios (K, C y O) sobre la superficie de la mezcla de carbonizados, obtenidos en ambas atmósferas, N_2 (b - d) y CO_2 (f - h). Es importante apreciar que al igual que, para la impregnación del carbón, el potasio sobre la mezcla C/B no formó aglomerados, facilitando la adsorción de CO_2 de una manera homogénea sobre la superficie de los carbonizados durante el proceso

oxi-combustión. De este modo, al igual que para los carbonizados de carbón impregnados, se tendría una disminución en la velocidad de reacción a medida que transcurre el proceso oxi-combustión, puesto que el área superficial disponible para la reacción (sitios activos en la superficie) disminuye durante el proceso.

Tabla 6-1. Análisis de cenizas para la biomasa después de la impregnación con K_2CO_3 y el tratamiento térmico bajo atmósferas de CO_2 y N_2 .

Composición de cenizas (wt %)	BIK- CO_2	BIK- N_2
SiO_2	4.57	3.82
Al_2O_3	4.53	4.39
Fe_2O_3	0.88	0.95
TiO_2	N.D	0.23
CaO	4.18	4.20
MgO	0.52	0.34
Na_2O	1.51	1.60
K_2O	83.53	84.00
NiO	N.D	0.11
P_2O_5	0.08	0.04
SO_3	0.20	0.31

La Figura 6-2 muestra las imágenes SEM de los carbonizados C/BIK en las atmósferas evaluadas (N_2 y CO_2). Es posible apreciar que la biomasa en ambas atmósferas (b y d) presenta una mayor evolución de cavidades en comparación con el carbón que sólo exhibe cavidades en su superficie con el tratamiento en CO_2 . Estas diferencias pueden asociarse con la mayor cantidad de materia volátil presente en la biomasa (23 %) más que en el carbón. Por otro lado, como se evidenció en el capítulo IV al medir el área superficial de los carbonizados de los materiales individuales y las mezclas, la naturaleza de éstos luego del tratamiento térmico en CO_2 y N_2 fue esencialmente microporosa. De este modo, la distribución de las especies potasio sobre la superficie de los materiales puede conducir al cubrimiento de todo el sistema mesoporoso, presente en menor proporción, bloqueando también la entrada de los microporos [160] y por lo tanto, se presenta una disminución considerable del área superficial, quedando fuera del rango de detección del equipo.

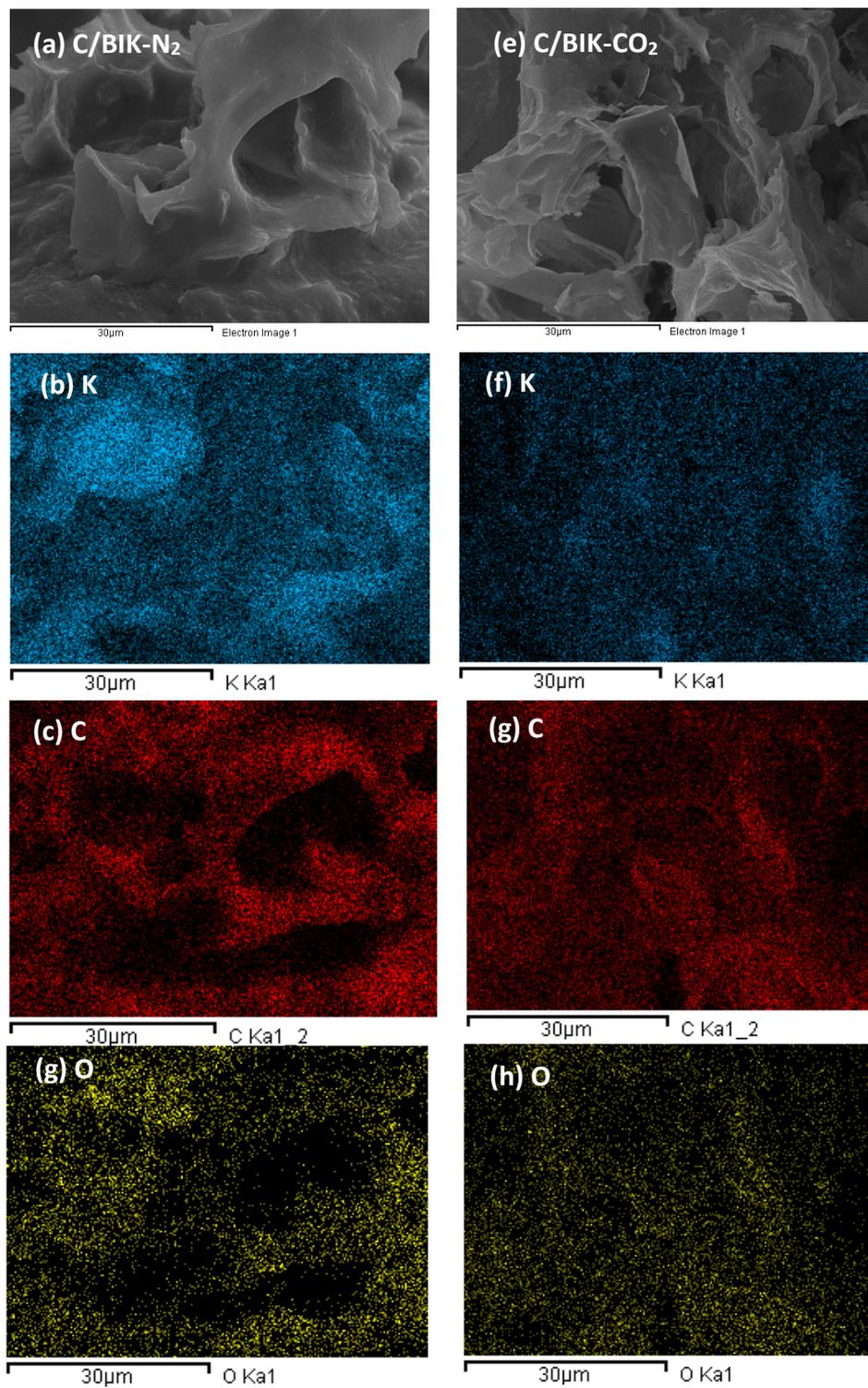


Figura 6-1. Imágenes SEM-EDX para los carbonizados C/BIK obtenidos empleando N_2 o CO_2 a $600\text{ }^\circ C$. Columna izquierda corresponde a muestras con N_2 , imágenes en columna derecha corresponde a tratamiento en CO_2 .

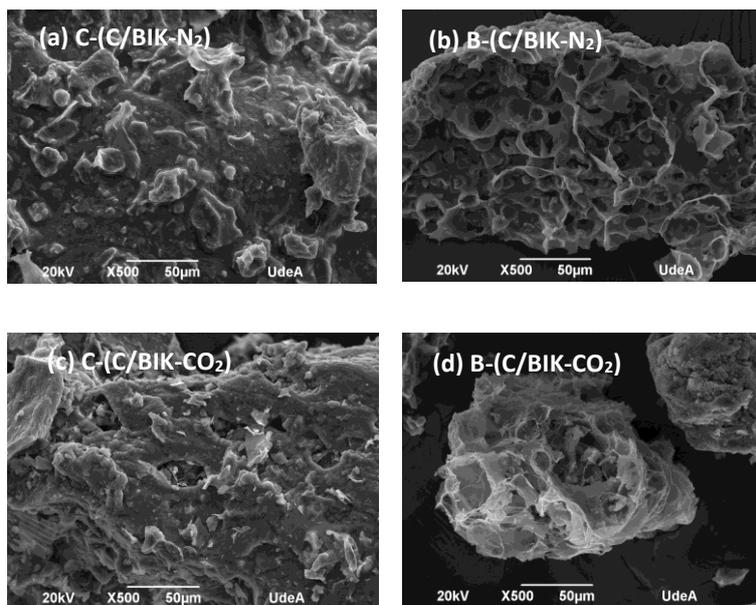


Figura 6-2. Micrografías SEM de los carbonizados de carbón (C) y biomasa (B) en la mezcla C/BIK obtenidos en atmósferas de N_2 (a y b) y CO_2 (c y d) a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Las imágenes (a y c) corresponden al carbonizado de carbón y (b y d) al carbonizado de biomasa.

6.4. Efecto de la atmósfera sobre las características estructurales de los carbonizados C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2

6.4.1. Espectroscopía RAMAN

En la Figura 6-3 se muestran los espectros Raman para los carbonizados de C/BIK- N_2 y C/BIK- CO_2 . Al igual que en los capítulos anteriores, fue esencial la deconvolución de cada uno de los espectros para realizar correlaciones cuantitativas entre diferentes bandas, para obtener información más detallada acerca de la estructura carbonosa de los carbonizados obtenidos en atmósferas de N_2 o CO_2 .

En la Figura 6-3 se pueden apreciar leves diferencias entre las bandas D_1 , D_3 , D_4 y G en el rango entre $800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ para C/BIK en N_2 y CO_2 . Sin embargo, en la Figura 6-4 estas diferencias son más evidentes.

En comparación con los resultados obtenidos para los carbonizados de carbón "CIK" del Capítulo 5, la relación de áreas A_{D1}/A_G mostró una leve variación con la atmósfera de tratamiento, lo cual sugiere modificaciones durante el proceso de transformación termoquímica, por la presencia de biomasa. Sin embargo, en relación con A_{D3}/A_G y A_{D4}/A_G , esta diferencia es la menos significativa, pero sigue la misma tendencia observada en los capítulos 4 y 5 para los carbonizados de las mezclas C/B, C/X-CE-L y para el carbón impregnado CIK, respectivamente. De este modo, se puede concluir que independientemente del material empleado, el tratamiento con CO_2 está favoreciendo el craqueo de la fracción de carbono amorfo y adicionalmente, los sitios activos

presentes en todos los materiales empleados, son más susceptibles de reacción cuando el CO₂ es empleado, en comparación con el tratamiento con N₂.

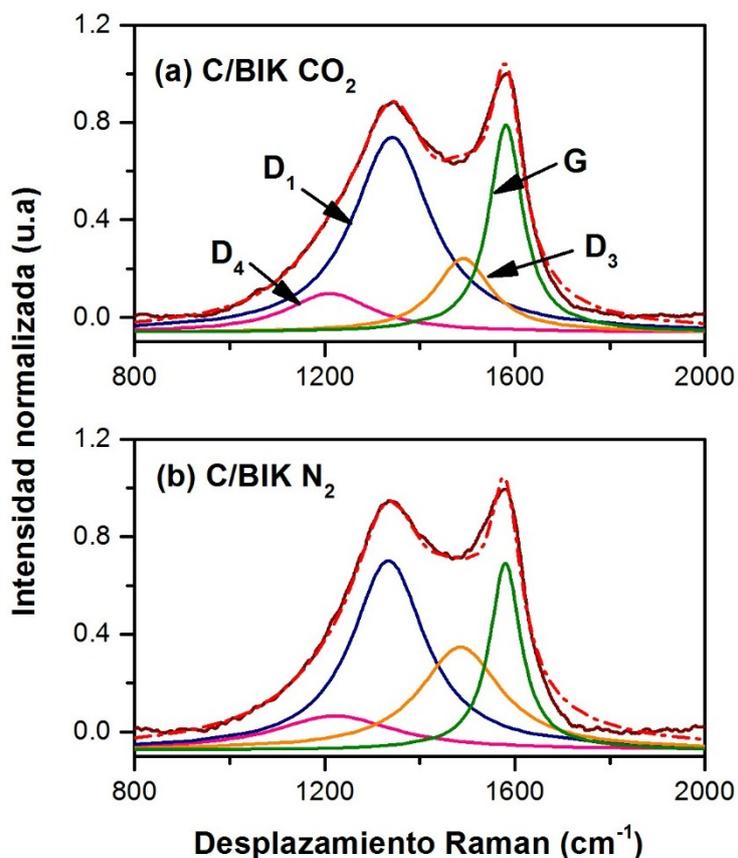


Figura 6-3. Espectro Raman para los carbonizados de C/BIK obtenidos empleando CO₂ y N₂ a 600 °C

Por otro lado, en comparación con los demás materiales empleados en el presente trabajo, la mezcla C/BIK aunque mostró la misma tendencia en la disminución de la relación de áreas A_{D_3}/A_G para el tratamiento con CO₂. En este caso, la diferencia fue más marcada entre las dos atmósferas, lo cual de acuerdo a lo mencionado en el capítulo 4 y lo reportado en un trabajo previo [161], sugiere que la presencia de K durante el proceso de obtención de la mezcla de carbonizados, acelera la reacción de especies aromáticas y alifáticas con el CO₂, por lo que la señal de grafitización disminuye considerablemente.

Este comportamiento puede ser explicado por la mayor cantidad de especies K en la mezcla C/B, producto de la impregnación y la cantidad inherente a cada uno de los materiales individuales que puede favorecer la formación de estructuras intercaladas tipo K-C. De acuerdo a previos reportes [160], el metal alcalino producido por la reducción carbotérmica del K₂CO₃ (Ecuación 1, Capítulo 5) puede atacar un átomo de carbono y por efecto de transferencia de carga, los enlaces C-C en el carbonizado sufren un debilitamiento, favoreciendo de este modo la gasificación.

