

## Caracterización RAMAN de carbonizados de carbón obtenidos en un reactor de lecho fijo presurizado

### Raman characterization of coal chars obtained in a pressurized bed reactor

Francisco Jiménez\*, Fanor Mondragón\*, Diana López\* §

\*Universidad de Antioquia, Instituto de Química, A. A. 1226, Medellín-Colombia

§ [dplope@gmail.com](mailto:dplope@gmail.com), [franjjc@gmail.com](mailto:franjjc@gmail.com), [fmondra@quimbaya.udea.edu.co](mailto:fmondra@quimbaya.udea.edu.co)

(Recibido: Noviembre 28 de 2011 – Aceptado: Octubre 11 de 2012)

#### Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de la presión en las propiedades estructurales de los residuos carbonosos obtenidos después de la pirólisis de muestras de carbón. Las reacciones de pirólisis se realizaron en un reactor de lecho fijo a 800 °C, variando la presión entre 1 y 20 atm. Las muestras empleadas fueron dos carbones provenientes del suroeste Antioqueño, cuya diferencia más significativa es la propiedad de ablandamiento. El análisis estructural de los carbonizados se realizó mediante espectroscopía Raman, con el fin de identificar diferencias micro-estructurales en los carbonizados debido a los cambios de presión durante la pirólisis, esta caracterización se complementó con microscopía electrónica de barrido (MEB) y reactividad con oxígeno molecular usando la técnica de termogravimetría. Se encontraron cambios en las bandas Raman características para los carbonizados obtenidos a 1 y a 5 atm. El aumento posterior de la presión no mostró cambios adicionales. La presión afectó el ordenamiento de las estructuras carbonosas durante la pirólisis, y este efecto menos significativo en el carbón con propiedades de ablandamiento.

**Palabras claves:** Estructura de carbonizados, Pirólisis presurizada, Reactividad de carbonizados

#### Abstract

The aim of this work was to evaluate the effect of pressure on the structural properties and subsequent reactivity of coal chars. Pyrolysis reactions were carried out in a fixed bed reactor at 800 °C, by varying the pressure from 1 to 20 atm. Two coal samples with a substantial difference in the swelling index were used for the analysis. Structural analysis of the coal chars was performed using Raman microscopy, this characterization was intended to figure out differences in the carbonaceous structures after the pressurized pyrolysis. The coal chars characterization was complemented by MEB micrographs and reactivity with molecular oxygen in TGA. Characteristic Raman bands showed significant changes for the pressurized condition without clear differences due to pressure changes. The pyrolysis pressure affected the ordering of the carbonaceous structures during pyrolysis, and this effect was less significant in the coal with softening properties.

**Keywords:** Char reactivity, Char structure, Pressurized pyrolysis

## 1. Introducción

Los procesos modernos de conversión térmica del carbón emplean presiones de operación de hasta 30 atm. Este requerimiento ha motivado el estudio del efecto de la presión en las transformaciones físicas y químicas del carbón durante las etapas involucradas en la generación de energía a partir de este combustible, Niksa et al. (2003). Los procesos de conversión térmica de carbón inician con la desvolatilización del material, en esta etapa, la evolución de componentes volátiles deja un residuo carbonoso cuya reactividad hacia las reacciones posteriores de gasificación está altamente influenciada por las características estructurales debidas a las condiciones de pirólisis, Benfell et al. (2000).

La morfología y estructura de los carbonizados se ha estudiado de forma extensiva, principalmente a presión de una atmósfera, Gavalas (1982), dada la dificultad de operación de sistemas de reacción a alta temperatura y presión. Carbonizados obtenidos a diferentes presiones de pirólisis exhiben reactividades en gasificación y oxidación que varían según las características del carbón precursor y en general se ha observado una tendencia hacia un aumento de la reactividad del carbonizado con el aumento de la presión de pirólisis, Harris et al. (2006).

Esta tendencia se ha asociado continuamente con la relación reactividad-estructura, Benfell et al. (2000), por lo tanto, la descripción detallada de este aumento de reactividad está asociada a la identificación de detalles estructurales a nivel de agregados y micro-cristales o inclusive de estructura molecular en el carbonizado, Li et al. (2006).

