UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

ACTIVACIÓN DE CARBONES PARA APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL VEHICULAR (METANO)

LILIANA TRINIDAD LÓPEZ CHALARCA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2013

ACTIVACIÓN DE CARBONES PARA APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE GAS NATURAL VEHICULAR (METANO)

Liliana Trinidad López Chalarca

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director

Ph.D. Farid Chejne Janna

Línea de Investigación:

Desarrollo e Implementación de Nuevas Alternativas Energéticas

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas:

TAYEA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2013

A Dios, Mi Madre, Padre, hermana y a Daniel Diaz.

Agradecimientos

- A Mi Director de Tesis PhD. Farid Chejne Janna por su dirección, acompañamiento, pero sobre todo por su inmensa confianza hacia mí y el tema investigado, demostrado desde el primer que nos conocimos.
- Al profesor Suresh Bathia por acogerme como su estudiante y recibirme en su grupo de investigación en la Universidad de Queensland, donde pude completar satisfactoriamente mi investigación y a sus estudiantes por sus ayudas, explicaciones e inducciones.
- Al señor Jorge Montoya por su invaluable colaboración durante el montaje experimental y ejecución de la investigación.
- Al departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e innovación Colciencias por sus aportes económicos para el desarrollo de pasantía en Brisbane-Australia con su programa intercambio internacional.
- A la profesora Astrid Blandón y su grupo de colaboradores del laboratorio de carbones en la facultad de Minas por contribuir con análisis experimentales a los materiales de carbón activado.
- A Carbones San Fernando S.A. por su aporte con muestras de carbón bituminoso para llevar a cabo las pruebas experimentales.
- Al área curricular de procesos y energía por sus aporte para la ejecución del proyecto, asistencia a evento internacional y pasantía.
- Al programa Enlazamundos y la Alcaldía de Medellín por sus ayudas económicas para pasantía.
- A los integrantes del grupo de investigación Termodinámica aplicada y energías alternativas (TAYEA) por sus aportes en el desarrollo de la investigación.
- A mis amigos y compañeros de posgrado de Ingeniería química en la Universidad Nacional de Colombia, quienes con sus conocimientos y actitudes hicieron de esta etapa de mi vida, un tiempo apreciado y divertido.

- A mis amigos quienes estuvieron presentes durante todos o en diferentes momentos de esta etapa que está ya finalizando, de quienes recibí una especial confianza, apoyo y comprensión por mis ausencias.
- Especialmente a Daniel Díaz, por su acompañamiento, guías, correcciones y aportes.
- Principalmente a mis padres Arlex López, Ana Lucia Chalarca y hermana Alejandra López quienes nunca han dudado de mí, me han dado infinitas ayudas y son mi fortaleza.

.

Resumen

En búsqueda de tecnologías limpias que aporten al cuidado y mejoramiento del medio ambiente, en esta investigación se evaluó un método novedoso para sintetizar carbón activado en el cual se utilizó gases provenientes directamente de una combustión (los que generalmente son convertidos en desechos y dispuestos en la atmosfera) para ser usados como gases activantes de un carbón mineral colombiano, convirtiendo así estos gases en materia prima y además logrando reducir algunos de sus componentes como el CO_2durante el proceso de activación del carbón. El carbón activado con gases de combustión se caracterizó por adsorción de argón a 87K; los parámetros de caracterización como el área superficial, distribución de tamaño de poro y volumen total de poro y microporos obtenidos fueron comparados con un carbón activado usando CO_2 puro, alcanzando áreas superficiales y volumen total de poro del orden de 804 m^2/g y 0.38 cc/g respectivamente para el primer carbón activado y 1252 m^2/g y 0.43 cc/g para el segundo. Ambos carbones activados fueron evaluados en la aplicación de almacenamiento de gas natural vehicular (metano) por adsorción a presiones moderadamente bajas de hasta 3.5 Bar y temperatura ambiente (298 K), arrojando capacidades de almacenamiento de metano con magnitudes de hasta 97 cc/g. Finalmente los resultados experimentales de adsorción de metano se correlacionaron con tres modelos teóricos: Langmuir, Langmuir - Freundlich y Toth; obteniendo la mejor aproximación a partir del modelo Toth con un volumen de la fase adsorbida de hasta 0.42 cc/g.

Palabras clave: Carbón activado, Gases de combustión, Dióxido de carbono, Adsorción, Gas Natural Vehicular, Metano.

Abstract

In looking for clean technologies which contribute to look after and improve environment, this research assessed a new method to synthesize activated carbon using flue gases from a combustion process (generally flue gases are wasted and exposed to atmosphere) like activating agent of a Colombian mineral coal. In this way, flue gases were used like feedstock in a new process and it was possible to reduce combustion gas components such as CO2 during coal activation process. The activated carbon with flue gases was characterized with argon adsorption to 87K. Characterization parameters such as specific surface area, pore size distribution, total pore volume and, micropore volume were compared with an activated carbon prepared with CO2 pure. The first one got surface area and total pore volume of 804 m2/g and 0.38 cc/g respectively and the second one got 1252 m2/g and 0.43 cc/g. Both activated carbons were evaluated in the application of vehicular natural gas storage (methane) by adsorptions at pressures up to 3.5 Bar and room temperature (298 K). These showed ability to storage methane with magnitudes up to 97 cc/g. Finally, experimental results of methane adsorption were correlated with three models: Langmuir, Langmuir-Freundlich and Toth. The last one model showed better approximation with adsorbed phase volume up to 0.42 cc/g.

Keywords: Activated carbon, Flue gases, Dioxide carbon, Adsorption, Vehicular natural gas, Methane.