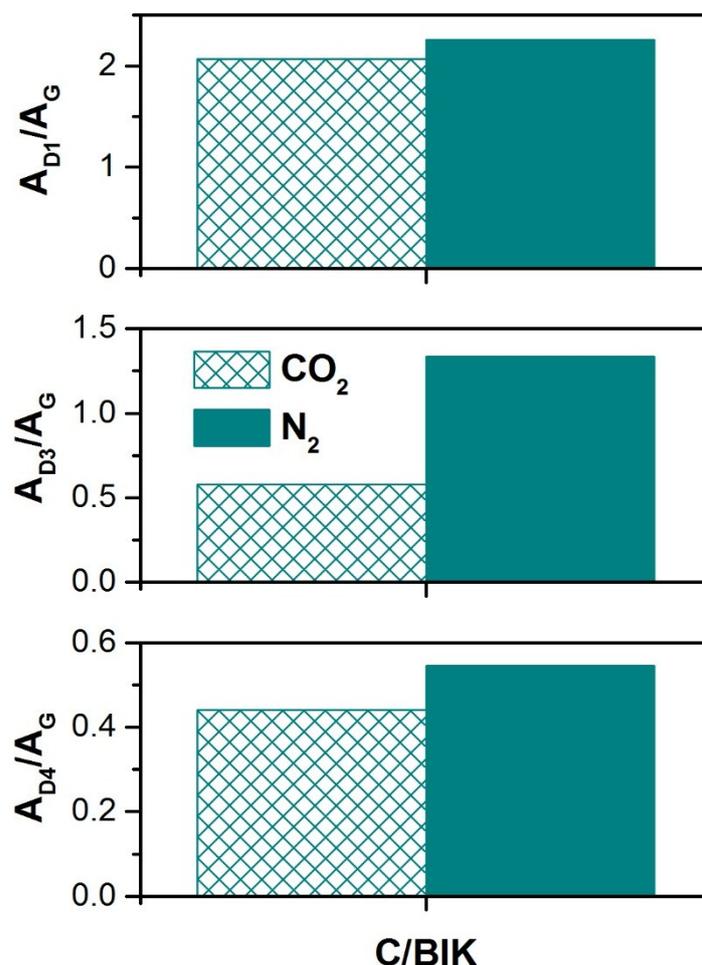


Figura 6-4. Relación A_{Dx}/A_G de los carbonizados de C/BIK obtenidos en atmósferas de CO_2 y N_2 a 600 °C

Por último, la disminución en la relación A_{D4}/A_G es consistente con el resultado anterior puesto que los intermediarios “estructuras intercaladas” son inestables por encima de 527 °C [160] y reaccionarán preferencialmente con el gas más reactivo (CO_2). Sin embargo, también es importante considerar que el valor levemente menor para esta relación de áreas al emplear la mezcla C/BIK en comparación con CIK en el capítulo anterior, puede sugerir una menor cantidad de especies intermediarias formadas por el exceso de CO_2 (proveniente del proceso de tratamiento térmico y el formado por la reacción de carbono con el O_2 presente en alta concentración en la biomasa), que inhibe la reducción de diferentes intermediarios de potasio. Lo anterior se puede asociar con la reducción de sitios activos en la superficie del material y se relaciona con la marcada disminución de la reactividad de C/BIK tanto en CO_2 como en N_2 (mostrada en la sección 6.5, para el proceso oxi-combustión).

6.4.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Al emplear XPS para las mezclas C/B impregnadas con potasio fue posible obtener información relativa a la superficie exterior de los carbonizados obtenidos a partir de las

atmósferas de N_2 y CO_2 . Cabe resaltar que de acuerdo a los resultados de composición indicados en la Tabla 6-2, C/BIK presenta la misma tendencia en cuanto a la mayor contribución de especies C y menor contribución de K y O en atmósfera de CO_2 respecto al uso de N_2 , obtenida para los carbonizados de carbón impregnados del capítulo anterior. Del mismo modo, la Figura 6-5 muestra la similitud entre los espectros XPS para los carbonizados CIK (mostrados en el Capítulo 5, Figura 5-5) y C/BIK en las atmósferas evaluadas (N_2 y CO_2).

Con el propósito de evidenciar diferencias entre los grupos funcionales superficiales de los carbonizados impregnados y empleados en el proceso de transformación termoquímica con N_2 y CO_2 , se realizó la cuantificación de las especies mayoritarias en la superficie de estos carbonizados.

En la Tabla 6-2 se muestra la composición atómica de los carbonizados C/BIK- N_2 y C/BIK- CO_2 , estos valores fueron comparados con los obtenidos para los carbonizados de CIK- N_2 y CIK- CO_2 obtenidos en el capítulo anterior, empleando la misma temperatura final 600 °C.

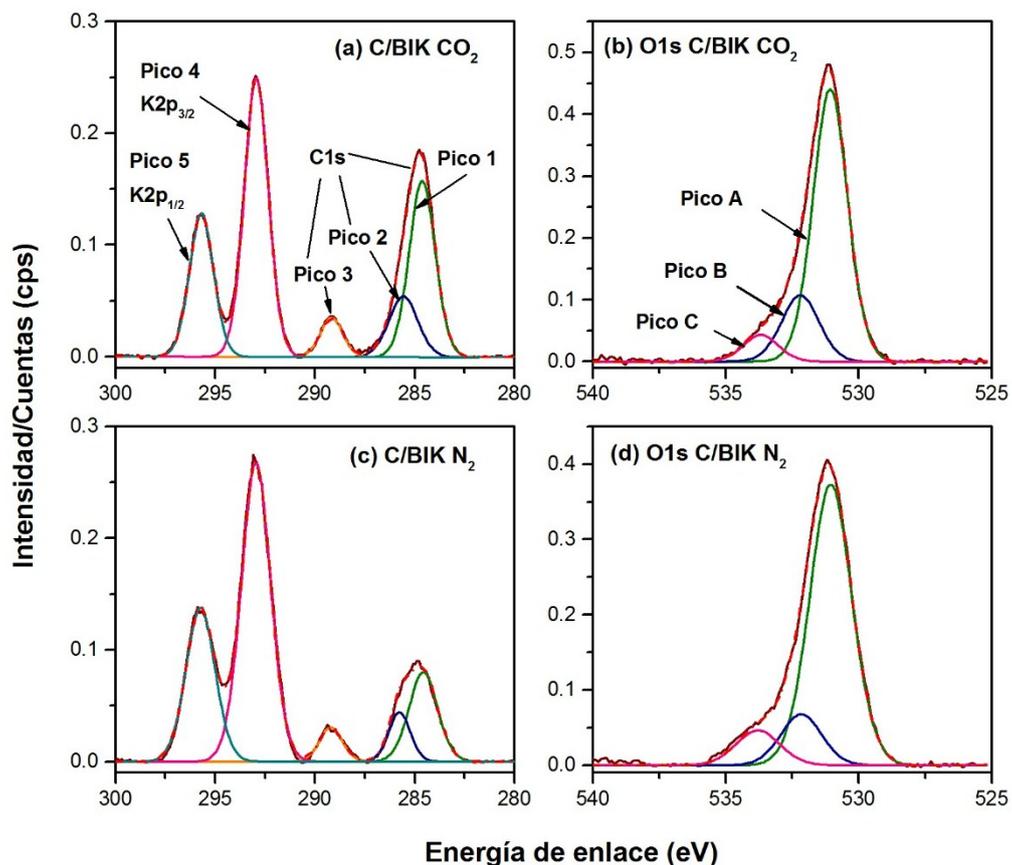


Figura 6-5. Intensidad de las especies C1s, K2p_{3/2}, K2p_{1/2} y O1s para C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2

Tabla 6-2. Composición atómica superficial para los carbonizados CIK y C/BIK obtenidos en atmósferas de N₂ y CO₂ a 600 °C

Muestra	Composición (%)		
	C1s	K2p	O1s
C/BIK-N ₂	35.2	26.6	37.5
CIK-N ₂	46.5	20.7	32.4
C/BIK-CO ₂	52.4	18.4	27.9
CIK-CO ₂	60.3	15.0	23.5

Las diferencias obtenidas en la composición de estos carbonizados para las atmósferas evaluadas se ilustran en la Figura 6-6. Como se puede apreciar, existe una tendencia más marcada hacia la disminución de especies C y el incremento de K y O cuando la biomasa está presente durante el proceso de transformación termoquímica. Particularmente, la menor proporción de C1s para los carbonizados C/BIK en comparación con CIK podría ser explicada principalmente por la mayor generación de CO₂ en la mezcla C/B, ya que como se indica en la ecuación (1), el mayor contenido de O₂ en la biomasa en comparación con el carbón, puede incrementar la producción de CO₂. De este modo, el CO₂ durante el proceso termoquímico puede participar en reacciones de gasificación como la de Boudouard (ecuación (2)), disminuyendo la cantidad de enlaces C-C tanto en N₂ como en CO₂ al emplear C/BIK en comparación con los carbonizados de CIK (11 % y 8 %, respectivamente). Por lo tanto, la intensidad de la señal a energías de enlace 284.6 eV (pico 1 en los espectros a y c de la Figura 6-5) también disminuye.



Por otro lado, la mayor proporción de especies K y O para los carbonizados de C/BIK en comparación con CIK está asociado con la mayor cantidad de estas dos especies en la biomasa. La diferencia encontrada para las señales K2p y O1s entre los carbonizados C/BIK y CIK en atmósfera de N₂ fue de 6 % y 5 %, respectivamente. Sin embargo, para la atmósfera de CO₂ esta diferencia fue levemente menor, 3 % y 4 % para K2p y O1s, respectivamente en C/BIK y CIK.

Es importante mencionar que el comportamiento observado en la Figura 6-6 para las especies K y O, es consistente con los resultados encontrados en el capítulo anterior, donde se sugirió un favorecimiento para la reducción del K₂CO₃ a especies intermediarias activas al emplear una atmósfera de N₂ en comparación con el CO₂, de acuerdo con estudios previos [75].

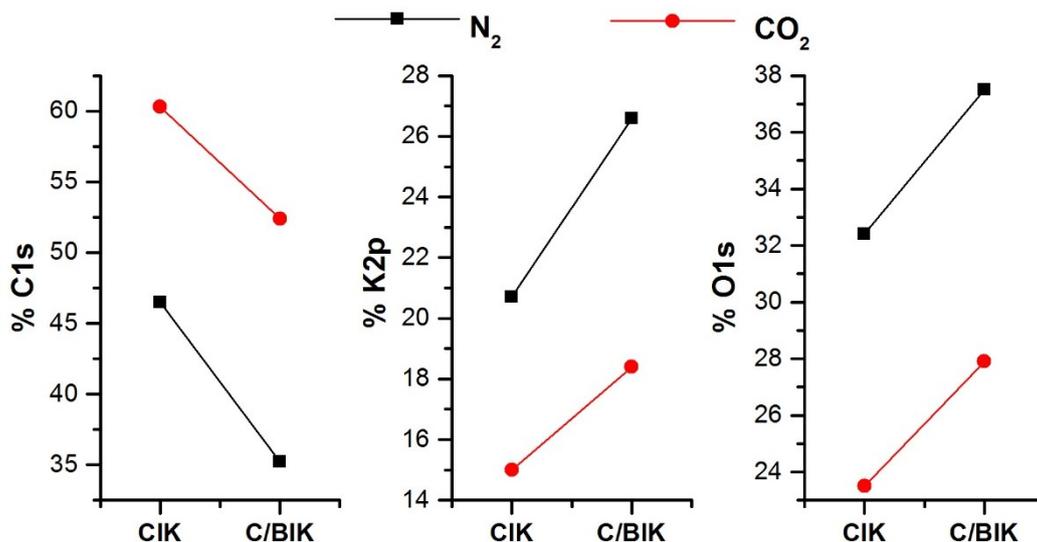


Figura 6-6. Composición comparativa de las especies C1s, K2p y O1s en los carbonizados CIK y C/BIK obtenidos en atmósferas de N₂ y CO₂

La Tabla 6-3 y Tabla 6-4 contienen información de las intensidades para las señales C1s, K2p y O1s, respectivamente para los carbonizados C/BIK bajo las atmósferas evaluadas. Como se puede apreciar en la Tabla 6-3, el tratamiento térmico empleando CO₂ incrementa la formación de grupos funcionales oxigenados, siendo predominante la generación de especies C=O de grupos carbonilo de quinonas, mientras la intensidad para los grupos O-C=O de éster y lactonas [123, 124, 128], o carbonatos [162, 163] permanece casi constante. Esto indica que, a las temperaturas empleadas para la obtención de los carbonizados, el K₂CO₃ está presente y, por lo tanto, puede ser uno de los intermediarios en la reacción de gasificación cuando los carbonizados son sometidos posteriormente al proceso oxi-combustión.

Tabla 6-3. Intensidad de las especies C1s y K2p para los carbonizados impregnados C/BIK en atmósferas de CO₂ y N₂

	C1s		K2p		
	284.6	285.7	289.2	292.9	295.7
Energía de enlace (eV)	284.6	285.7	289.2	292.9	295.7
Muestra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
	C-C	C=O	O-C=O	K	K*
C/BIK -CO ₂	26.4	10.2	5.1	38.5	19.8
C/BIK -N ₂	14.5	6.1	4.5	49.5	25.4

*Potasio asociado a diferentes grupos funcionales, formando diferentes enlaces [152].

En cuanto a los picos 4 y 5, asignados a las transiciones electrónicas desde los orbitales 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del potasio [151, 152], (Figura 6-5 (a y c) y Tabla 6-3. La presencia mayoritaria de la señal 2p_{3/2}, junto a la señal del pico 3 para C1s confirman la existencia de K₂CO₃ [164]. Por otro lado, la señal 2p_{1/2} puede asociarse a especies K₂O, KOH o especies

intercaladas C-K, las cuales de acuerdo a previos reportes serían las especies activas a temperaturas inferiores a 650 °C [56, 160].