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de materiales orgánicos y/o inorgánicos permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en la caracterización de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz

es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de la muestra e independientes de la frecuencia de la luz incidente, Pueyo (2005).

La espectroscopía Raman ha permitido estudiar el efecto de la estructura en la reactividad de la gasificación con  $\text{CO}_2$  y con  $\text{O}_2$ , Tay et al. (2011), y también se han mostrado relaciones entre la estructura de carbonizados y diferentes condiciones de pirólisis Li et al. (2006) y de tratamientos térmicos, Kawakami et al. (2006). Sin embargo, el alcance de la espectroscopía Raman no se ha explorado significativamente en la descripción estructural del efecto de la presión en carbonizados de carbón.

En este trabajo se utilizó espectroscopía Raman para determinar cambios en las propiedades estructurales inducidas en un carbonizado por la presión de pirólisis del carbón, se prestó un interés particular a las posibles diferencias morfológicas entre dos materiales con diferentes índices de hinchamiento. La información obtenida mediante esta técnica espectroscópica se complementó con micrografías MEB y reactividad en TGA.

## 2. Sección experimental

### 2.1 Muestras de carbón

Las muestras empleadas fueron dos carbones provenientes de los municipios de Venecia y de Titiribí en el suroeste Antioqueño. Las muestras se recolectaron directamente en las minas, después de recibidas se sometieron a un proceso de molienda y tamizado. Para los experimentos se seleccionó la fracción -60 +80 empleando mallas de la serie ASTM para la separación de tamaños de partícula. La Tabla 1 muestra el análisis próximo de los carbones. Se empleó un método termogravimétrico estandarizado en el laboratorio del grupo de investigación QUIREMA de la Universidad de Antioquia. La última fila de la Tabla 1 contiene el índice de hinchamiento de las muestras, el cual es el principal parámetro de diferenciación de los dos carbones estudiados.

**Tabla 1.** Análisis próximo de las muestras

Parámetro (%)	Venecia	Titiribí
Humedad	6.70	1.90
Materia volátil (MV)	44.4	37.8
Carbono fijo (CF)	45.3	51.2
Cenizas	3.60	9.10
Índice de hinchamiento	0.00	2.00

## 2.2 Pruebas de pirólisis

Las muestras de carbón se sometieron a pirólisis en un reactor de lecho fijo el cual se puede presurizar hasta 30 atm, con un control de temperatura que permite temperaturas máximas de 900 °C con velocidades de calentamiento de hasta 25 °Cmin<sup>-1</sup>. Un servomecanismo adaptado en la tapa del reactor también permite realizar experimentos con rampas de calentamiento de hasta 9000 °Cmin<sup>-1</sup> y un mejor control de los tiempos de pirólisis. Para estas pruebas de pirólisis presurizada se implementó un sistema de condensación de alquitranes acoplado al reactor presurizado. El esquema del sistema experimental se puede observar en la Figura 1.

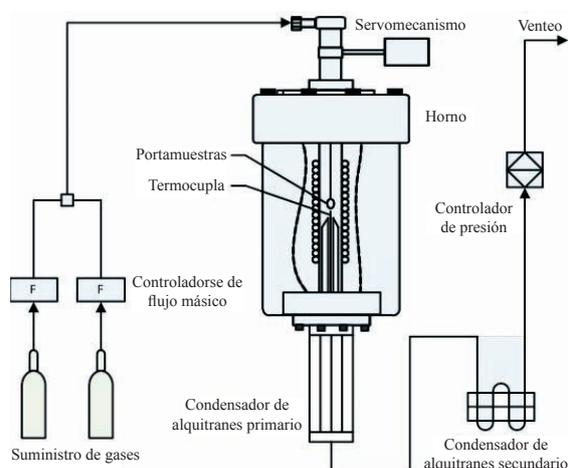
Los experimentos de pirólisis se realizaron a 1, 5, 10, 15 y 20 atmósferas. La muestra de carbón, de aproximadamente 200 mg se ubica en el centro del reactor en un portamuestras de malla de acero inoxidable. Una vez ubicada la muestra en el interior del reactor y después de sellarlo, el sistema se purgó por 20 minutos con 200 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de nitrógeno. Posteriormente se inició el programa de presurización.