Contenido

Resumen……IX

Lista de figuras……XI

Lista de tablas…… XI

Introducción……1

1. Revisión bibliográfica sobre el carbón activado y la aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano). 5
1.1 Antecedentes históricos 5
1.2 Propiedades del carbón activado 7
1.3 Estructura del carbón activado 9
1.4 Precursor del carbón activado 13
1.5 Preparación del carbón activado 14
1.6 Aplicaciones del carbón activado 21
1.6.1 Aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular 21
1.6.2 Otras aplicaciones 22

2. Preparación de carbón activado con gases de combustión. 27
2.1 Síntesis de Carbón Activado con Gases de Combustión 27
2.1.1 Materiales y equipos 30
2.1.2 Procedimiento de síntesis de carbón activado con gases de combustión 33
2.2 Caracterización de Productos 34
2.2.1 Caracterización de gases 34
2.2.2 Caracterización de materiales porosos 35
2.2.3 Equipo y condiciones de operación 44
2.3 Resultados y Análisis de la Caracterización de Productos 47
2.3.1 Caracterización de gases de combustión y gases producto de la activación . 47
2.3.2 Resultados experimentales para la caracterización de carbón activado 52
2.4 CONCLUSIONES PARCIALES 62

3. Preparación de carbón activado con co_2 puro. 65
3.1 Síntesis de carbón activado con co_2 puro 65
3.1.1 Materiales y equipos 68
3.1.2 Procedimiento de síntesis de carbón activado con CO_2 puro 70
3.2 Resultados y análisis de la caracterización de carbón activado con CO_2 70
3.2.1 Resultados experimentales para la caracterización de CO_2 70

3.2.2 Resultados experimentales en la comparación entre CA con CO_2 y gases de combustión 76
3.3 CONCLUSIONES PARCIALES 82

4. Almacenamiento de metano en carbón activado. 85
4.1 Caracterización de carbón activado con metano a altas presiones 86
4.2 Desarrollo experimental 88
4.2.1 Equipo 90
4.2.2 Condiciones de operación 92
4.3 Resultados experimentales y análisis de la adsorción de metano en carbón activado 92
4.3.1 Isotermas de adsorción – desorción de Metano en carbón activado con gases de combustión a condición STP 93
4.3.2 Isotermas de adsorción - desorción de metano en carbón activado con CO_2 puro a condición STP 95
4.4 Correlación resultados experimentales de adsorción de metano con modelos teóricos 97
4.4.1 Resultados de la correlación en carbón activado con gases de combustión .. 99
4.4.2 Resultados de la correlación en carbón activado con CO_2 102
4.5 CONCLUSIONES PARCIALES 107

5. Conclusiones Generales y trabajos futuros 111

Anexo A: Capítulo 2 y 3 113

Anexo B: Capítulo 4 123

Bibliografía 135

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: *Granulo de carbón activado Tomado de Marsh [11].* 8
Figura 1-2: *Estructura de los materiales de carbono.* 9
Figura 1-3*:* *a. Carbono No-grafítico grafitizable sometido a tratamiento térmico (Coque). Tomado de Marsh[11] b. Etapas del proceso de carbonización del Coque Tomado de Adsorption by carbons[13].* 10
Figura 1-4: *Carbono No-grafítico No grafitizable (NGNG) a. estructura del Carbono NGNG (char), b. Estructura del Carbono NGNG en 3D. Tomado de Patrick [8].* 11
Figura 1-5: *a. Esquema de un carbón grafitizable a la izquierda y un carbón no grafitizable a la derecha. Tomado de Tomado de Adsorptionbycarbóns[13] b. Estructuras comparadas del grafito y un carbón no grafitizable.* 12
Figura 1-6: *Representación esquemática de la estructura de un carbón activado (Marsh) [11].* 13

Figura 2-1: *Diseño de experimento para activación de carbón con pirólisis.* 28
Figura 2-2: *Diseño de experimento para activación de carbón sin pirólisis.* 29
Figura 2-3: *Sistema para producción de gases de combustión.* 31
Figura 2-4: *Sistema de limpieza de gases de combustión y activación.* 32
Figura 2-5: *Sistema de Mezclado de gases.* 32
Figura 2-6: *Horno de lecho fijo horizontal.* 33
Figura 2-7*:* *Métodos de caracterización de materiales porosos de acuerdo al tamaño de poro. Tomado de [63].* 36
Figura 2-8: *Descripción términos de adsorción Tomado de [63].* 37
Figura 2-9: *Proceso de llenado de los poros tomado de [8].* 38
Figura 2-10: *Curvas para representar datos de equilibrio de adsorción tomado de [65].* 39
Figura 2-11: *Clases de isotermas de adsorción tomado de [66].* 40
Figura 2-12: *Equipo ASAP 2020.* 45
Figura 2-13: *a. Cromatógrafo Perkin Elmer b.Horibas portable izquierda, Horibas PIR-2000 derecha.* 46
Figura 2-14: *Composiciones de gases de combustión en diferentes análisis por Hóribas.* 48
Figura 2-15: *Composiciones de gases de combustión por cromatografía para prueba de activación AC3SG9.* 49
Figura 2-16: *Composiciones de gases de activación de AC3SG9.* 50
Figura 2-17: *Composiciones de gases de activación de AC3PG9.* 51
Figura 2-18: *Consumo y generación de CO2-CO durante la activación para la prueba AC3SG9.* 52
Figura 2-19: *Indice de Yodo para carbones activados con gases de combustion sin pirólisis previa AC4-10SG9-10.* 53

Figura 2-20: *Indice de Yodo para carbones activados con gases de combustion con pirólisis previa AC4-10PG9-10.* 54
Figura 2-21: *Indice de Yodo para carbones activados con gases de combustion con y sin pirólisis previa AC4-10PG9 y AC4-10SG9.* 55
Figura 2-22: *Isoterma de adsorción-desorción para AC6-8SG (sin pirólisis).* 56
Figura 2-23: *Isoterma de adsorción-desorción para AC6-8PG (con pirólisis).* 57
Figura 2-24: *Distribución de tamaño de poro para AC6-8SG (sin pirólisis a 900°C).* 58
Figura 2-25: *Distribución de tamaño de poro para AC6-8PG (con pirólisis 900°C).* 59
Figura 2-26: *Configuración para un carbón activado con y sin previa pirólisis.* 60