De este modo, los valores inferiores en la intensidad de estas especies al emplear CO₂ en lugar de N₂ pueden deberse tanto a su baja estabilidad térmica y la reacción preferencial con el CO₂ durante el tratamiento térmico, como a la inhibición de su reducción bajo esta atmósfera oxidante, como se mencionó en el capítulo previo. La disminución de estas especies activas es consistente con la menor reactividad encontrada para los carbonizados C/BIK en comparación con CIK cuando estos son empleados en el proceso oxi-combustión, especialmente para la atmósfera de CO₂.

Tabla 6-4. Intensidad de las especies O1s para los carbonizados C/BIK-CO₂ y C/BIK-N₂

Energía de enlace (eV)	O1s		
	Pico A	Pico B	Pico C
Muestra	C-O/C=O	C=O	C-O-C
C/BIK -CO ₂	73.3	19.3	7.4
C/BIK -N ₂	76.5	13.5	10.0

Teniendo en cuenta que diversos compuestos y especies caen dentro de un rango muy estrecho para las energías de enlace asociadas a O1s, es necesario considerar que además de las especies asociadas a los picos A y B (Figura 6-5 (b y d) y Tabla 6-4), como grupos carbonilo y semiquinona; quinonas o dobles enlaces de oxígeno en lactonas [125-127], considerados para los carbonizados sin impregnación de K₂CO₃. Las formas y energías de enlace para A y B también pueden ser atribuidas al carbonato e hidróxido de potasio, respectivamente [93], lo cual está de acuerdo con las señales obtenidas para C1s y K2p.

6.5. Efecto del potasio sobre la reactividad de los carbonizados C/BIK-N₂ y C/BIK-CO₂ al ser empleados en un proceso oxi-combustión

La Figura 6-7 muestra los perfiles DTG para los carbonizados C/BIK-CO₂ y C/BIK-N₂ en condiciones oxi-combustión 21 %O₂ -79 % CO₂ a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Ambos carbonizados muestran dos eventos bien diferenciados, la evolución del primero con un máximo alrededor de 400 °C para ambas atmósferas, está asociado con la transformación de la biomasa; mientras el segundo con mayor intensidad corresponde al carbón. La diferencia en la temperatura de descomposición del carbón (20 °C menor en atmósfera de N₂), indica que el sistema C/BIK-N₂ es más reactivo que el C/BIK-CO₂. Este resultado puede asociarse principalmente a la mayor presencia de especies intermediarias activas sobre la superficie del carbonizado, favorecidas al

emplear la atmósfera de N_2 en el proceso térmico [75], lo cual se correlaciona con los resultados obtenidos por RAMAN y XPS.

Cabe notar que la proporción disminuida de especies K en la atmósfera de CO_2 no sólo es debida a la inhibición de especies intermediarias en esta atmósfera. Esta tendencia también puede estar relacionada con el consumo de éstas durante el tratamiento térmico con CO_2 conllevando a la disminución de la reactividad.

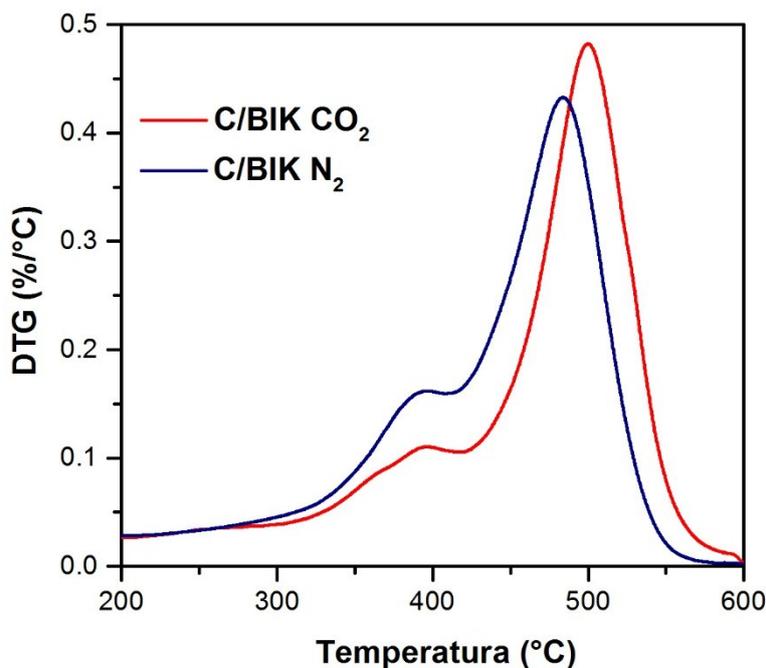


Figura 6-7. Perfiles DTG comparativos para los carbonizados de C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2 bajo condiciones oxi-combustión (21 % O_2 -79 % CO_2), empleando 5 °C/min hasta 600 °C.

Adicionalmente, es importante considerar que, así como la generación excesiva de volátiles durante el proceso de pirólisis al emplear mezclas C/B, puede conducir a la formación de cavidades en el carbonizado resultante (como se observó en el capítulo IV, para un tratamiento térmico a 900 °C). La mayor cantidad de volátiles en la biomasa a 600 °C podría tener efectos negativos sobre la reactividad en el proceso oxi-combustión, ya que pueden depositarse sobre la superficie del carbonizado y desfavorecer la difusión del O_2 en su interior. Por lo tanto, la interacción entre el carbonizado y los volátiles puede competir con el proceso de gasificación, como fue reportado en un estudio previo empleando carbón [165].

La Figura 6-8 muestra los perfiles DTG comparativos para C/B y C/BIK obtenidos a temperaturas de 900 °C y 600 °C, respectivamente, empleando atmósferas de N_2 y CO_2 y posteriormente empleados en el proceso oxi-combustión.

Como se puede apreciar, las mezclas C/B sin impregnar presentan una descomposición a menores temperaturas en comparación con las mezclas C/BIK; así como un comportamiento opuesto en cuanto a la reactividad asociada a la atmósfera de pretratamiento, puesto que para C/B el sistema más reactivo corresponde al

pretratamiento con CO_2 mientras para la mezcla impregnada es el sistema en el que se empleó N_2 . Estas diferencias pueden ser asociadas principalmente con el bloqueo del área superficial, que como se observó en el Capítulo 4 fue significativamente mayor para C/B- CO_2 en comparación con C/B- N_2 . De este modo, la distribución de K_2CO_3 sobre el sistema de macroporos bloquea la entrada de los gases de reacción al sistema de microporos [160] y por lo tanto disminuye la reactividad en el proceso.

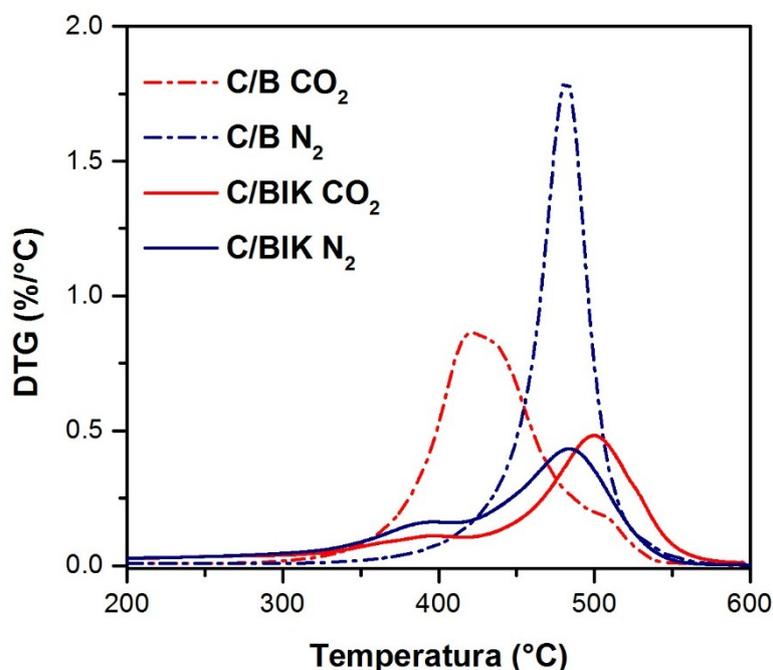


Figura 6-8. Perfiles DTG comparativos para los carbonizados de C/B y C/BIK obtenidos en atmósferas de CO_2 y N_2 , empleados bajo condiciones oxi-combustión (21 % O_2 -79 % CO_2), 5 °C/min hasta 600 °C.

No obstante, para las mezclas impregnadas C/BIK, la mayor concentración de CO_2 por la presencia de biomasa y la atmósfera de pretratamiento, inhibe la reducción de K_2CO_3 a especies intermediarias más activas durante el proceso de transformación termoquímica y de este modo se tienen menos sitios activos en la mezcla C/BIK- CO_2 en comparación con C/BIK- N_2 , lo que explica la diferencia en la tendencia observada con respecto a C/B en estas atmósferas.

Por otro lado, aunque al impregnar con K_2CO_3 el carbón CIK y las mezclas C/BIK, se esperaba un incremento en la reactividad de este último sistema en el proceso oxi-combustión puesto que se tendría una mayor concentración de potasio; el comportamiento no fue el esperado. Esto probablemente se deba a que con la presencia de biomasa se tiene mayor concentración de O_2 , con lo cual se puede generar más CO_2 durante la transformación termoquímica. Por lo tanto, para C/BIK, en ambas atmósferas de pretratamiento (N_2 y CO_2) se podría presentar la inhibición en la reducción de K_2CO_3 a intermediarios más activos, siendo más marcado el efecto para la mezcla en la que se tiene mayor concentración de CO_2 (C/BIK- CO_2).

Tabla 6-5. Parámetros cinéticos para las muestras impregnadas

Muestra	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
C/BIK-N ₂	115	8.98E+03
C/BIK-CO ₂	141	2.90E+05
CIK-N ₂	85	3.80E+02
CIK-CO ₂	90	7.80 E+02

Los datos reportados en la Tabla 6-5 muestran clara evidencia de la mayor reactividad para los sistemas impregnados con K en ausencia de biomasa, es decir CIK. Este resultado puede estar asociado a diferentes factores, en primer lugar, la deposición de volátiles y K₂CO₃ sin reducir sobre la superficie del carbonizado, bloquean cavidades que pueden contener algunos sitios activos internos formados durante el proceso de desvolatilización. De este modo, los gases de reacción no pueden acceder a estas zonas, presentándose una pérdida de sitios catalíticos y por lo tanto una modificación en las características de consumo de los carbonizados. En segundo lugar, es probable que la mayor proporción de K₂CO₃ observada por XPS para los carbonizados C/BIK en comparación con CIK, sea una consecuencia de la mayor concentración de CO₂ que aporta la biomasa durante el proceso termoquímico (reacción (1) del numeral 6.4.2). Puesto que, bajo esta atmósfera algunas especies de potasio, como los óxidos de este metal, son inestables a temperaturas superiores a 200 °C [56].

De este modo, como se indica en la ecuación (3), la rápida conversión a carbonato, en lugar de favorecer la subsecuente reacción de gasificación en el proceso oxi-combustión, está presentando un efecto adverso.



Lo anterior sugiere que el K₂CO₃ no es la especie intermediaria más activa para la gasificación con CO₂, puesto que al emplear los sistemas impregnados con presencia de biomasa C/BIK en lugar de los sistemas impregnados del carbón CIK, las energías de activación incrementaron considerablemente (fueron 51 kJ/mol y 30 kJ/mol para las atmósferas de CO₂ y N₂, respectivamente). Sin embargo, los valores obtenidos son consistentes con los reportados previamente para un carbonizado de biomasa impregnada con potasio [67].

Teniendo en cuenta que la reactividad de los carbonizados hacia la gasificación, depende considerablemente de la distribución de grupos funcionales en su superficie. En la Figura 6-9 se correlaciona la reactividad de los carbonizados impregnados con y sin biomasa (CIK y C/BIK) con los cambios asociados a la relación de las bandas D₄ y G (A_{D4}/A_G) del análisis RAMAN.

Como se puede apreciar, existe una tendencia similar para ambos carbonizados hacia la obtención de una mayor relación A_{D4}/A_G al emplear N_2 como atmósfera de pretratamiento en comparación con el uso de CO_2 , siendo predominante para los carbonizados impregnados sin biomasa (CIK), lo cual conduce a la obtención de menores energías de activación. Esta tendencia es de esperarse ya que como se ha mencionado previamente, para el carbonizado de CIK en N_2 ocurre una mayor evolución de especies intermediarias activas en comparación con la mezcla de carbonizados C/BIK.

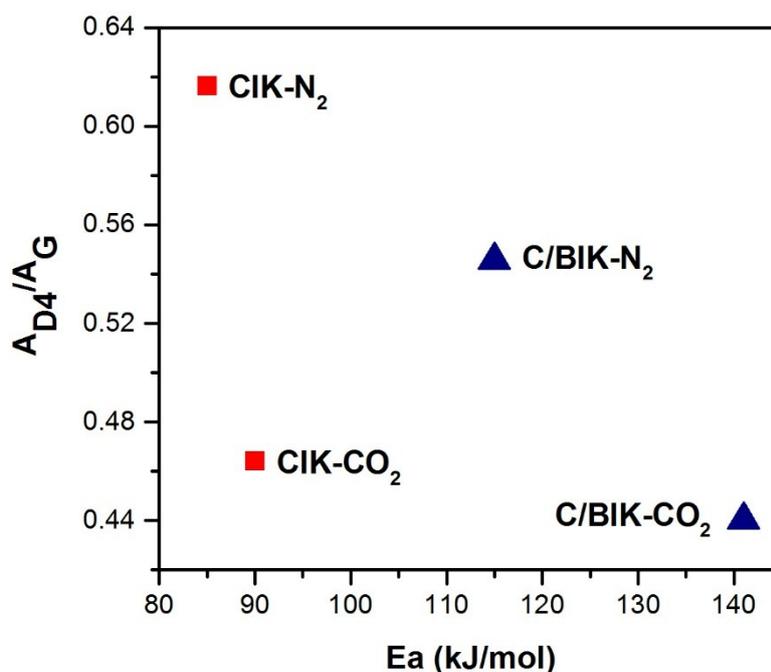


Figura 6-9. Relación entre las energías de activación y la proporción A_{D4}/A_G de los carbonizados CIK y C/BIK obtenidos en atmósferas de CO_2 y N_2 a 600 °C.