Después de establecida la presión del experimento y las condiciones de enfriamiento del condensador de alquitranes, se procedió a iniciar el programa de calentamiento, con una rampa de 20 °Cmin<sup>-1</sup> hasta 800 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se apagó el sistema de calentamiento y se le permitió al horno alcanzar la temperatura ambiente a la presión de la prueba, posteriormente se procedió a despresurizar el sistema y a abrir el horno para recuperar el carbonizado de la muestra.

El servomecanismo permitió obtener un carbonizado del carbón Venecia a 10 atm de

presión y con una velocidad de calentamiento alrededor de 9000 °Cmin<sup>-1</sup>. Se tomó una cantidad aproximada de 30 mg de carbón los cuales se pusieron en el portamuestras de malla de acero inoxidable. Una vez las condiciones de temperatura y presión en el horno estaban fijadas, se accionó el servomecanismo, para bajar el portamuestras a la zona de reacción.

Pasado el tiempo de reacción, la acción del servomecanismo permitió sacar el portamuestras de la zona caliente y llevarlo a la parte superior del horno para detener la reacción de pirólisis. Posteriormente se despresurizó el horno y se recuperó el carbonizado.

**Figura 1.** Esquema del sistema de pirólisis presurizada.

## 2.3 Caracterización y reactividad

Los carbonizados recuperados de las pruebas de pirólisis presurizada fueron sometidos a análisis Raman en un espectrómetro Horiba HR800, con un láser estándar HeNe de 20 mW, con polarización 500:1 y longitud de onda 632,8 nm. Se tomaron espectros de forma aleatoria sobre las partículas de la muestra. Estos espectros se corregían por línea base, se normalizaban y se promediaban según herramientas disponibles en el software Origin®. La caracterización estructural de los carbonizados se complementó con micrografías MEB. Todos los carbonizados se sometieron a pruebas de reactividad en TGA. Se empleó un esquema de análisis no isotérmico con una rampa de calentamiento de 20 °Cmin<sup>-1</sup>.

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Micrografías MEB

La morfología de los carbonizados obtenidos a diferentes presiones se evaluó con la técnica MEB. Las micrografías de las muestras se pueden observar en la Figura 2 para algunas muestras representativas.

Las partículas del carbón de Venecia pirolizado a 1 atm muestran una morfología externa de superficies planas y cortes angulares, se observa poca fragmentación y las superficies no dan evidencia de desarrollo de macroporos de diámetro significativo con respecto a la escala de la micrografía. Las muestras obtenidas a presión alta muestran una gran heterogeneidad, se pueden observar partículas con algunas caras lisas y otras con desarrollos de porosidad localizados en franjas, esto puede estar relacionado con la distribución de macerales, de diferente comportamiento en pirólisis, en la misma partícula.

El carbón Titiribí presenta un comportamiento completamente diferente con respecto al carbón Venecia debido al ablandamiento del carbón de Titiribí con la temperatura. Las partículas pirolizadas a una atmósfera de presión muestran algunas superficies redondeadas y curvas, también se puede observar en algunas partículas orificios grandes, que tienen origen en la evacuación de sustancias gaseosas cuando la estructura carbonosa se encuentra en estado fluido y en proceso de resolidificación, estas cavidades y orificios de evacuación son más significativos al aumentar la presión de pirólisis. Las micrografías del carbonizado de Titiribí coinciden en las descripciones, reportadas en la literatura, del efecto de la presión en la morfología de las partículas formadas a partir de carbones con propiedades plásticas, Liu et al. (2000).