Figura 3-1: *Diseño de experimento para activación de carbón sin pirólisis.* 66
Figura 3-2: *Diseño de experimento para activación de carbón con pirólisis.* 67
Figura 3-3: *Horno de lecho fijo horizontal. Tomado de cole-parmer.* 69
Figura 3-4: *Indice de Yodo para carbones activados con CO_2 sin pirólisis previa AC4-10SC9-10.* 71
Figura 3-5: *Indice de Yodo para carbones activados con CO_2 con pirólisis previa AC4-10PC9-10.* 72
Figura 3-6: *Indice de Yodo para carbones activados con CO_2 con y sin pirólisis previa AC4-10PC9 y AC4-10SC9.* 73
Figura 3-7: *Isoterma de adsorción para los CA a 900°C con y sin pirólisis previa con CO_2.* 74
Figura 3-8: *Distribución de tamaño de poro para los CA a 900°C con y sin pirólisis previa con CO_2.* 75
Figura 3-9: *Isoterma de adsorción para los CA a 900°C sin pirólisis previa con CO_2 y gases de combustión.* 77
Figura 3-10: *Distribución de tamaño de poro para los CA a 900°C sin pirólisis previa con gases de combustión y CO_2.* 78
Figura 3-11: *Isoterma de adsorción para los CA a 900°C con pirólisis previa con CO_2 y gases de combustión.* 79
Figura 3-12: *Distribución de tamaño de poro para los CA a 900°C con pirólisis previa con gases de combustión y CO_2.* 80
Figura 3-13: *Volumen de microporos y mesoporos de CA con CO_2 y Gases de combustión.* 83
Figura 3-14: *Área superficial de CA con CO_2 y gases de combustión.* 84

Figura 4-1: *Sistema de alta presión.* 90
Figura 4-2: *Esquema sistema alta presión.* 91
Figura 4-3: *Panel frontal sistema de alta presión.* 91
Figura 4-4: *Adsorción- desorción de metano para CA con gases de combustión sin pirólisis previa.* 94
Figura 4-5: *Adsorción- desorción de metano para CA con gases de combustión con pirólisis previa.* 95
Figura 4-6: *Adsorción- desorción de metano para CA con CO_2 puro sin pirólisis previa.* 96
Figura 4-7: *Adsorción- desorción de metano para CA con CO_2 puro con pirólisis previa.* 97
Figura 4-8: *Adsorción de metano en CA con gases de combustión sin pirólisis previa.* 100
Figura 4-9: *Adsorción de metano en CA con gases de combustión con pirólisis previa.* 101
Figura 4-10: *Adsorción de metano en CA con CO_2 sin pirólisis previa.* 103
Figura 4-11: *Adsorción de metano en CA con CO_2 sin pirólisis previa.* 104
Figura 4-12: *Adsorción de metano a 27 Bar en CA a 900°C con gases de combustión y CO_2 puro.* 108

Figura A-1: *Variación composición gases de combustión con la cantidad de oxígeno.* 116

Figura A-2: *Variación composición gases de combustión con la temperatura de productos.....116*
Figura A-3: *Composiciones de gases de activación AC3SG10. .....117*
Figura A-4: *Composiciones de gases de activación AC3PG10. .....117*
Figura A-5: *Linealizacion de BET para CA sin pirólisis a 900°C. 118*
Figura A-6: *Linealizacion de DR para CA sin pirólisis a 900°C.....118*
Figura A-7: *Linealizacion de BET para CA con pirólisis a 900°C. 119*
Figura A-8: *Linealizacion de DR para CA con pirólisis a 900°C. 119*
Figura A-9: *Linealización de BET para los CA con y sin pirólisis previa con CO_2. .....121*
Figura A-10: *Linealizacion de DR para los CA con y sin pirólisis previa con CO_2.....121*

Figura B-1: *Diagrama de expansión del gas del reservorio (V_R) a la cámara de la muestra Vc (izquierda), Partícula de carbón (derecha).....126*
Figura B-2: *Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con gases de combustión sin pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C. 133*
Figura B-3: *Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con gases de combustión con pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C.....134*
Figura B-4: *Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con CO2 puro sin pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C.....134*
Figura B-5: *Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con CO2 puro con pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C. 135*

Lista de tablas

Pág.

Tabla 2-1: *Nomenclatura del diseño de experimento sin pirólisis.....29*
Tabla 2-2: *Nomenclatura del diseño de experimento con pirólisis. 30*
Tabla 2-3: *Análisis próximo carbón mineral.....30*
Tabla 2-4: *Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K. 61*

Tabla 3-1: *Nomenclatura del diseño de experimento sin pirólisis.....68*
Tabla 3-2: *Nomenclatura del diseño de experimento con pirólisis. 68*
Tabla 3-3: *Análisis próximo carbón mineral.....69*
Tabla 3-4: *Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con CO_2.....76*
Tabla 3-5: *Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con gases de combustión y CO_2.....81*
Tabla 3-6: *Parámetros de Caracterización para CA en la literatura. 82*

Tabla 4-1: *Condiciones de síntesis para aquellos carbones activados con gases de combustión a 900°C. .89*
Tabla 4-2: *Condiciones de síntesis para aquellos carbones activados con CO_2 puro a 900°C. 89*
Tabla 4-3: *Parámetros optimizados para carbón activado con gases de combustión.....102*
Tabla 4-4: *Parámetros optimizados para carbón activado con CO_2 puro.....105*
Tabla 4-5: *Ajuste de datos experimentales con el modelo de Toth en la literatura.....106*
Tabla 4-6: *Capacidad de almacenamiento máxima de metano a 27 Bar en CA en la literatura 107*

Tabla A-1: *Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K 120*
Tabla A-2: *Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con CO_2.....122*
Tabla A-3: *Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con gases de combustión y CO2.....123*

Introducción

El aumento de la proporción de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, tales como el dióxido de carbono, han generado problemas de cambio climático evidenciado por el aumento notorio de la temperatura promedio de la superficie del planeta. Por tanto, actualmente numerosas investigaciones a nivel mundial apuntan a mejorar o crear nuevas tecnologías para atrapar CO_2 y mitigar su efecto.