Los resultados de las correlaciones en la Figura 6-9 permiten concluir que para los sistemas impregnados, existe una relación directa entre la reactividad y los sitios activos presentes en cada uno de los carbonizados, como fue sugerido en un estudio previo [166].

6.6. Experimentos por pulsos empleando marcación isotópica para el gas de balance en el proceso oxi-combustión ($^{13}C^{18}O_2$)

La Figura 6-10 muestra los perfiles para el balance de ^{13}C y ^{18}O (obtenidos empleando la misma metodología del capítulo 5), para el carbonizado C/BIK- CO_2 . Como se puede apreciar, la evolución de las especies es muy similar a la observada para CIK, puesto que se mantiene la misma tendencia en la evolución de especies mayoritarias.

En la Figura 6-11 se indica de manera más detallada el porcentaje obtenido de cada especie monitoreada, al pulsar $^{13}C^{18}O_2$ en el proceso oxi-combustión a 600 °C.

Los productos mayoritarios en los balances de ^{13}C y ^{18}O (Figura 6-11 (a y b), respectivamente) están asociados a las especies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ y en menor medida $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, siendo esta última un indicativo de las reacciones de gasificación del carbonizado con el gas de balance ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) en el proceso oxi-combustión.

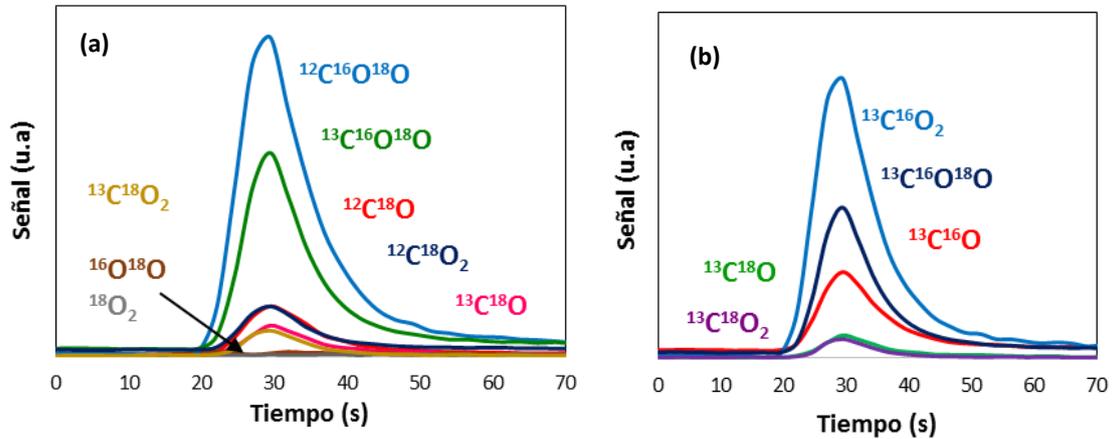
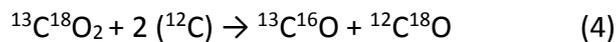


Figura 6-10. Perfiles MS obtenidos después de los pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en CO_2 para C/BIK- CO_2 (a) balance de oxígeno ^{18}O y (b) balance de carbono ^{13}C .

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 6-10 y Figura 6-11, se plantea una ruta preferencial para la reacción de gasificación del carbonizado C/BIK bajo ambas atmósferas, con el gas de balance (CO_2) en el proceso oxi-combustión.

Este mecanismo consiste en la desorción directa de CO ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), en éste, el primer paso consiste en la disociación del CO_2 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) sobre dos sitios activos del carbonizado, como se indica en la Figura 6-12; para liberar $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ gracias al debilitamiento de los enlaces C-C en el carbonizado, por la presencia de especies potasio; lo cual posteriormente facilita el rompimiento tras la adsorción del oxígeno.

Los productos principales de este mecanismo se indican en la ecuación (4).



Posterior a la liberación del producto de gasificación $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ y la especie $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, ocurre la reacción homogénea entre éstas y el $^{16}\text{O}_2$ para dar lugar a la formación mayoritaria de especies que incluyen recombinación isotópica.

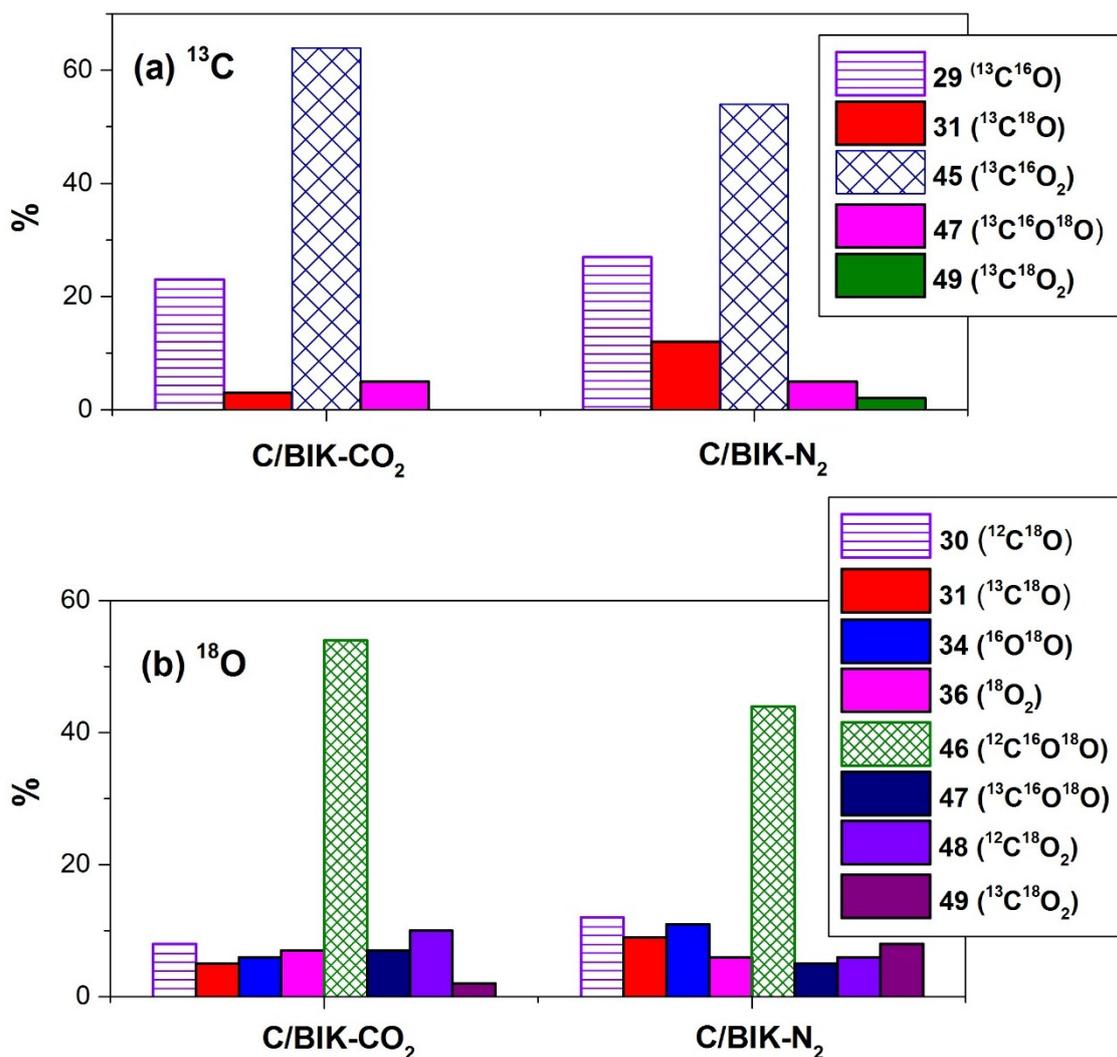


Figura 6-11. Perfiles MS obtenidos para los carbonizados C/BIK- CO_2 y C/BIK- N_2 después de los pulsos de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ a 600 °C (a) balance de carbono ^{13}C (b) balance de oxígeno ^{18}O .

Es importante resaltar que la preferencia de los sistemas catalizados para evolucionar mediante la ruta de adsorción molecular en comparación con los sistemas no catalizados, que transcurren empleando principalmente la vía disociativa para la adsorción del agente gasificante. Lo anterior permite intuir que la primera ruta corresponde a la vía de menor energía, como es esperado para sistemas catalizados [159].

La descripción gráfica del proceso de adsorción del gas de balance ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) en el proceso oxi-combustión se muestra en la Figura 6-12.

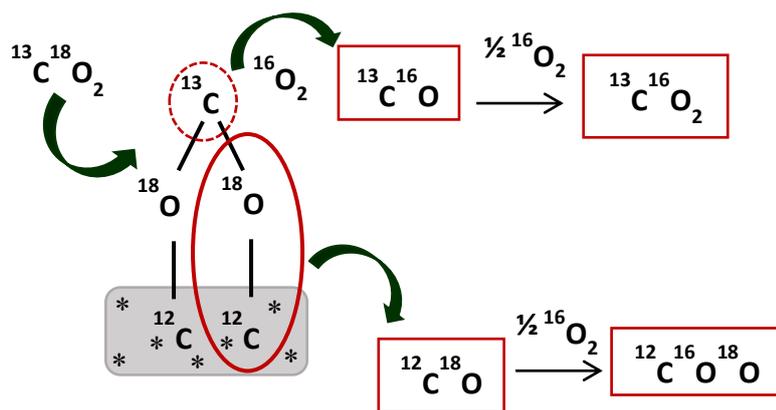


Figura 6-12. Adsorción molecular de $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ sobre dos sitios activos, * representa los sitios activos asociados a la presencia de especies K

6.7. Conclusiones parciales

Aunque típicamente la presencia de materia mineral en materiales carbonosos conduce al incremento en la reactividad para los procesos de transformación termoquímica en los que estos sean empleados. Los resultados obtenidos en este capítulo, indican que este no es el único factor a considerar.

Como se pudo apreciar en los experimentos de reactividad, el incremento significativo en las energías de activación (51 kJ/mol y 30 kJ/mol) al emplear los carbonizados C/BIK en lugar de CIK en las atmósferas de CO_2 y N_2 , respectivamente. Confirman que no sólo la materia mineral es primordial para la reactividad, puesto que, adicional al contenido de potasio por impregnación, el mayor contenido de esta especie en la biomasa habría incrementado la reactividad en el proceso oxi-combustión.

Contrario a lo esperado, este fue el sistema menos reactivo entre los carbonizados evaluados en el presente trabajo, dos razones principales pueden explicar la tendencia obtenida. En primer lugar, la cantidad considerablemente mayor de materia volátil en la biomasa respecto al carbón, puede tener efectos negativos sobre la gasificación con CO_2 , ya que puede depositarse sobre la superficie del carbonizado impidiendo la difusión de los gases de reacción a los sitios activos.

En segundo lugar, la mayor concentración de CO_2 en los carbonizados C/BIK por la presencia de biomasa, inhibe la reducción de K_2CO_3 a especies intermediarias más activas durante el proceso de transformación termoquímica y de este modo se tienen menos sitios activos para la reacción de gasificación durante el proceso oxi-combustión.

Por otro lado, es importante considerar que de acuerdo a los resultados de los análisis RAMAN y XPS, la reactividad de los carbonizados está más influenciada por la presencia de sitios activos sobre su superficie que por cambios en la estructura de los

carbonizados. Sin embargo, cabe resaltar que, aunque el tratamiento con N₂ mostró una tendencia hacia la obtención de estructuras menos amorfas en comparación con el CO₂, las temperaturas de obtención de los carbonizados no fueron tan elevadas para que todo el carbono amorfo sea transformado a estructuras gráficas. No obstante, a medida que se consume el carbono amorfo, las especies potasio pueden depositarse sobre las estructuras más condensadas y de este modo, la reactividad no se verá disminuida significativamente.

Una característica importante de haber empleado CO₂ marcado isotópicamente en este estudio. Fue la posibilidad de distinguir entre el CO producto de la oxidación de los sitios activos con el ¹⁶O₂ o proveniente de reacciones de oxidación en fase gaseosa (¹³C¹⁶O, ¹²C¹⁶O) y el oxígeno del CO₂ (¹²C¹⁸O), igualmente se evidenció la reacción de gasificación para los procesos catalíticos y no catalíticos mediante la formación de ¹²C¹⁸O.

Dos mecanismos de reacción para la reacción de gasificación durante el proceso oxi-combustión fueron identificados, teniendo en cuenta la reacción de gasificación catalítica y no catalítica. Ambos consideran una gasificación directa, sin embargo, la adsorción de CO₂ (¹³C¹⁸O₂) sobre los sitios activos del carbonizado, ocurre de dos maneras: adsorción molecular y disociativa. La primera ruta corresponde a la de menor energía y es por la cual transcurren los sistemas catalíticos, mientras que la gasificación no catalítica procede mediante el mecanismo de adsorción disociativa.