#### 3.2 Espectroscopía Raman

La Figura 3 muestra los espectros Raman de los carbonizados obtenidos a diferentes presiones. Los cuales tienen las bandas características de estructuras carbonosas. La banda alrededor de

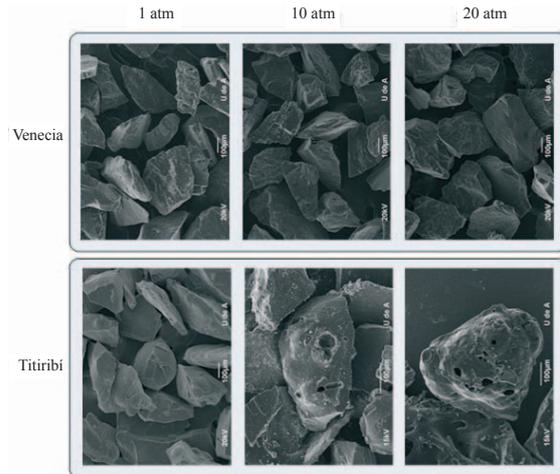
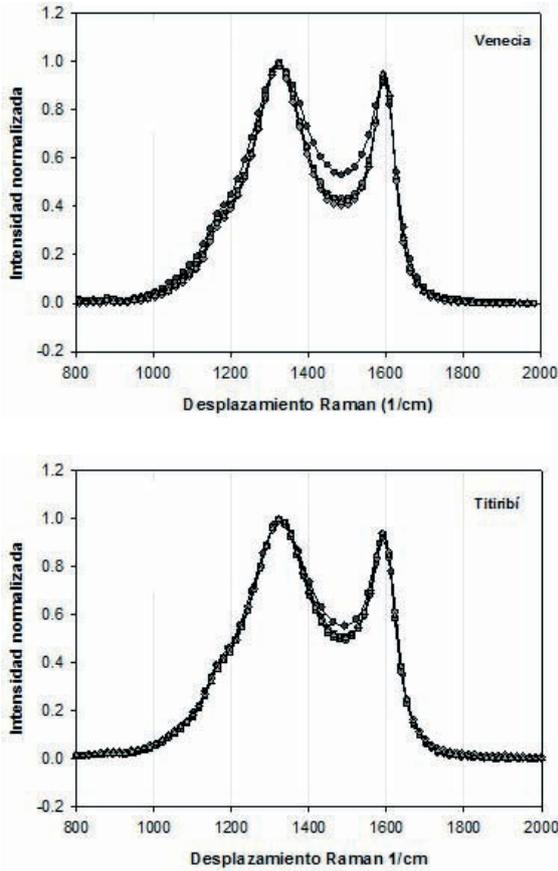


Figura 2. Micrografías MEB de los carbonizados

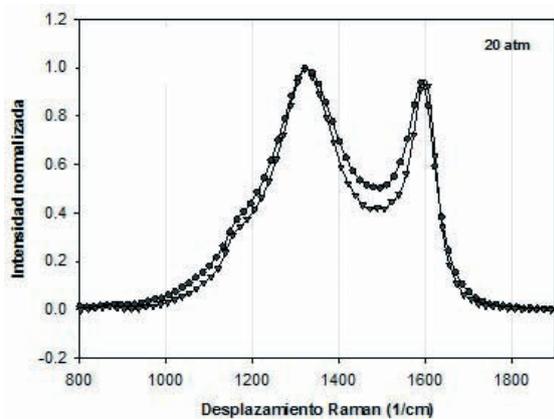
1360  $\text{cm}^{-1}$  conocida como banda D y la banda alrededor de 1580  $\text{cm}^{-1}$  conocida como la banda G son ambas características de materiales con estructuras carbonosas, Ferrari et al. (2000). La banda G se relaciona con la energía de los enlaces  $\text{sp}^2$  y se asigna a las estructuras grafiticas normales. En materiales con estructuras grafiticas menos ordenadas se suelen generar picos a 1360  $\text{cm}^{-1}$  y 1620  $\text{cm}^{-1}$  que se conocen como las bandas D y D' respectivamente las cuales se asocian a las estructuras defectuosas del grafito, Kawakami et al. (2006).