Para reducir las emisiones de dióxido de carbono en la atmósfera se usan diferentes tecnologías como: captura, almacenamiento y aprovechamiento del CO_2 como materia prima en procesos industriales, conocida como tecnología de postcombustión; y también en la intervención o modificación de procesos de combustión como la gasificación de combustibles sólidos, en la cual los combustibles se transforman mediante procesos físicos y químicos en un combustible gaseoso; o la oxicombustión en la que se remueve nitrógeno antes de la combustión utilizando turbinas en el proceso [1].

Con las tecnologías de postcombustión el CO_2 se pude atrapar y mitigar en formaciones geológicas, océanos o mediante adsorción en materiales altamente porosos; para aplicaciones industriales se ha documentado el uso de CO_2 en la producción de: químicos cómo urea, sistemas de refrigeración, productos inertes para el empaquetamiento de alimentos, bebidas, extinguidores de fuego, tratamientos de aguas, carbonato para la industria del papel y otras aplicaciones [2, 3].

El uso de combustibles fósiles se ha sostenido a lo largo de muchos años en el mundo entero. Colombia se ha destacado en el continente americano por sus recursos mineros, principalmente en la producción de carbón mineral en Satanderas, Guajira y Antioquia. Este producto se utiliza especialmente como combustible en muchos procesos industriales, aportando al aumento de emisiones de CO_2 en el ambiente. Sin embargo su uso en la obtención de otros productos de mayor valor agregado como el carbón activado

es limitado. El carbón activado es un material poroso con alta área superficial interna con propiedades adsorbentes de líquidos y gases. Éste material presenta un gran número de aplicaciones industriales como lo son la limpieza de efluentes líquidos y gaseosos, soportes catalíticos, súper capacitores, almacenamiento de gases, entre otros, por lo que tiene un alto consumo industrial.

Una posible aplicación del carbón activado es el almacenamiento de gas natural vehicular (90% metano) debido a que posee grandes áreas superficiales y alta densidad de bulto comparado con otros materiales porosos [4]. En los últimos años se ha presentado un aumento en el mercado de vehículos equipados con combustible de gas natural tanto por la reducción en costos comparados con los combustibles convencionales para la industria automotriz como por la reducción de gases de efecto invernadero. Estos vehículos requieren cilindros de gran tamaño y altas presiones (de hasta 25 MPa [5] que los convierte en componentes voluminosos y peligrosos. Una solución a este problema es utilizar una tecnología que reduzca las presiones de compresión hasta alrededor de 2-4 MPa [5] como lo es el almacenamiento de gas natural mediante adsorción. con esta tecnología la adsorción se realiza a presiones de alrededor de 3-4 MPa y temperatura ambiente [6].

En esta investigación se propone una alternativa a la tecnología de postcombustión para atrapar y mitigar principalmente el CO_2 proveniente de una combustión usando estos gases desecho y convertirlos en materia prima como gas activante en la producción de carbón activado. El carbón activado con el nuevo proceso de síntesis utilizando gases de combustión reales se compara con un carbón activado usando CO_2puro mediante parámetros de caracterización, particularmente el área superficial, la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro total y microporo. Los carbones activados por ambos procesos de síntesis: gases de combustión y CO_2 puro, se usan en la aplicación de almacenamiento de gas natural vehicular.

Este proceso de utilizar los gases de la combustión para producir carbón activado a partir de carbón mineral bituminoso, que según nuestro mejor conocimiento nunca se ha propuesto, contribuiría no solo a la reducción de gases como CO_2, NO_X y SO_2 en el medio ambiente sino que además se podría generar un producto a partir del carbón mineral colombiano con mayor valor agregado y de mayor impacto en la economía del

país. Por otra parte la tecnología de adsorción de gas natural vehicular en materiales porosos, contribuiría a la disminución tanto del tamaño como la presión del sistema de almacenamiento del gas, siendo posible su aplicación industrial principalmente en el sector automotriz.

Este trabajo de investigación se expone en cinco capítulos: el primer capítulo aborda la revisión bibliográfica acerca del carbón activado y sus aplicaciones; el segundo y tercer capítulo se enfocan en la presentación de resultados experimentales de la activación de carbón con gases de combustión y CO_2 puro, respectivamente. El cuarto capítulo cubre la aplicación específica de almacenamiento de metano evaluando resultados experimentales con modelos teóricos. Y finalmente el capítulo cinco presenta conclusiones y trabajos futuros de la investigación.

1. Revisión bibliográfica sobre el carbón activado y la aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano).

Los carbones activados son materiales conocidos y estudiados desde la antigüedad, sin embargo su estudio no ha perdido vigencia, dado al hecho que las características de su estructura los hace materiales cuyas propiedades pueden ser transformadas y que se comprueben y vislumbren por ello un amplio espectro de aplicaciones en procesos que incluyen la fase líquida y/o gaseosa. A nivel práctico, un carbón activo o activado se define como aquel material que se prepara artificialmente mediante procesos específicos para dotarlo de una determinada estructura porosa con elevada capacidad adsorbente

1.1 Antecedentes históricos

El carbón activado (CA) se ha usado desde miles de años atrás. Los antiguos egipcios en el año 2000 antes de Cristo usaban la leña con fines medicinales para purificar el agua. Durante el siglo XVIII se continuó el desarrollo del CA explorando diversos materiales y métodos de obtención. Scheele [7] realizó las primeras mediciones de volúmenes de diferentes gases que fueron adsorbidos en diversos carbones porosos derivados de variados recursos, posterior a esto se reconoció la capacidad de estos materiales para atrapar olores provenientes de enfermos con ulceras; así mismo el CA se empleó por primera vez en la industria azucarera, intentando decolorar las soluciones de azúcar.