En el mecanismo molecular dos enlaces C-C del carbonizado se rompe para liberar CO, mientras la generación de CO en el mecanismo disociativo se da por el rompimiento de un enlace C-C.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

7.1. Conclusiones

Teniendo en cuenta los objetivos específicos planteados para evaluar el efecto de la adición de biomasa al carbón en reacciones de gasificación bajo condiciones oxi-combustión, las principales conclusiones de este trabajo se resumen a continuación:

En primer lugar, los resultados obtenidos a partir del uso de los gases de balance en los procesos convencional (N_2) y oxi-combustión (CO_2) durante la etapa de desvolatilización para las mezclas carbón/biomasa, permitió identificar las variaciones en las características fisicoquímicas que juegan un papel importante en la reactividad, tales como la porosidad, estructura y área superficial como consecuencia de la atmósfera empleada. Esta información constituye un aporte relevante para la investigación puesto que, si bien las características de los materiales individuales bajo estas atmósferas han sido evaluadas [47, 122], los estudios actuales para las mezclas carbón/biomasa han estado enfocados principalmente en el análisis térmico, para identificar diferencias en las características de ignición y comportamiento cinético en los procesos de pirólisis y combustión [167-169] respecto a los combustibles individuales. De este modo, el estudio realizado para todos los sistemas (carbón, biomasa y carbón/biomasa) empleando ambas atmósferas (N_2 y CO_2) permite un mayor entendimiento de los cambios que ocurren en los procesos convencional y oxi-combustión.

En este caso para todos los sistemas evaluados se evidenció un favorecimiento para el desarrollo de cavidades y área superficial cuando el pretratamiento fue realizado en atmósfera de CO_2 en comparación con el N_2 . Sin embargo, estos cambios fueron más marcados para la biomasa probablemente debido a la excesiva liberación de materia volátil presente en este material (favorecida en atmósfera de CO_2), por lo tanto, como consecuencia de la interacción de estos volátiles con las partículas de carbón durante el proceso de transformación termoquímico, también se presentan cambios considerables en las propiedades texturales del carbonizado de carbón en comparación con los observados para el carbón de manera individual o empleando una atmósfera de N_2 .

Por otro lado al realizar el pretratamiento térmico de las muestras con CO_2 , se evidenció un incremento en la población de compuestos oxigenados sobre la superficie de los carbonizados; de este modo, teniendo en cuenta las características obtenidas para los carbonizados de las muestras pretratadas con CO_2 , es posible concluir que, el incremento en la reactividad de estos carbonizados respecto a los obtenidos en N_2 hacia reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión, puede estar asociado con la facilidad del CO_2 para difundirse a través de las cavidades formadas durante el

tratamiento térmico, así como por la reacción preferencial del CO_2 con los sitios activos de los carbonizados obtenidos.

Las diferencias observadas entre el comportamiento térmico y cinético de la biomasa y sus principales componentes permitieron concluir que el mejoramiento en la reactividad del carbón en el proceso oxi-combustión al emplear las mezclas no sólo es consecuencia de las interacciones con estos componentes, es necesario considerar otros factores como por ejemplo, la presencia de extractivos y materia mineral en la biomasa, de este modo, el efecto sinérgico observado en este estudio a partir de los resultados comparativos entre las energías de activación de las mezclas C/B respecto a los valores de los combustibles empleados de manera individual en el proceso oxi-combustión, puede obedecer a los cambios en la estructura sólida del carbonizado como consecuencia de los efectos competitivos de los tres principales componentes con el carbón, así como al efecto catalítico por la presencia de minerales en la biomasa, especialmente por el potasio.

El efecto catalítico del potasio en reacciones de gasificación con el CO_2 en el proceso oxi-combustión fue confirmado. Sin embargo, contrario a lo esperado, los carbonizados obtenidos a partir del pretratamiento con N_2 presentaron una mayor reactividad al ser empleados en el proceso oxi-combustión, una reducción de 30 kJ/mol fue observada al pasar del carbón pretratado con CO_2 (C- CO_2) al carbón impregnado y pretratado bajo esta misma atmósfera (CIK- CO_2), mientras una disminución más considerable fue obtenida para los sistemas pretratados con N_2 (44 kJ/mol) al pasar C- N_2 a CIK- N_2 .

Los valores de las energías de activación obtenidas para las mezclas C/B y C/BIK, aunque siguen la misma tendencia observada para el carbón, fueron considerablemente mayores, un incremento de 51 kJ/mol al emplear C/BIK en lugar de CIK en atmósfera de CO_2 y 30 kJ/mol al pasar de CIK- N_2 a C/BIK- N_2 .

La menor reactividad encontrada para los materiales impregnados pretratados con CO_2 es debida a la inhibición que presenta el K_2CO_3 para ser reducido a especies intermediarias más activas durante el proceso de transformación termoquímica, lo cual disminuye el número de sitios activos para la reacción de gasificación durante el proceso oxi-combustión. De este modo, la mayor concentración de CO_2 en las mezclas como consecuencia de la mayor concentración de oxígeno en la biomasa, explica la disminución de la reactividad en comparación con el sistema CIK.

Adicionalmente, es necesario considerar que la reactividad también puede verse disminuida como consecuencia de la deposición de materia volátil proveniente de la biomasa, sobre la superficie del carbonizado en la mezcla, impidiendo la difusión de los gases de reacción a los sitios activos durante el proceso oxi-combustión.

Finalmente, una de las principales contribuciones de esta tesis doctoral al estudio de las reacciones de gasificación con CO_2 en el proceso oxi-combustión estuvo asociada con la

posibilidad de sugerir una posible ruta de gasificación al tener una reacción de gasificación sin catalizador y catalizada, en este caso con potasio. Por lo tanto, al realizar el seguimiento de los gases producto de reacción en el proceso oxi-combustión, empleando CO_2 marcado isotópicamente, fue posible distinguir entre el CO producto de la oxidación de los sitios activos con el $^{16}\text{O}_2$ o proveniente de reacciones de oxidación en fase gaseosa ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) y el oxígeno del CO_2 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$) reaccionando con el carbono del carbonizado.

Dos mecanismos de reacción fueron identificados, la reacción de gasificación catalítica transcurre mediante un mecanismo de adsorción molecular de CO_2 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$), mientras la gasificación no catalítica procede mediante un mecanismo de adsorción disociativa.

7.2. Perspectivas

Con el fin de complementar los resultados obtenidos en esta investigación y profundizar en el entendimiento de los mecanismos de reacción para la gasificación en el proceso oxi-combustión, se plantean las siguientes perspectivas del trabajo:

Teniendo en cuenta que las reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión fueron evidenciadas no sólo para los materiales impregnados sino también para aquellos sin impregnar, las diferencias en los porcentajes de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ entre estos dos sistemas no fueron tan significativas para el rango de temperaturas evaluadas (450 °C - 600 °C) en el proceso oxi-combustión.

Lo anterior puede deberse a dos factores esencialmente, en primer lugar, es probable que, a 600 °C, no se tenga la evolución de todas las especies activas para la reacción de gasificación y, en segundo lugar, la movilidad de las especies intermediarias de K sobre los carbonizados no es suficiente bajo las condiciones evaluadas en este estudio.

De este modo, resulta de gran interés evaluar la caracterización del carbonizado de carbón impregnado con potasio, de ser posible a temperaturas superiores a la fusión del K_2CO_3 y posteriormente realizar un estudio cinético y seguimiento de los gases de reacción empleando el gas marcado isotópicamente a temperaturas superiores a 800 °C, por lo tanto, se podría verificar si las reacciones de gasificación se pueden potenciar.

Es importante mencionar en este punto que, para este estudio la temperatura máxima de obtención de carbonizados impregnados fue 600 °C, debido a que al realizar el pretratamiento con CO_2 , para las mezclas carbón/biomasa; a temperaturas superiores se consumía completamente el material. De este modo, para propósitos comparativos con los demás carbonizados se estableció dicha temperatura de pretratamiento.

Aunque en este estudio se pudo comprobar la ocurrencia de las reacciones de gasificación de los átomos de carbono en ^{12}C presentes en el material carbonoso, con el CO_2 en el proceso oxi-combustión (sin impregnación con K_2CO_3). Para tener mayor

certeza de que la reacción catalizada genera una mayor desorción de CO, producto de la reacción de gasificación; queda como perspectiva realizar la evaluación y seguimiento de los productos de reacción empleando el gas marcado isotópicamente y otra fuente de potasio que no tenga ^{12}C en su estructura, para evitar errores en el análisis de datos puesto que durante la transformación termoquímica el $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ también puede provenir de la reacción entre el oxígeno del CO_2 marcado isotópicamente ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) y el carbono del carbonato.

Finalmente, para obtener una mayor comprensión del efecto de cada uno de los componentes de la biomasa sobre las características del carbón, es importante realizar una completa caracterización de estas mezclas, con el propósito de determinar cuál de los componentes genera más cambios en las propiedades texturales y estructurales del carbón para favorecer las reacciones de gasificación durante el proceso oxi-combustión. De igual modo, analizar los productos de reacción empleando el gas marcado isotópicamente ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) para determinar las diferencias respecto a los materiales sin mezclar.

CAPÍTULO 8. ANEXOS

Anexo 1. Consideraciones experimentales para evitar efectos difusionales

Efecto del tamaño de partícula

En la Figura 8-1 se muestran los perfiles TG para el carbón empleando diferentes tamaños de partícula; como se puede apreciar, la pendiente asociada al proceso de combustión no presenta variaciones significativas durante el proceso de oxidación para el rango de tamaños de partícula evaluados. Sin embargo, los tamaños (74-150) μm y (425-600) μm presentan leves diferencias en la pendiente, en comparación con los tamaños de partícula de menores rangos. Teniendo presente los resultados mencionados que indican que en el amplio rango evaluado no se tiene efecto difusional asociado al tamaño de partícula, de este modo, los resultados cinéticos no estarían afectados puesto que se estaría garantizando un control químico, el tamaño de partícula seleccionado para esta tesis fue el mayor (425-600) μm , lo cual también fue establecido de acuerdo a los intereses asociados al proyecto en el cual estuvo enmarcada la tesis doctoral, en el cual, el rango (74-150) μm también fue considerado, pero no específicamente para el proceso oxi-combustión.

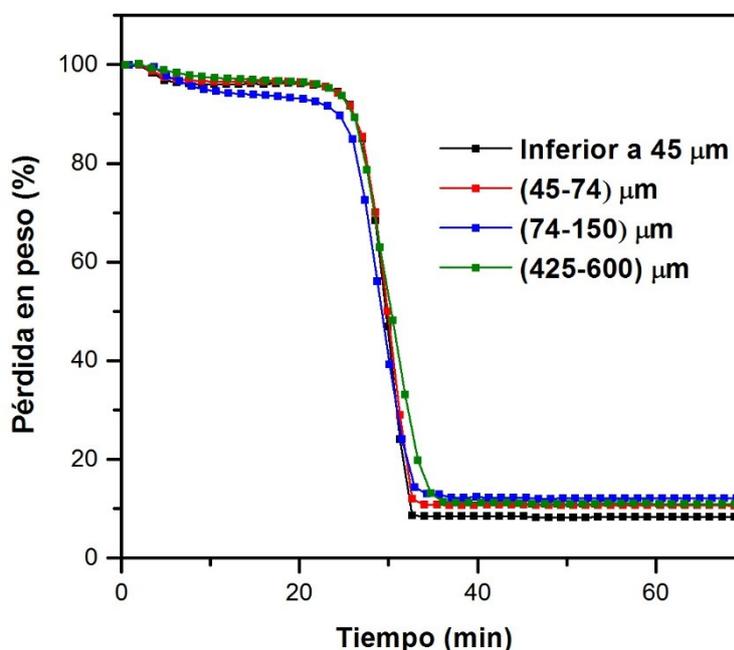


Figura 8-1. Perfiles comparativos TG del proceso de oxidación del carbonizado de carbón empleando diferentes tamaños de partícula

Efecto de la cantidad de muestra

Para asegurar que tampoco existieran efectos difusionales asociados a la cantidad de muestra empleada, un rango muy amplio de peso fue evaluado, como se muestra en la Figura 8-2. Debido a que en los perfiles de pérdida en peso no se observaron diferencias apreciables, se graficaron los perfiles de las derivadas, donde, como se puede observar más claramente en la magnificación realizada a los máximos de estas curvas DTG, al emplear 2 mg, 14 mg y 16 mg, el comportamiento es diferente, en comparación con las demás masas. De este modo, para garantizar una cantidad representativa del material y que no existieran problemas difusionales, para el desarrollo de esta tesis se escogió una cantidad de 12 mg.