Se puede observar en la Figura 3 que para ambas muestras no hay una variación específica en la intensidad y número de onda de las bandas G y D. Sin embargo, hay diferencias en la altura del valle entre la banda G y la banda D, para los cambios de presión entre 1 y 5 atm. Este cambio de altura del valle muestra que las bandas observadas, aunque presenten una amplitud relativamente grande, están cambiando su amplitud en la altura media, por lo tanto, se puede determinar que se está presentando una tendencia hacia una mejor distribución de las fracciones de carbono grafitico y de carbono amorfo al cambiar la presión de pirólisis de 1 a 5 atm. Los carbonizados obtenidos a presiones de pirólisis entre 5 y 20 atm no muestran diferencias significativas en los espectros Raman. Las bandas características del carbonizado de Titiribí presentan mayores anchos y mayor altura del valle con respecto al carbonizado de Venecia, esto puede estar asociado al ablandamiento y posterior resolidificación del carbón Titiribí

durante la pirólisis, generando una distribución menos definida de estructuras carbonosas en el residuo sólido, esta característica se muestra en la Figura 4 para las muestras pirolizadas a 20 atm.

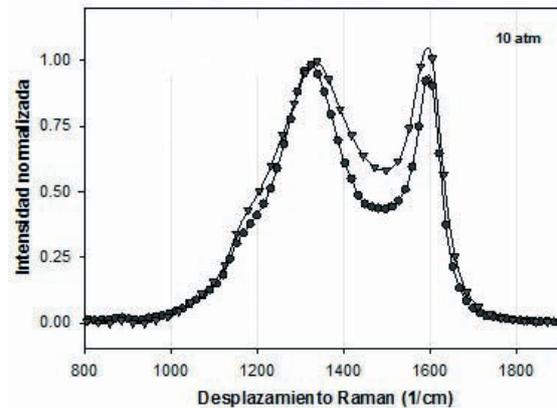


**Figura 3.** Espectros Raman de los carbonizados. (●) 1 atm, (▼) 5 atm, (■) 10 atm, (◆) 15 atm, (▲) 20 atm.



**Figura 4.** Espectros Raman de las muestras pirolizadas a 20 atm. (●) Titiribí, (▼) Venecia.

La Figura 5 muestra el efecto de la velocidad de calentamiento en la estructura del carbonizado del carbón Venecia pirolizado a 10 atm. Se puede observar que el aumento de la velocidad de calentamiento favorece el desorden estructural y que este cambio es más significativo que el observado por cambios en la presión de pirólisis, Figura 3. La intensidad relativa de la banda G es menor al disminuir la velocidad de calentamiento, lo que implica que las velocidades de calentamiento altas favorecen el aumento de estructuras grafíticas. Sin embargo, esto no se traduce en una mejor distribución de las estructuras carbonosas dado que se puede apreciar que la muestra pirolizada a 20 °Cmin-1 presenta una menor altura del valle en el espectro Raman.



**Figura 5.** Efecto de la velocidad de calentamiento en la estructura del carbonizado de Venecia a 10 atm. (●) 20 °C/min, (▼) ~9000 °C/min.

En general, la pirólisis a alta presión induce cambios micro-estructurales en el residuo carbonoso en una forma muy moderada, solo el carbonizado obtenido a una atmósfera presenta una diferencia significativa en el espectro Raman en relación a todas las muestras presurizadas, que en general parecen tener el mismo tipo y distribución de estructuras carbonosas. Esta observación no se contrasta con lo que se pudo observar en las micrografías MEB, donde la presión de pirólisis mostró ser un factor de mucha variabilidad en la morfología de los carbonizados.

Una de las aproximaciones más comunes para caracterizar estructuras carbonosas de

materiales parcialmente grafiticos a partir de espectros Raman es la relación de intensidad de picos (ID/IG), Asadullah et al. (2010). Los espectros se sometieron a un proceso de ajuste matemático y se deconvolucionaron en cuatro picos, la Figura 6 muestra la variación de la relación IG/ID en función de la presión de pirólisis. En la Figura 6 se puede observar una ligera tendencia de disminución de la relación IG/ID al aumentar la presión de pirólisis, lo cual indica una tendencia hacia estructuras más ordenadas en ambas muestras al aumentar la presión de pirólisis, esta tendencia es más pronunciada para el carbonizado de Venecia.