Durante el siglo XIX en Francia se construyó la primera refinería de azúcar a gran escala empleando CA para la decoloración de los jarabes, explorando materiales provenientes de huesos de animales, papel, cascara de coco y maderas; reconociendo a este último

como mejor precursor para tratamientos en líquido. Se demostró además que las propiedades de los carbones para decolorar no solo dependían del tipo de recurso empleado si no también el tratamiento térmico al cual era sometido el material y el tamaño de partícula del mismo. De este modo se identificó la importancia de los tiempos y temperaturas alcanzadas, descubriendo que para aquellos materiales sometidos a altas temperaturas y altos tiempos de carbonización sus capacidades adsortivas eran reducidas, identificando también la importancia de la porosidad del material. Se implementaron además los primeros tratamientos químicos con ácido clorhídrico para la obtención del CA y se reconoció las propiedades del CA para ser empleado en los tratamientos para potabilización del agua [8].

Durante el siglo XX se exploraron diferentes agentes químicos para la obtención de CA por medio químico o por la combinación de métodos químicos y físicos con vapor de agua y dióxido de carbono. Los nuevos agentes químicos empleados eran cloruro de zinc y ácido fosfórico. Pero el mayor desarrollo del CA comenzó a mediados de la primera guerra mundial, donde se produjo grandes cantidades de CA granular para emplearse en las máscaras de gases. El CA fue producido a escalas industriales consiguiendo carbones adsorbentes con propiedades adecuadas para el uso de respiradores militares. Gracias a los avances hechos en la producción de carbón activado granular durante la primera guerra mundial, en la posguerra surgieron variadas aplicaciones en el uso del CA como la recuperación de líquidos de gas natural y petróleo y de vapores de solventes volátiles de procesos industriales y la extracción del benceno [8].

En los últimos 50 años las tecnologías de producción de carbón activado para procesos de adsorción en fase liquida y gaseosa han tenido grandes avances, no solo desarrollando carbones activados granulares y en polvo si no también fibras y nanotubos de carbón activado empleando diversas tecnologías como hornos de lecho fijo, hornos de lecho fluidizado, hornos rotatorios y hornos microondas. Además usando diferentes métodos de activación por medio físicos, químicos o combinación de estos, para aprovecharlos en aplicaciones que van desde la protección medioambiental hasta tecnologías emergentes como la reducción catalítica de NOx, el almacenamiento de gas natural y refrigeración solar.

1.2 Propiedades del carbón activado

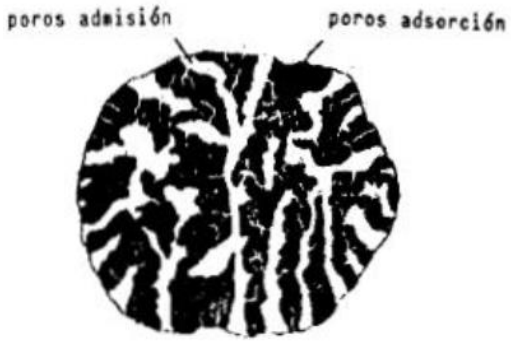
El carbón activado representa una familia de substancias carbonáceas hechas por procesos que desarrollan las propiedades adsorbentes del carbón. El carbón activado es conocido como un material altamente poroso con grandes áreas superficiales pero sus propiedades pueden variar dependiendo de su aplicación dado que las moléculas que son removidas o adsorbidas son de gran variabilidad, para las cuales el CA debe poseer características específicas [9]. Pero en general un carbón activado es empleado para llevar a cabo procesos de adsorción ya sea químicos o físicos dependiendo del tipo de fuerzas intermoleculares involucradas en la superficie del sólido y el adsorbato.

Según el tipo de moléculas de carácter líquido o gas que vayan a ser adsorbidas dentro del material poroso éste debe contener un tamaño adecuado en su volumen de micro, meso y macro poros. La porosidad en un CA está clasificada en tres grupos: el primero de ellos son microporos, en el cual se ubican aquellos poros con un tamaño menor de 2 nanómetros (nm). Estos poros contribuyen a tener altas áreas superficiales y mayor capacidad de adsorción de moléculas pequeñas como gases y solventes comunes. El segundo grupo son los mesoporos en el cual el tamaño del poro se encuentra entre 2 y 50 nanómetros. Este tipo de poros son importantes para la adsorción de moléculas más grandes o para conducir las moléculas hasta el microporo. El último grupo son los macroporos, con tamaño de poro mayor a 50nm y sirven para transportar los adsorbatos hacia el interior de los micro o mesoporos.

Cuando el adsorbato o moléculas que van a adsorberse se encuentran en estado líquido generalmente presentan mayor tamaño que las moléculas gaseosas o vapores, así que el carbón activado debe contener mayor volumen mesoporos para permitir el ingreso de las moléculas que van a hacer adsorbidas al interior del carbón con el fin de disminuir problemas difusionales o para que las moléculas puedan adsorberse en los mesoporos del carbón que es donde generalmente se produce la adsorción de moléculas líquidas. Aunque existen también moléculas líquidas de tamaño pequeño que podrían adsorberse en los microporos. En el caso de moléculas gaseosas que por lo general son de menor

tamaño el material debe contener mayor volumen microporoso dado que en el microporo es el sitio donde se lleva a cabo generalmente la adsorción de la molécula, pero cabe resaltar la necesidad de la existencia de mesoporos para que actúen como caminos y así evitar o disminuir difusión al interior del poro. El macroporo también es importante dado que es el camino primario desde la superficie hacia el interior de los mesos y micro poros [10] (Ver figura 1-1).

Figura 1-1: Granulo de carbón activado Tomado de Marsh [11].