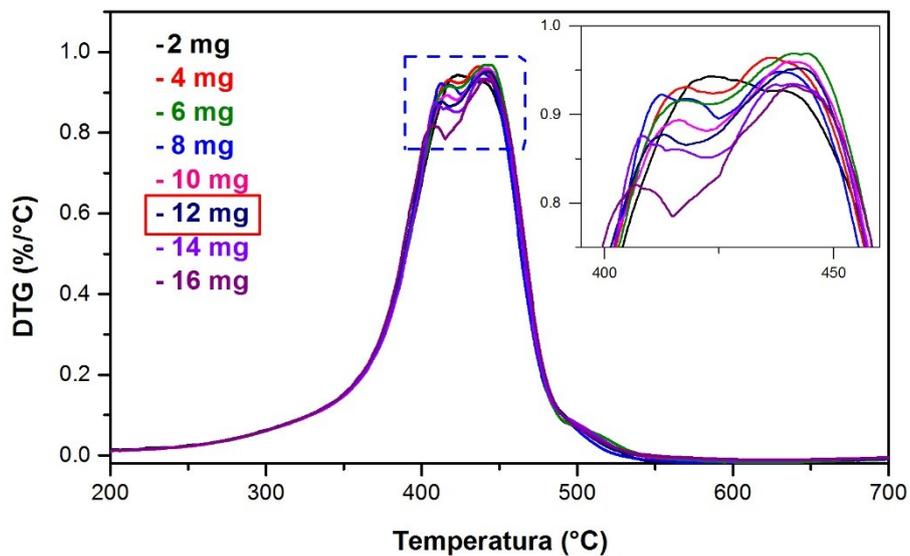


Figura 8-2. Curvas DTG comparativas para el proceso de combustión del carbón empleando diferentes cantidades de muestra

Anexo 2. Tratamiento de las muestras y condiciones experimentales empleadas en cada capítulo

Capítulo 3. Combustibles frescos

Tabla 8-1. Tratamiento de las muestras

*Combustibles	Procesos			
	Secado	Molienda	Tamizado	Mezclado
C B	110 °C	1 hora, 400 rpm	(425 - 600) μm	× ×
C/B: 80/20	×		×	✓
C/X-CE-L: 80/20	×		×	✓

*Las siglas empleadas para los combustibles corresponden a:

C: Carbón

B: Biomasa

C/B: Carbón/Biomasa

C/X-CE-L: Carbón/Xilano-Celulosa-Lignina

Nota: El proceso de mezclado y molienda se realizó empleando un molino planetario.

En la Tabla 8-2 se indican las mezclas de gases, así como sus proporciones para el análisis comparativo entre las características térmicas del carbón bajo condiciones de combustión convencional y oxi-combustión.

Tabla 8-2. Concentraciones de gases de reacción evaluadas en el proceso de combustión convencional y oxi-combustión

O ₂ (% v/v)	N ₂ (% v/v)	CO ₂ (% v/v)	Nomenclatura
21	79	0	21 O ₂ /79 N ₂
21	0	79	21 O ₂ /79 CO ₂
30	0	70	30 O ₂ /70 CO ₂
40	0	60	40 O ₂ /60 CO ₂
50	0	50	50 O ₂ /50 CO ₂

Tabla 8-3. Condiciones experimentales para la obtención de parámetros cinéticos en el proceso oxi-combustión de los combustibles frescos

Temperatura final (°C)	600
Velocidad de calentamiento (°C/min)	3, 5 y 10
Flujo total O ₂ /CO ₂ (scc/min)	60
Proporción O ₂ /CO ₂ evaluada (% v/v)	21 O ₂ /79 CO ₂
Cantidad de muestra (mg)	
(C, C/B, C/X-CE-L)	12
B	8

Capítulo 4. Carbonizados de C, B, C/B y C/X-CE-L

Tabla 8-4. Condiciones de pretratamiento para la obtención de los carbonizados de C, B, C/B y C/X-CE-L

Combustibles	C, B, C/B y C/X-CE-L
Velocidad de calentamiento (°C/min)	20
Atmósferas empleadas	N ₂ y CO ₂
Flujo total (mL/min) N ₂ o CO ₂	100
Isoterma (min)	30
Temperatura final (° C)	900

Tabla 8-5. Condiciones experimentales para la obtención de los parámetros cinéticos en el proceso oxi-combustión de los carbonizados de C, B, C/B y C/X-CE-L

Temperatura final (°C)	600
Velocidad de calentamiento (°C/min)	3, 5 y 10
Flujo total O ₂ /CO ₂ (scc/min)	60
Proporción O ₂ /CO ₂ evaluada (% v/v)	21 O ₂ /79 CO ₂
Cantidad de muestra (mg)	12

Capítulos 5 y 6. Condiciones empleadas para la impregnación con K₂CO₃ de C y C/B y la obtención de los respectivos carbonizados "CIK y C/BIK"

Tabla 8-6. Condiciones empleadas para la impregnación húmeda

Fuente de potasio	K ₂ CO ₃
Cantidad adicionada (% en peso)	20
Tiempo de secado (h)	48
Agitación (rpm)	60
Temperatura (° C)	30

Tabla 8-7. Condiciones de secado posterior a la impregnación

Temperatura (° C)	110
tiempo (h)	6

Tabla 8-8. Condiciones de pretratamiento para CIK y C/BIK

Velocidad de calentamiento (°C/min)	20
Atmósferas empleadas	N ₂ y CO ₂
Flujo total (mL/min) N ₂ o CO ₂	100
Isoterma (min)	30
Temperatura final (° C)	600

Tabla 8-9. Condiciones experimentales para la obtención de parámetros cinéticos en el proceso oxi-combustión de CIK y C/BIK

Temperatura final (°C)	600
Velocidad de calentamiento (°C/min)	3, 5 y 10
Flujo total O ₂ /CO ₂ (scc/min)	60
Proporción O ₂ /CO ₂ evaluada (% v/v)	21 O ₂ /79 CO ₂
Cantidad de muestra (mg)	12

Tabla 8-10. Condiciones para los experimentos por pulsos empleando marcación isotópica (¹³C¹⁸O₂) durante la oxi-combustión de CIK y C/BIK

Temperatura final (°C)	450, 500, 550 y 600
Velocidad de calentamiento (°C/min)	20
Flujo total del gas de arrastre (mL/min)	10
Características de la mezcla isotópica	¹⁶ O ₂ (99,999 %) y ¹³ C ¹⁸ O ₂ (95 % ¹³ C, 99 % ¹⁸ O ₂)
Volumen pulsado (μL)	100
Cantidad de muestra (mg)	120

Anexo 3. Descripción de las ecuaciones incluidas en el modelo de reacción

De acuerdo al principio matemático, la velocidad máxima del proceso puede ser obtenida de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx^2}{dT^2} = 0 \quad (1)$$

Teniendo en cuenta la cinética, la descomposición de un sólido es usualmente descrita como:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (2)$$

Donde,

La velocidad de reacción es:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

x: conversión del combustible

n: orden de reacción

A: factor pre-exponencial

E_a: energía de activación en kJ mol⁻¹

R: constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T: T_{onset} (temperatura de ignición)

Es importante mencionar que, al emplear múltiples velocidades de calentamiento, es necesario incluir en el modelo cinético un término en función de dichas velocidades, con el propósito de corregir errores asociados a las temperaturas aparentes observadas. Este término es simbolizado como β.

Expresando entonces la ecuación cinética en función de la velocidad de calentamiento:

$$\frac{dx}{dt} = \beta \frac{dX}{dT} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}(1-x)^n \quad (4)$$

Tomando la ecuación 1 como:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\left(-\beta \frac{dX}{dT}\right)}{dT} = 0 \quad (5)$$

Reemplazando la ecuación 5 en la ecuación 4 y reorganizando, se obtiene:

$$\ln \frac{\beta}{T_{onset}^2 (1 - X_{onset})^{n-1}} = \ln \frac{nAR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{onset}} \quad (6)$$

Asumiendo que el orden para la reacción de los combustibles sólidos durante el proceso de combustión u oxi-combustión es uno ($n=1$); la ecuación 6 se transforma en:

$$\ln \frac{\beta}{T_{onset}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{onset}} \quad (7)$$

La temperatura de ignición T_{onset} , puede ser calculada a partir de la curva de la pérdida de peso con las diferentes velocidades de calentamiento y al graficar:

$$\ln \frac{\beta}{T_{onset}^2} \text{ vs } \frac{1}{T_{onset}} \quad (8)$$

Se obtienen los parámetros cinéticos deseados [170].

Además, para cada velocidad de calentamiento, es posible obtener los valores de conversión ($1-X$) a la temperatura en la que la reacción de combustión u oxi-combustión inicia (T_{onset}) al aproximar la ecuación 8 como se muestra en la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{(-\ln(1-x))\beta}{T_{onset}^2} \right] \approx \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{onset}} \quad (9)$$

Calculando de igual manera los parámetros cinéticos (energía de activación aparente y factor pre-exponencial aparente), a partir de los valores de la pendiente y el intercepto obtenidos desde la regresión lineal al graficar:

$$\ln \left[\frac{(-\ln(1-x))\beta}{T_{onset}^2} \right] \text{ vs } \frac{1}{T_{onset}} \quad (10)$$

Anexo 4. Volumen de microporos en los carbonizados de B, C y C/B obtenidos luego del pretratamiento con atmósferas de N₂ y CO₂

En la Tabla 8-11 se indica el volumen de poro obtenido a partir del análisis del área superficial específica (BET), haciendo una clasificación de acuerdo al tamaño que estos presentan.

Tabla 8-11. Estructura porosa de los carbonizados de B, C, C/B

Volumen de poro (cm ³ /g)	B -CO ₂	C-CO ₂	C/B -CO ₂	C/B-N ₂
Total	0.27	0.15	0.22	0.01
Mesoporos	0.01	0.04	0.05	0.00
Microporos	0.26	0.11	0.17	0.01

Con el propósito de determinar el efecto de la atmósfera de pretratamiento sobre la estructura microporosa de los materiales, los volúmenes de microporos para los materiales mostrados en la Tabla 8-11 fueron comparados con los valores obtenidos a partir de la medición por fisisorción de CO₂.

La Tabla 8-12 muestra el volumen de microporos obtenidos por BET y fisisorción de CO₂, donde es posible apreciar en todos los casos un mayor volumen al realizar la medida empleando CO₂ como adsorbato. Lo anterior indica que los materiales presentan microporos estrechos, donde el N₂ no puede llegar, debido a su mayor diámetro cinético en comparación con el CO₂. Adicionalmente, es importante notar que, los mayores volúmenes fueron obtenidos para los carbonizados pretratados con CO₂; lo cual estaría indicando la reacción de cada uno de los materiales con el CO₂ durante el proceso de transformación termoquímica y, por lo tanto, la formación o ensanchamiento de cavidades se ve favorecida.

Tabla 8-12. Comparación entre el volumen de microporos calculado por análisis BET y obtenido mediante fisisorción de CO₂

Volumen de microporos (cm ³ /g)	B -CO ₂	B -N ₂	C-CO ₂	C-N ₂	C/B -CO ₂	C/B-N ₂
BET	0.26	---	0.11	---	0.17	0.01
Fisisorción de CO ₂	0.53	0.31	0.39	0.15	0.31	0.21

CAPÍTULO 9. REFERENCIAS

- [1] N. Perrin, R. Dubettier, F. Lockwood, J.-P. Tranier, C. Bourhy-Weber, and P. Terrien, "Oxycombustion for coal power plants: Advantages, solutions and projects," *Applied Thermal Engineering*, vol. 74, pp. 75-82, 2015.
- [2] J. Rianza, M. V. Gil, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends," *Energy*, vol. 41, pp. 429-435, 2012.
- [3] R. K. Rathnam, L. K. Elliott, T. F. Wall, Y. Liu, and B. Moghtaderi, "Differences in reactivity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 797-802, 2009.
- [4] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, pp. 9-20, 2008.
- [5] B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, and T. F. Wall, "Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, pp. 283-307, 2005.
- [6] J. Szuhánszki, S. Black, A. Pranzitelli, L. Ma, P. J. Stanger, D. B. Ingham, et al., "Evaluation of the performance of a power plant boiler firing coal, biomass and a blend under oxy-fuel conditions as a CO₂ capture technique," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1413-1422, 2013.
- [7] N. S. Yuzbasi and N. Selçuk, "Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 1101-1108, 2011.
- [8] L. Álvarez, C. Yin, J. Rianza, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Biomass co-firing under oxy-fuel conditions: A computational fluid dynamics modelling study and experimental validation," *Fuel Processing Technology*, vol. 120, pp. 22-33, 2014.
- [9] Y. Zhang, Y. Zheng, M. Yang, and Y. Song, "Effect of fuel origin on synergy during co-gasification of biomass and coal in CO₂," *Bioresource Technology*, vol. 200, pp. 789-794, 2016.
- [10] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, and H. Yao, "Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 903-909, 2010.
- [11] Y.-K. Kim, L.-f. Hao, J.-I. Park, J. Miyawaki, I. Mochida, and S.-H. Yoon, "Catalytic activity and activation mechanism of potassium carbonate supported on perovskite oxide for coal char combustion," *Fuel*, vol. 94, pp. 516-522, 2012.
- [12] D. M. Keown, J.-i. Hayashi, and C.-Z. Li, "Effects of volatile-char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass," *Fuel*, vol. 87, pp. 1187-1194, 2008.
- [13] A. F. Ghoniem, "Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 15-51, 2011.
- [14] A. Sánchez, E. Eddings, and F. Mondragón, "Procesos para la captura de CO₂. Emisión de óxidos de nitrógeno y de azufre durante la oxi-combustión de un carbonizado," *Revista*

- de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, vol. 36, pp. 115-123, 2012.
- [15] "U.S. Energy information administration. International Energy Outlook " 2016.
- [16] P. Liu, M. C. Georgiadis, and E. N. Pistikopoulos, "Advances in energy systems engineering," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 4915-4926, 2011.
- [17] T. F. Wall, "Combustion processes for carbon capture," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, pp. 31-47, 2007.
- [18] M. Kanniche, R. Gros-Bonnivard, P. Jaud, J. Valle-Marcos, J.-M. Amann, and C. Bouallou, "Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture," *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, pp. 53-62, 2010.
- [19] B. Arias, C. Pevida, F. Rubiera, and J. J. Pis, "Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion," *Fuel*, vol. 87, pp. 2753-2759, 2008.
- [20] "Power generation from coal: Measuring and reporting efficiency performance and CO₂ emissions," *International Energy Agency, Paris*, 2010."
- [21] H. Kruggel-Emden, S. Rickelt, F. Stepanek, and A. Munjiza, "Development and testing of an interconnected multiphase CFD-model for chemical looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 4732-4745, 2010.
- [22] M. Ishida, D. Zheng, and T. Akehata, "Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis," *Energy*, vol. 12, pp. 147-154, 1987.
- [23] A. Lyngfelt, B. Leckner, and T. Mattisson, "A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 3101-3113, 2001.
- [24] J. Adánez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, and J. M. Palacios, "Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Energy & Fuels*, vol. 18, pp. 371-377, 2004.
- [25] H. J. Ryu, Jo, S.-H., Park, Y.C., Bae, D.-H. y Kim, S.D., ""Long term operation experience in a 50 kWth chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels", " *En Les Rencontres Scientifiques de l'IFP - 1st International Conference on Chemical Looping*. Lyon, Francia, 2010.
- [26] C. Linderholm, T. Mattisson, and A. Lyngfelt, "Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor using natural gas as fuel," *Fuel*, vol. 88, pp. 2083-2096, 2009.
- [27] N. a. L. Berguerand, Anders, "Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal," *Fuel*, vol. 87, pp. 2713-2726, 2008.
- [28] L. Chen, S. Z. Yong, and A. F. Ghoniem, "Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, pp. 156-214, 2012.
- [29] I. Pfaff and A. Kather, "Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation," *Energy Procedia*, vol. 1, pp. 495-502, 2009.