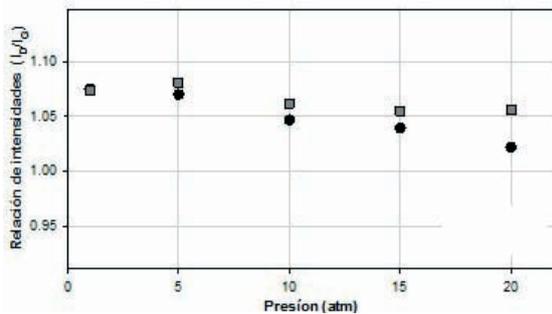


Figura 6. Relación  $I_G/I_D$  en función de la presión de pirólisis. (■) Titiribí, (●) Venecia.

### 3.3 Reactividad en combustión

La reactividad de los carbonizados en combustión se realizó mediante análisis termogravimétrico. Estas pruebas permiten determinar diferencias estructurales en los carbonizados mediante los perfiles de reacción con oxígeno. Las reacciones de combustión se realizaron en atmósfera de aire sintético a una rampa de calentamiento de 20 °Cmin<sup>-1</sup>. Del perfil de pérdida de peso se puede calcular la reactividad del carbonizado en función de la conversión, estos resultados se pueden observar en la Figura 7. Los datos termogravimétricos se expresaron en conversión y reactividad según las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$X_c = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

$$R_c = \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

Donde  $m_0$  hace referencia a la masa de carbonizado inicial y  $m_f$  a la masa del residuo después de la reacción,  $m_t$  es la masa en cada tiempo. En la ecuación 2 el término  $dm/dt$  se determina por diferenciación numérica de los datos termogravimétricos.

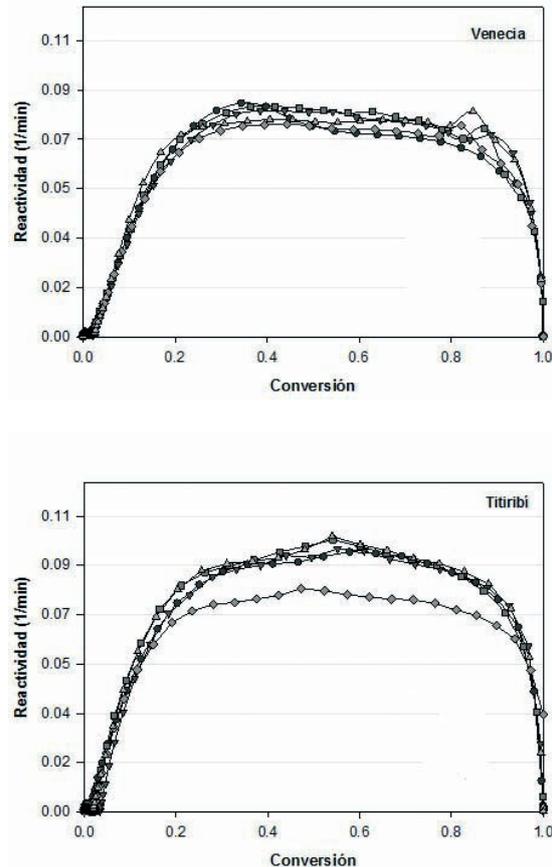


Figura 7. Reactividad de los carbonizados. (●) 1 atm, (▼) 5 atm, (■) 10 atm, (◇) 15 atm, (▲) 20 atm.

En general, la Figura 7 no muestra diferencias significativas en la reactividad de los carbonizados de cada muestra con respecto a la presión de pirólisis. El carbonizado de Titiribí presenta una reactividad ligeramente mayor que el carbonizado de Venecia, este comportamiento puede estar relacionado con la propiedad de ablandamiento del carbón Titiribí, la cual favorece el desorden estructural del carbonizado y por lo tanto su posterior reactividad con oxígeno molecular. En general, para ambas muestras, la reactividad de los carbonizados no varía con la conversión entre valores de 0,2 y 0,8.

y parece obedecer a un régimen de conversión homogéneo en este intervalo de conversión. Ambas muestras de carbón exhiben una reactividad similar y no parece haber relación entre las características estructurales observadas en los espectros Raman y en las micrografías MEB con la velocidad de combustión de las muestras.