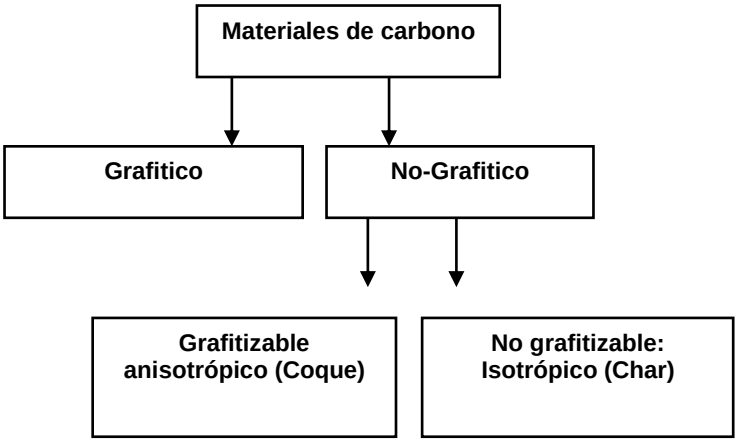
Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo se deben a su estructura porosa sino también a su naturaleza química. El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada y además grupos funcionales (principalmente de oxígeno y nitrógeno) y componentes inorgánicos debido a las cenizas, todos ellos con un efecto importante en los procesos de adsorción. Los grupos funcionales se forman durante el proceso de activación por interacción de los radicales libres de la superficie del carbono con átomos como oxígeno y nitrógeno, que pueden provenir del precursor, de la atmósfera o de los diferentes tratamientos. Estos grupos funcionales hacen que la superficie del carbón se haga químicamente reactiva y esa es la razón por la que afectan las propiedades adsorbentes, especialmente por moléculas de cierto carácter polar. Así, el carbón activado se puede considerar en principio como hidrófobo por su poca afinidad por el agua, lo cual es importante para adsorciones de gases en presencia de humedad, o de especies líquidas, pero la presencia de grupos funcionales hace que interaccione con el agua, haciendo que la superficie sea más hidrófila, por ejemplo en la oxidación del carbón se pueden formar grupos carboxilos,

hidroxilo, carbonilo, entre otros, lo cual le puede dar al carbón activado un carácter anfótero, por lo que puede ser ácido o base [12].

1.3 Estructura del carbón activado

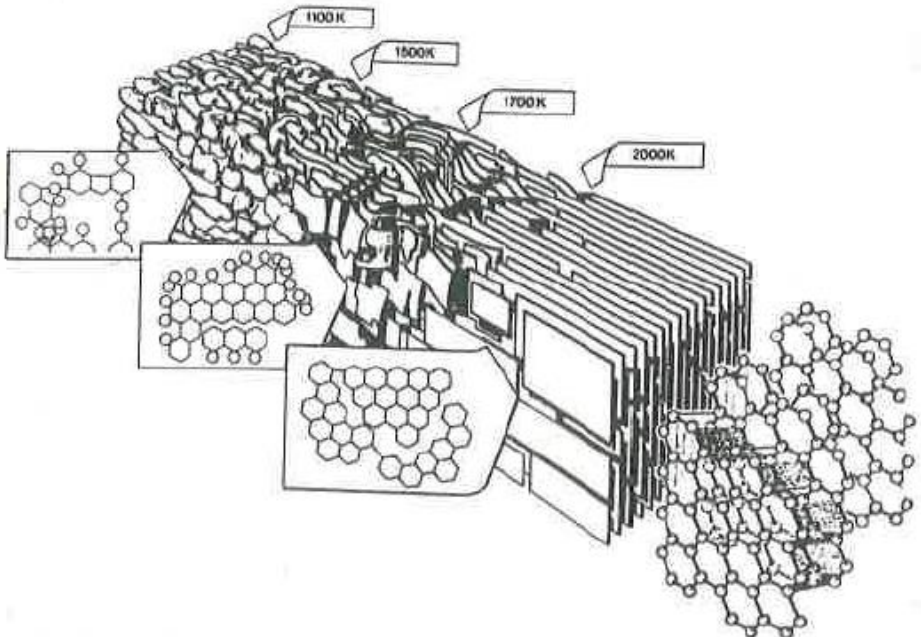
El carbón activado está constituido esencialmente por átomos de carbono, este se asemeja a la estructura del grafito, la cual es una de las formas cristalográficas en las que existe el carbono. El grafito tiene una estructura laminar, cada lamina está compuesta por átomos de carbono en un sistema de anillos con 6 miembros. La otra forma es el diamante, el cual es un cristal duro. El grafito es una extraña forma del carbono, pero la mayoría de los carbonos se encuentran en estructuras menos ordenadas y heterogéneas químicamente, como lo son los carbones minerales, el Coque que es un material con elevado contenido en carbono preparado por pirólisis de un material orgánico que ha pasado por un estado líquido o líquido-cristalino durante el proceso de carbonización y el char el cual es un producto de la carbonización de un material orgánico natural o sintético que no ha pasado por un estado fluido durante el proceso de carbonización. Estos tipos de carbono son llamados como grafiticos o no grafiticos, dependiendo del orden cristalográfico; el carbono grafitico posee simetría tridimensional, y el no grafítico, no la tiene, a su vez el carbono no grafítico se divide en dos grupos, grafitizable y no grafitizable, (ver figura 1-2).

Figura 1-2: Estructura de los materiales de carbono.