- [30] P. Markewitz, J. Marx, A. Schreiber, and P. Zapp, "Ecological evaluation of coal-fired oxyfuel power plants -cryogenic versus membrane-based air separation," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 2864-2876, 2013.
- [31] J. Hong, G. Chaudhry, J. G. Brisson, R. Field, M. Gazzino, and A. F. Ghoniem, "Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor," *Energy*, vol. 34, pp. 1332-1340, 2009.
- [32] P. A. Bejarano and Y. A. Levendis, "Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments," *Combustion and Flame*, vol. 153, pp. 270-287, 2008.
- [33] H. Liu, Zailani, R., Gibbs, B.M, "Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂," *Fuel*, vol. 84 (7-8), pp. 833-840, 2005.
- [34] S. Hjartstam, Andersson, K., Johnsson, F., Leckner, B, "Combustion characteristics of lignite fired oxy-fuel flames", *Fuel*, vol. 88, pp. 2216-2224, 2009.
- [35] T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, et al., "An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, pp. 1003-1016, 2009.
- [36] E. S. Hecht, C. R. Shaddix, M. Geier, A. Molina, and B. S. Haynes, "Effect of CO₂ and steam gasification reactions on the oxy-combustion of pulverized coal char," *Combustion and Flame*, vol. 159, pp. 3437-3447, 2012.
- [37] D. Kim, S. Choi, C. R. Shaddix, and M. Geier, "Effect of CO₂ gasification reaction on char particle combustion in oxy-fuel conditions," *Fuel*, vol. 120, pp. 130-140, 2014.
- [38] S. Singer, L. Chen, and A. F. Ghoniem, "The influence of gasification reactions on char consumption under oxy-combustion conditions: Effects of particle trajectory and conversion," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 3471-3478, 2013.
- [39] S. Ahn, G. Choi, and D. Kim, "The effect of wood biomass blending with pulverized coal on combustion characteristics under oxy-fuel condition," *Biomass and Bioenergy*, vol. 71, pp. 144-154, 2014.
- [40] J. Riaza, L. Álvarez, M. V. Gil, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Ignition and NO emissions of coal and biomass blends under different oxy-fuel atmospheres," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1405-1412, 2013.
- [41] A. Gani and I. Naruse, "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass," *Renewable Energy*, vol. 32, pp. 649-661, 2007.
- [42] P. Giudicianni, G. Cardone, G. Sorrentino, and R. Ragucci, "Hemicellulose, cellulose and lignin interactions on *Arundo donax* steam assisted pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 138-146, 2014.
- [43] D. López-González, M. Fernandez-Lopez, J. L. Valverde, and L. Sanchez-Silva, "Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses," *Energy*, vol. 71, pp. 456-467, 2014.
- [44] Z. Wu, S. Wang, J. Zhao, L. Chen, and H. Meng, "Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal," *Bioresource Technology*, vol. 169, pp. 220-228, 2014.
- [45] T. Hanaoka, K. Sakanishi, and Y. Okumura, "The effect of N₂/CO₂/O₂ content and pressure on characteristics and CO₂ gasification behavior of biomass-derived char," *Fuel Processing Technology*, vol. 104, pp. 287-294, 2012.

- [46] T. S. Farrow, C. Sun, and C. E. Snape, "Impact of biomass char on coal char burn-out under air and oxy-fuel conditions," *Fuel*, vol. 114, pp. 128-134, 2013.
- [47] M. V. Gil, J. Riaza, L. Álvarez, C. Pevida, and F. Rubiera, "Biomass devolatilization at high temperature under N₂ and CO₂: Char morphology and reactivity," *Energy*, vol. 91, pp. 655-662, 2015.
- [48] L. Emami-Taba, M. F. Irfan, W. M. A. Wan Daud, and M. H. Chakrabarti, "Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – A review," *Biomass and Bioenergy*, vol. 57, pp. 249-263, 2013.
- [49] S. Krerkkaiwan, C. Fushimi, A. Tsutsumi, and P. Kuchonthara, "Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal," *Fuel Processing Technology*, vol. 115, pp. 11-18, 2013.
- [50] M. B. Tilghman and R. E. Mitchell, "Coal and biomass char reactivities in gasification and combustion environments," *Combustion and Flame*, vol. 162, pp. 3220-3235, 2015.
- [51] S. S. P. Hyo Jae Jeong, Jungho Hwang, "Co-gasification of coal–biomass blended char with CO₂ at temperatures of 900–1100 °C," *Fuel*, vol. 116, pp. 465–470, 2014.
- [52] K. Annamalai and W. Ryan, "Interactive processes in gasification and combustion—II. Isolated carbon, coal and porous char particles," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 19, pp. 383-446, 1993.
- [53] N. Mehio, S. Dai, and D.-e. Jiang, "Quantum mechanical basis for kinetic diameters of small gaseous molecules," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, pp. 1150-1154, 2014.
- [54] R. C. Graham D. A. Imrie R. E, "Measurement of the electric quadrupole moments of CO₂, CO, N₂, Cl₂ and BF₃," *Molecular Physics*, vol. 93, pp. 49-56, 1998.
- [55] A. Williams, M. Pourkashanian, and J. M. Jones, "The combustion of coal and some other solid fuels," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, pp. 2141-2162, 2000.
- [56] A. Nzihou, B. Stanmore, and P. Sharrock, "A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal," *Energy*, vol. 58, pp. 305-317, 2013.
- [57] I. A. S. Edwards and H. Marsh, "Introduction to carbon science," Butterworths, 1989.
- [58] L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Qu, and X. Chen, "Investigation on coal pyrolysis in CO₂ atmosphere," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 3826-3830, 2009.
- [59] M. F. Irfan, A. Arami-Niya, M. H. Chakrabarti, W. M. A. Wan Daud, and M. R. Usman, "Kinetics of gasification of coal, biomass and their blends in air (N₂/O₂) and different oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres," *Energy*, vol. 37, pp. 665-672, 2012.
- [60] N. S. Yuzbasi and N. Selçuk, "Air and oxy-fuel combustion behaviour of petcoke/lignite blends," *Fuel*, vol. 92, pp. 137-144, 2012.
- [61] R. M. Soncini, N. C. Means, and N. T. Weiland, "Co-pyrolysis of low rank coals and biomass: Product distributions," *Fuel*, vol. 112, pp. 74-82, 2013.
- [62] Z. Wu, S. Wang, J. Zhao, L. Chen, and H. Meng, "Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal," *Bioresource Technology*, vol. 169, pp. 220-228, 2014.
- [63] P. Giudicianni, G. Cardone, and R. Ragucci, "Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 213-222, 2013.
- [64] F. Kapteijn, G. Abbel, and J. A. Moulijn, "CO₂ gasification of carbon catalysed by alkali metals," *Fuel*, vol. 63, pp. 1036-1042, 1984.

- [65] Y. Zhao, D. Feng, Y. Zhang, Y. Huang, and S. Sun, "Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar," *Fuel Processing Technology*, vol. 141, Part 1, pp. 54-60, 2016.
- [66] D. M. Quyn, H. Wu, and C.-Z. Li, "Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples," *Fuel*, vol. 81, pp. 143-149, 2002.
- [67] Y. Huang, X. Yin, C. Wu, C. Wang, J. Xie, Z. Zhou, et al., "Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char," *Biotechnology Advances*, vol. 27, pp. 568-572, 2009.
- [68] T. Wigmans, J. C. Göebel, and J. A. Moulijn, "The influence of pretreatment conditions on the activity and stability of sodium and potassium catalysts in carbon-steam reactions," *Carbon*, vol. 21, pp. 295-301, 1983.
- [69] A. E. Reif, "The Mechanism of the carbon dioxide-carbon reaction," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 56, pp. 785-788, 1952.
- [70] S. Ergun, "Kinetics of the reaction of carbon with carbon dioxide," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 60, pp. 480-485, 1956.
- [71] J. Wang, M. Jiang, Y. Yao, Y. Zhang, and J. Cao, "Steam gasification of coal char catalyzed by K₂CO₃ for enhanced production of hydrogen without formation of methane," *Fuel*, vol. 88, pp. 1572-1579, 2009.
- [72] J. Zhang, R. Zhang, and J. Bi, "Effect of catalyst on coal char structure and its role in catalytic coal gasification," *Catalysis Communications*, vol. 79, pp. 1-5, 2016.
- [73] S. Islam, J. Kopyscinski, S. C. Liew, and J. M. Hill, "Impact of K₂CO₃ catalyst loading on the CO₂-gasification of Genesee raw coal and low-ash product," *Powder Technology*, vol. 290, pp. 141-147, 2016.
- [74] R. M. F. Kapteijn, S. C. Van Eck, J.A. Moulijn, , "Potassium- catalyzed carbon gasification in CO₂ studied by transient techniques," *Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, pp. 990-997, 1991.
- [75] J. Kopyscinski, M. Rahman, R. Gupta, C. A. Mims, and J. M. Hill, "K₂CO₃ catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere," *Fuel*, vol. 117, Part B, pp. 1181-1189, 2014.
- [76] M. Malekshahian and J. M. Hill, "Potassium catalyzed CO₂ gasification of petroleum coke at elevated pressures," *Fuel Processing Technology*, vol. 113, pp. 34-40, 2013.
- [77] X. Yuan, S. Fan, S. W. Choi, H.-T. Kim, and K. B. Lee, "Potassium catalyst recovery process and performance evaluation of the recovered catalyst in the K₂CO₃-catalyzed steam gasification system," *Applied Energy*, vol. 195, pp. 850-860, 2017.
- [78] L. Jiang, S. Hu, K. Xu, Y. Wang, S. S. A. Syed-Hassan, S. Su, et al., "Formation, fates and roles of catalytic precursors generated from the K₂CO₃-carbon interactions in the K₂CO₃-catalyzed CO₂ gasification of coal char," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 124, pp. 384-392, 2017.
- [79] J. A. M. F. Kapteijn, "Kinetics of the potassium carbonate-catalyzed CO₂ gasification of activated carbon," *Fuel*, vol. 62, pp. 221-225, 1983.
- [80] S. Gaisford, V. Kett, and P. Haines, "Principles of thermal analysis and calorimetry," *Royal society of chemistry*, 2016.

- [81] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Órfão, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [82] M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and C. S.-M. de Lecea, "TPD and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts," *Carbon*, vol. 31, pp. 895-902, 1993.
- [83] H. P. Boehm, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons," *Carbon*, vol. 32, pp. 759-769, 1994.
- [84] L. R. Radovic, *Chemistry & Physics of Carbon*: CRC Press, 2007.
- [85] A. K. Ladavos, A. P. Katsoulidis, A. Iosifidis, K. S. Triantafyllidis, T. J. Pinnavaia, and P. J. Pomonis, "The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 151, pp. 126-133, 2012.
- [86] B. Beckhoff, B. Kanngießler, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, "Handbook of practical X-ray fluorescence analysis," Springer Science & Business Media, 2007.
- [87] E. De Hoffmann and V. Stroobant, "Mass spectrometry: Principles and applications," John Wiley & Sons, 2007.
- [88] H. Günzler and A. Williams, "Handbook of analytical techniques," *Evolution*, vol. 1, pp. 1.2, 2001.
- [89] C. L. Hull, "Principles of behavior: An introduction to behavior theory," Oxford, England: Appleton-Century, vol. 169, pp. 422, 1943.
- [90] P. F. Kane and G. B. Larrabee, "Characterization of solid surfaces," Springer Science & Business Media, 2013.
- [91] J. Rianza, R. Khatami, Y. A. Levendis, L. Álvarez, M. V. Gil, C. Pevida, et al., "Combustion of single biomass particles in air and in oxy-fuel conditions," *Biomass and Bioenergy*, vol. 64, pp. 162-174, 2014.
- [92] A. U. Syed, N. J. Simms, and J. E. Oakey, "Fireside corrosion of superheaters: Effects of air and oxy-firing of coal and biomass," *Fuel*, vol. 101, pp. 62-73, 2012.
- [93] A. S. Pino. Mecanismos homogéneos y heterogéneos en la formación de CO₂ durante la combustión y gasificación de materiales carbonosos. Trabajo de grado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 1-100, 2005.
- [94] H. Liu, R. Zailani, and B. M. Gibbs, "Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂," *Fuel*, vol. 84, pp. 833-840, 2005.
- [95] M. B. Toftegaard, J. Brix, P. A. Jensen, P. Glarborg, and A. D. Jensen, "Oxy-fuel combustion of solid fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, pp. 581-625, 2010.
- [96] D. Kim, S. Choi, C. R. Shaddix, and M. Geier, "Effect of CO₂ gasification reaction on char particle combustion in oxy-fuel conditions," *Fuel*, vol. 120, pp. 130-140, 2014.
- [97] M. V. Gil, J. Rianza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres," *Energy*, vol. 48, pp. 510-518, 2012.
- [98] C. Moon, Y. Sung, S. Ahn, T. Kim, G. Choi, and D. Kim, "Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 47, pp. 232-240, 2013.
- [99] L. Zhang, S. Xu, W. Zhao, and S. Liu, "Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor," *Fuel*, vol. 86, pp. 353-359, 2007.