#### 4 Conclusiones

En este trabajo se empleó un reactor de lecho fijo presurizado para evaluar el efecto de la presión en la pirólisis de dos carbones. Los carbonizados obtenidos mostraron características morfológicas significativas en micrografías MEB. El carbón Titiribí, con un índice de hinchamiento de 2,0 mostró partículas porosas con orificios de evacuación de materia volátil, características de carbones con propiedades plásticas.

La espectroscopía Raman de los carbonizados mostró variaciones en las estructuras carbonosas entre la condición de una atmósfera y la condición presurizada sin diferencias aparentes en todas las muestras obtenidas a presión alta. El carbón Titiribí mostró un espectro Raman cuyas bandas características presentaron mayores amplitudes en la altura media, lo cual se puede interpretar como una menor definición y falta de homogeneidad en las estructuras carbonosas con respecto al carbón Venecia. Estas diferencias en el ordenamiento pueden deberse a la etapa de fluidez y posterior resolidificación por la que pasa el carbón Titiribí.

La variación de la velocidad de calentamiento parece tener un mayor efecto en la microestructura de los carbonizados que los cambios de presión de pirólisis. Los cambios estructurales debidos a la presión de pirólisis no afectan de manera significativa la relación IG/ID de los carbonizados, aunque el carbonizado de Venecia muestra una ligera disminución la cual le atribuye una menor fracción de material amorfo.

Las diferencias observadas en la morfología y los ligeros cambios estructurales observados

por el Raman no parecen haber influenciado significativamente la reactividad de los carbonizados en combustión.

#### 5 Agradecimientos

Los autores agradecen a ISAGEN y COLCIENCIAS la financiación del proyecto "Gasificación de carbón en lecho fluidizado presurizado, código No. 1118-06-1753. F.J. agradece el apoyo económico recibido durante su trabajo de tesis doctoral. Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación del Programa "Sostenibilidad" 2011-2012.

#### 6 Referencias Bibliográficas

- Asadullah, M., Zhang, S. & Li, C.-Z. (2010). Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes. *Fuel Processing Technology* 91 (8), 877-881.
- Benfell, K. E., Liu, G. S., Roberts, D. G., Harris, D. J., Lucas, J. A., Bailey, J. G. & Wall, T. F. (2000). Modeling char combustion: The influence of parent coal petrography and pyrolysis pressure on the structure and intrinsic reactivity of its char in proceedings of: *Symposium (International) on Combustion* 28 (2), 2233-2240.
- Ferrari, A. C. & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 61 (20), 14095-14107.
- Gavalas, G. R. (1982). *Coal Pyrolysis*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Harris, D. J., Roberts, D. G. & Henderson, D. G. (2006). Gasification behaviour of Australian coals at high temperature and pressure. *Fuel* 85 (2), 134-142.
- Kawakami, M., Kanba, H., Sato, K., Takenaka, T., Gupta, S., Chandratilleke, R. & Sahajwalla, V. (2006). Characterization of thermal annealing effects on the evolution of coke carbon structure

using raman spectroscopy and x-ray diffraction. *ISIJ International* 46 (8), 1165-1170.

Li, X., Hayashi, J.-i. & Li, C.-Z. (2006). FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal. *Fuel* 85 (12-13), 1700-1707.

Liu, G., Benyon, P., Benfell, K. E., Bryant, G. W., Tate, A. G., Boyd, R. K., Harris, D. J. & Wall, T. F. (2000). The porous structure of bituminous coal chars and its influence on combustion and gasification under chemically controlled conditions. *Fuel* 79 (6), 617-626.

Niksa, S., Liu, G.-S. & Hurt, R. H. (2003). Coal conversion submodels for design applications

at elevated pressures. Part I. devolatilization and char oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (5), 425-477.

Pueyo, R. P. (2005). *Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos*. PhD Thesis. Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España.

Tay, H. L., Kajitani, S., Zhang, S. & Li, C. Z. (2011). Effects of gasifying agent on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal. *Fuel*. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/fuel.2011.02.044>