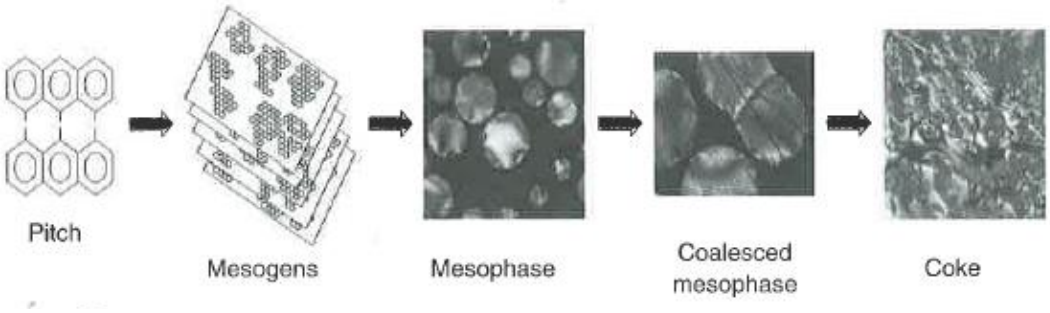


Un claro ejemplo del carbono no grafitico-grafitizable es el Coque el cual pasa por un estado de mesofase y sus laminas se van alineando al ser sometido a un tratamiento térmico a altas temperaturas (ver figura 1-3) hasta llegar a un estado final semejante a la estructura del grafito; y un ejemplo del carbono no grafitico-no grafitizable es el char formado a partir de precursores que no pasan a través de una fase líquida, como la madera, huesos, cáscaras de frutas, celulosa, poliacrilonitrilo (PAN), resinas, etc. (ver figura 1-4) [11]. Una comparación de la estructura entre carbones grafitizables y no grafitizables se presenta en la Figura 1-5.

Figura 1-3: a. Carbono No-grafítico grafitizable sometido a tratamiento térmico (Coque). Tomado de Marsh [11] b. Etapas del proceso de carbonización del Coque Tomado de Adsorption by carbons [13].



a.



b.

Sin embargo, aunque los carbones se clasifican en chars (no-grafitizables) y Coques (grafitizables), existe una amplia variedad de formas de carbón con morfologías, estructuras y aplicaciones industriales específicas, entre los que se destaca el carbón activado. Estos carbones poseen una estructura microcristalina la cual comienza a construirse durante el proceso de carbonización ydependiendo de las condiciones de preparación se parece en mayor o menor grado a la del grafito y recibe el nombre general de estructura “turbostrática”. Estos microcristales elementales son un conjunto irregular de capas de carbono en el cual se constituye la porosidad entre los espacios. En esta estructura los planos hexagonales no están bien orientados sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada. El desorden en la estructura es causado por la presencia de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno e hidrogeno y sitios vacantes dentro de la configuración molecular que provienen del material precursor o el agente activante. Sus laminas moleculares se apilan en un espacio tridimensional formando así sólidos porosos [11]. De hecho se produce el plegamiento de láminas hexagonales dejando huecos de diferente tamaño (generalmente menores de 2 nm) cuando hay creación de poros. La estructura del carbón activado de acuerdo Marsh se puede observar en la figura 1-6.

Figura 1-4: Carbono No-grafítico No grafitizable (NGNG) a. estructura del Carbono NGNG (char), b. Estructura del Carbono NGNG en 3D. Tomado de Patrick [8].

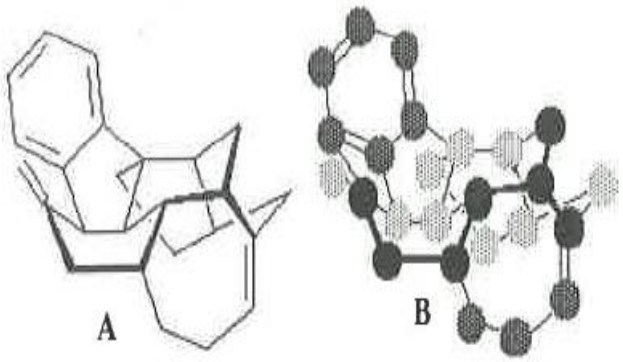
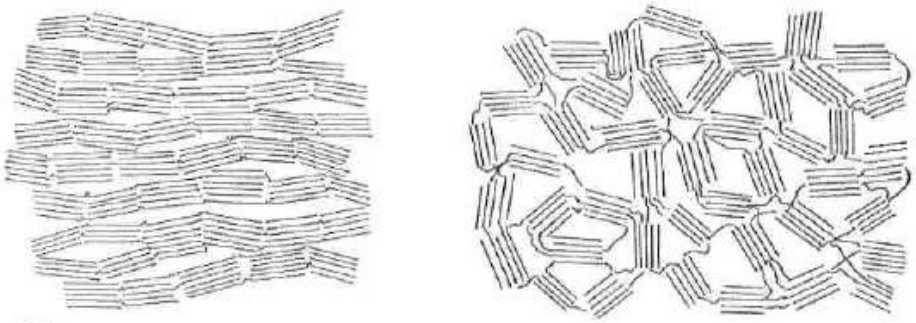
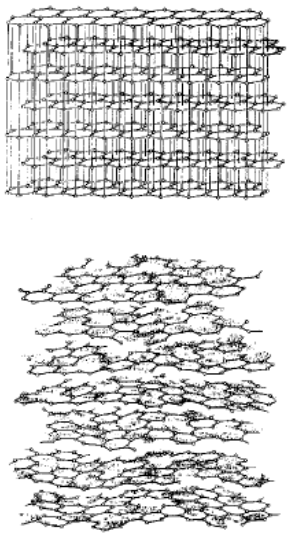


Figura 1-5: a. Esquema de un carbón grafitizable a la izquierda y un carbón no grafitizable a la derecha. Tomado de Adsorption by carbóns [13] b. Estructuras comparadas del grafito y un carbón no grafitizable.



a.



b.

La estructura de los poros está generalmente determinada por la naturaleza de la materia prima y la historia de su carbonización. El proceso de activación siempre remueve el carbón desorganizado, exponiendo así los cristalitos al agente activante lo que conduce a la generación de estructuraras microporosas. De acuerdo a Dubinin and Zavenan [14] un carbón activado con estructura microporosa es producido cuando el grado de burn-off es menos del 50% obteniéndose hasta este punto la máxima área superficial y microporosa.

Cuando el grado de burn-off es mayor que 75%la estructura es mesoporosa, o con una mezcla de micro y macro en el rango entre 50-75%. Al sobrepasar el burn-off de 50% el área superficial comienza a disminuir debido a que se produce el consumo del poro [15], [16].