- [100] T. Sonobe, N. Worasuwanarak, and S. Pipatmanomai, "Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and corncob," *Fuel Processing Technology*, vol. 89, pp. 1371-1378, 2008.
- [101] K. Kumabe, T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, and K. Sakanishi, "Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam," *Fuel*, vol. 86, pp. 684-689, 2007.
- [102] Y. G. Pan, E. Velo, X. Roca, J. J. Manyà, and L. Puigjaner, "Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production," *Fuel*, vol. 79, pp. 1317-1326, 2000.
- [103] D. K. Park, S. D. Kim, S. H. Lee, and J. G. Lee, "Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 6151-6156, 2010.
- [104] H. K. a. V. S. Goering, "Forage fibre analyses (apparatus, reagents, procedures and some applications)," *Agricultural Research Service – United States Department of Agriculture, USDA Washington D.C.*, pp. 379, 1975.
- [105] M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, et al., "Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method," *Energy Conversion and Management*, vol. 118, pp. 1-11, 2016.
- [106] P. Prinsen, "Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas," *Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS) Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC)*, pp. 1-92, 2010.
- [107] D. K. Shen, S. Gu, and A. V. Bridgwater, "Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 87, pp. 199-206, 2010.
- [108] A. G. Barneto, J. A. Carmona, J. E. M. Alfonso, and R. S. Serrano, "Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 3220-3229, 2010.
- [109] R. Bilbao, J. F. Mastral, M. E. Aldea, and J. Ceamanos, "The influence of the percentage of oxygen in the atmosphere on the thermal decomposition of lignocellulosic materials," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 42, pp. 189-202, 1997.
- [110] P. N. Alvarado, F. J. Cadavid, A. Santamaría, and W. Ruiz, "Reactivity and structural changes of coal during its combustion in a low-oxygen environment," *Energy & Fuels*, vol. 30, pp. 9891-9899, 2016.
- [111] X.-g. Li, B.-g. Ma, L. Xu, Z.-w. Hu, and X.-g. Wang, "Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres," *Thermochimica Acta*, vol. 441, pp. 79-83, 2006.
- [112] S.-z. S. Q.-h. Nie, Z.-q. Li, et al., "Thermogravimetric study on the combustion characteristics of brown coal blends," *Combustion Science and Technology*, vol. 7, pp. 72-76, 2011.
- [113] N. A. Soto, W. Ruiz, D. López, "Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés," *Química Nova*, vol. 33, pp. 1500-1505, 2010.
- [114] G. Wang, R. Zander, and M. Costa, "Oxy-fuel combustion characteristics of pulverized-coal in a drop tube furnace," *Fuel*, vol. 115, pp. 452-460, 2014.

- [115] Y. Liu, M. Geier, A. Molina, and C. R. Shaddix, "Pulverized coal stream ignition delay under conventional and oxy-fuel combustion conditions," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5, Supplement 1, pp. S36-S46, 2011.
- [116] R. K. R. Xianchun Li, Jianglong Yu, Qi Wang, Terry Wall and Chatphol Meesri, "Pyrolysis and combustion characteristics of an Indonesian low-rank coal under O₂/N₂ and O₂/CO₂ conditions," *Energy and Fuel*, vol. 24, pp. 160-164, 2010.
- [117] A. G. Borrego, L. Garavaglia, and W. D. Kalkreuth, "Characteristics of high heating rate biomass chars prepared under N₂ and CO₂ atmospheres," *International Journal of Coal Geology*, vol. 77, pp. 409-415, 2009.
- [118] C. Wen, M. Xu, D. Yu, C. Sheng, H. Wu, P. a. Zhang, et al., "PM10 formation during the combustion of N₂-char and CO₂-char of Chinese coals," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 2383-2392, 2013.
- [119] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture: Prospects for new materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 6058-6082, 2010.
- [120] P. Giudicianni, G. Cardone, G. Sorrentino, and R. Ragucci, "Hemicellulose, cellulose and lignin interactions on *Arundo donax* steam assisted pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 138-146, 2014.
- [121] J. Yu, J. A. Lucas, and T. F. Wall, "Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, pp. 135-170, 2007.
- [122] M. V. Gil, J. Riaza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Oxy-fuel combustion kinetics and morphology of coal chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres in an entrained flow reactor," *Applied Energy*, vol. 91, pp. 67-74, 2012.
- [123] W. Xia and J. Yang, "Effect of pre-wetting time on oxidized coal flotation," *Powder Technology*, vol. 250, pp. 63-66, 2013.
- [124] Y. P. B. Wang, S. Vink, "Diagnosis of the surface chemistry effects on fine coal flotation using saline water," *Energy & Fuel* vol. 27, pp. 4869-4874, 2013.
- [125] M. A. S. R. Kelemen, and M. L. Gorbaty, "Characterization of organically bound oxygen forms in lignites, peats, and pyrolyzed peats by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Solid-State ¹³C NMR methods," *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 1450-1462, 2002.
- [126] S. Hao, J. Wen, X. Yu, and W. Chu, "Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals," *Applied Surface Science*, vol. 264, pp. 433-442, 2013.
- [127] E. Desimoni, G. I. Casella, and A. M. Salvi, "XPS/XAES study of carbon fibres during thermal annealing under UHV conditions," *Carbon*, vol. 30, pp. 521-526, 1992.
- [128] Y. W. Shankhamala Kundu, Wei Xia, and Martin Muhler, "Thermal stability and reducibility of oxygen-containing functional groups on multiwalled carbon nanotube surfaces: A quantitative high-resolution XPS and TPD/TPR study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 16869-16878, 2008.
- [129] R. D. V. Charles H. Tessmer, and Lois J. Uranowski, "Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols," *Environmental Science and Technology*, vol. 31, pp. 1872-1878, 1997.
- [130] P. Brender, R. Gadiou, J.-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche, et al., "Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ X-ray photoelectron spectrometry and temperature

- programmed desorption with mass spectrometry analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 84, pp. 2147-2153, 2012.
- [131] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, et al., "Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR," *Carbon*, vol. 45, pp. 785-796, 2007.
- [132] P. J. Hall and J. M. Calo, "Secondary interactions upon thermal desorption of surface oxides from coal chars," *Energy & Fuels*, vol. 3, pp. 370-376, 1989.
- [133] B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carrazza, H. Heinemann, and G. A. Somorjai, "Reactive and kinetic properties of carbon monoxide and carbon dioxide on a graphite surface," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, pp. 5744-5749, 1988.
- [134] D. C. A. Yan Wang, and Richard L. McCreery, "Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra," *Chemistry of Materials*, vol. 2, pp. 557-563, 1990.
- [135] S. U. J. Schwan, V. Batori, and H. Ehrhardt, "Raman spectroscopy on amorphous carbon films," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 440-447, 1996.
- [136] E. B.-z. T. Livneh, P. Salatino, O. Senneca., "Evolution of reactivity of highly porous chars from raman microscopy," *Combustion Science and Technology*, vol. 153, pp. 65-82, 2000.
- [137] B. C. D. Vien, G. Fateley, G. Grasselli., "The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules," San Diego, CA, USA: Academic Press, pp. 476- 490, 1991.
- [138] J. G. R. Nemanich, G. Lucovsky, R. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 6, pp. 1783-1787, 1988.
- [139] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon*, vol. 43, pp. 1731-1742, 2005.
- [140] V. P. Chabalala, N. Wagner, and S. Potgieter-Vermaak, "Investigation into the evolution of char structure using Raman spectroscopy in conjunction with coal petrography; Part 1," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 750-756, 2011.
- [141] T. H. Guo X, Zhang S, Li CZ, "Changes in char structure during the gasification of a victorian brown coal in steam and oxygen at 800 °C," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 4034-4038, 2008.
- [142] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials," *Carbon*, vol. 33, pp. 1561-1565, 1995.
- [143] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, "Raman microprobe studies on carbon materials," *Carbon*, vol. 32, pp. 1523-1532, 1994.
- [144] J. A. M. a. F. Kapteijn, "Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules," *Carbon*, vol. 33, pp. 1155-1165, 1995.
- [145] D. W. McKee, "Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon," *Fuel*, vol. 62, pp. 170-175, 1983.
- [146] L. Klopper, C. A. Strydom, and J. R. Bunt, "Influence of added potassium and sodium carbonates on CO₂ reactivity of the char from a demineralized inertinite rich bituminous coal," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 96, pp. 188-195, 2012.
- [147] L. Kühn and H. Plogmann, "Reaction of catalysts with mineral matter during coal gasification," *Fuel*, vol. 62, pp. 205-208, 1983.

- [148] D. W. McKee, "The catalyzed gasification reactions of carbon," *Chemical Physics Carbon*, vol. 16, pp. 1-118, 1981.
- [149] J. Liu, N. Sun, C. Sun, H. Liu, C. Snape, K. Li, et al., "Spherical potassium intercalated activated carbon beads for pulverised fuel CO₂ post-combustion capture," *Carbon*, vol. 94, pp. 243-255, 2015.
- [150] C. Guizani, "Effects of CO₂ on the biomass pyro-gasification in high heating rate and low heating rate conditions," *Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, 2014.
- [151] D. Courcot, L. Gengembre, M. Guelton, Y. Barbaux, and B. Grzybowska, "Effect of potassium on the surface potential of titania," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 90, pp. 895-898, 1994.
- [152] H. J. Freund and M. W. Roberts, "Surface chemistry of carbon dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 25, pp. 225-273, 1996.
- [153] J. D. G. Calderón, "Efecto del calcio en los mecanismos de la reacción de gasificación de materiales carbonosos con CO₂," *Trabajo de Maestría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*, 2012.
- [154] J. M. Saber, J. L. Falconer, and L. F. Brown, "Carbon dioxide gasification of carbon black: Isotope study of carbonate catalysis," *Journal of Catalysis*, vol. 90, pp. 65-74, 1984.
- [155] C. A. Mims and J. K. Pabst, "Alkali catalyzed carbon gasification - 1. Nature of the catalytic sites," *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, vol. 25, pp. 258-262, 1980.
- [156] S. G. C. a. R. T. Yang, "Unified mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification reactions of carbon by CO₂ and H₂O," *Energy & Fuels* vol. 11, pp. 421-427, 1997.
- [157] S. G. Chen and R. T. Yang, "The active surface species in alkali-catalyzed carbon gasification: Phenolate (C-O-M) groups vs clusters (particles)," *Journal of Catalysis*, vol. 141, pp. 102-113, 1993.
- [158] L. R. Radovic, "The mechanism of CO₂ chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study," *Carbon*, vol. 43, pp. 907-915, 2005.
- [159] D. J. Nowakowski, J. M. Jones, R. M. D. Brydson, and A. B. Ross, "Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice," *Fuel*, vol. 86, pp. 2389-2402, 2007.
- [160] B. J. Wood and K. M. Sancier, "The mechanism of the catalytic gasification of coal char: A critical review," *Catalysis Reviews*, vol. 26, pp. 233-279, 1984.
- [161] Y. Betancur, A. Sánchez, A. Bueno-López, and D. López, "Impact of biomass and main biomass components on coal reactivity under oxy-combustion conditions—A comparison of physicochemical char properties obtained under N₂ and CO₂ atmospheres," *Energy & Fuels*, 2017.
- [162] C. D. Wagner and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy : A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy," *Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.*, 1979.
- [163] J. Díaz-Terán, D. M. Nevskaja, J. L. G. Fierro, A. J. López-Peinado, and A. Jerez, "Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, pp. 173-181, 2003.
- [164] D. J. Dwyer and J. H. Hardenbergh, "Catalytic reduction of carbon monoxide over potassium modified iron surfaces," *Applications of Surface Science*, vol. 19, pp. 14-27, 1984.

- [165] B. Bayarsaikhan, N. Sonoyama, S. Hosokai, T. Shimada, J.-i. Hayashi, C.-Z. Li, et al., "Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal," *Fuel*, vol. 85, pp. 340-349, 2006.
- [166] Y. Zhang, S. Hara, S. Kajitani, and M. Ashizawa, "Modeling of catalytic gasification kinetics of coal char and carbon," *Fuel*, vol. 89, pp. 152-157, 2010.
- [167] Z. Wu, W. Yang, L. Chen, H. Meng, J. Zhao, and S. Wang, "Morphology and microstructure of co-pyrolysis char from bituminous coal blended with lignocellulosic biomass: Effects of cellulose, hemicellulose and lignin," *Applied Thermal Engineering*, vol. 116, pp. 24-32, 2017.
- [168] C. Zhou, G. Liu, X. Wang, and C. Qi, "Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage," *Bioresource Technology*, vol. 218, pp. 418-427, 2016.
- [169] Z. Wu, W. Yang, H. Meng, J. Zhao, L. Chen, Z. Luo, et al., "Physicochemical structure and gasification reactivity of co-pyrolysis char from two kinds of coal blended with lignocellulosic biomass: Effects of the carboxymethylcellulose sodium," *Applied Energy*, 2017.
- [170] S. Li and C. Yue, "Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 85, pp. 51-61, 2004.