Figura 1-6: Representación esquemática de la estructura de un carbón activado, tomado de Marsh [11].

1.4 Precursor del carbón activado

Los carbones activados son producidos de una variedad de recursos materiales carbónaceos como carbón mineral y vegetal, desechos del caucho, aserrín, madera, cáscara de coco, arroz o almendras, celulosa, huesos de animal, frutas, cereales, residuos de destilería, pescado, piedras, algas marinas, entre otras. El carbón mineral específicamente es un material adecuado para la producción de CA en aplicaciones de gases o vapores dado que tiene propiedades de alta dureza, mayor densidad de bulto que otros materiales y resistencia a la abrasión [10]. Se sabe que materiales con alta área superficial y volumen microporoso pueden ser producidos a partir de la antracita, pero se necesita severas condiciones de activación debido a la estructura grafítica-inerte de esta. Contrario con el lignito este es mucho más reactivo que la antracita, pero el área superficial y el volumen de microporos en el CA producido son relativamente bajos, esto es debido a que la estructura del lignito posee menos aromáticos y es menos compacto

por su bajo grado de carbonificación (este es un precursor adecuado para aplicaciones en fase liquida).

El carbón bituminoso es una de las materias primas más populares para generar CA debido a su alto contenido de carbono, dureza y baja humedad, pero algunos de ellos (algunos carbones de este rango pasan por una fase cristal líquida convirtiéndose en coque) presentan termoplasticidad, es decir que bajo tratamiento térmico estos carbones funden y llegan a ser fluidos, así los carbones que son sometidos a tratamientos térmicos de este rango pueden realinear sus laminillas molecular y eliminar la microporosidad del carbón original, es decir colapsa el poro en el carbón. Por esto es recomendado para este tipo de carbones un pre-tratamiento con oxígeno para que sean termoestables antes del tratamiento térmico [17], debido a que los grupos funcionales de oxígeno, tales como carbonilo, carboxilo e hidroxilo aparecen para formar lazos con los grupos aromáticos [18].

En los últimos años América Latina ha incrementado su producción de carbón, destacándose Colombia con su producción por encima de Brasil, México y Chile, reconociéndose las zonas de la Guajira, Cesar y el interior del País con mayores producciones a nivel Nacional. En el 2003 Colombia produjo 49 millones de toneladas exportando más del 91% de la producción y durante el 2008 se produjo casi 73.5 millones de toneladas exportando 68 millones de toneladas lo cual representa más del 92% de la producción [19]. Más del 90% del carbón que no es exportado se emplea para generación de energía térmica, negando la posibilidad de explorar otros materiales de mayor valor agregado como lo es el carbón activado. De este modo se reconoce que Colombia cuenta con suficientes recursos de carbón mineral para de implementar una tecnología en el país para producir carbón activado con costos y calidad competitiva frente a un producto importado.

1.5 Preparación del carbón activado

Actualmente se evalúan diferentes tecnologías para obtener carbones activados como son el uso de hornos rotatorios, microondas, hornos de lecho fijo o fluidizado. Aguirre et

al. [20] estudiaron la simulación, diseño y operación de una planta de producción de carbón activado en lecho fluidizado. En este proyecto se buscó eliminar el uso de energía eléctrica como fuente de calor y reemplazarla por la combustión parcial de la materia prima de carbón mineral. Los resultados indicaron que es factible utilizar este tipo de sistema para producir carbones activados con características comerciales, esto es, índices de yodo por encima de 500 mg I_2/g carbón. Sin embargo en los reactores de lecho fluidizado los niveles de atrición puede ser altos, lo que significa que el rendimiento del producto granular es reducido, tiene alto consumo de vapor y tiempos de residencia del sólido indeseable. Esta tecnología también presenta desventajas frente a otras tecnologías al realizar un escalado al nivel industrial ya que sus condiciones de operación pueden variar drásticamente siendo más difícil el control del proceso.

El uso de hornos como el horizontal, vertical o rotatorio muestra numerosas ventajas en la activación, tales como: un calentamiento directo, una operación continua por la escala del proceso, altos flujos de materia prima y además el uso de gas combustible como fuente de energía sin problemas de seguridad (alto riesgo de explosión) como lo presentan otras tecnologías; adicionalmente, una vez el horno alcanza condiciones de estado estacionario, el suministro de gas combustible puede ser reducido ya que la combustión de los volátiles y/o productos gaseosos pueden proporcionar el calor lo cual da la posibilidad de producción de carbón activado a costos competitivos en el mercado.

Para obtener carbones activados con características especiales en área superficial, microporosidad y rendimiento es de gran importancia no solo la tecnología empleada si no también los métodos de activación y condiciones de operación. Los métodos empleados para la activación del carbón son comúnmente conocidos como activación por medio físico, activación por medio químico o una combinación de los anteriores. Generalmente los métodos físicos y químicos son usados para preparar carbones activados con gran área superficial y aumento en la porosidad. Para preparar carbones activado por método físico hay dos etapas principales. La primera etapa recibe el nombre de pirólisis o carbonización. En esta etapa se somete un material precursor carbonáceo a una temperatura aproximada de 700-800°C en ausencia de oxígeno en una atmósfera inerte (nitrógeno o helio usualmente). Mediante el proceso de carbonización se consigue obtener un carbón de baja superficie específica [21], en este proceso se busca eliminar elementos como oxígeno e hidrógeno (perdida de volátiles) por descomposición del

material de partida. El resultado de ello es un material formado por uniones de microcristales grafíticos elementales [22], usualmente taponados por alquitranes y residuos de carbonización, es decir un esqueleto carbonoso con una estructura rudimentaria, lo que disminuye notablemente la capacidad adsorbente. Si se desea mejorar la capacidad adsorbente de este carbón habrá que acudir a algún método que permita eliminar los alquitranes mediante algún agente oxidante, proceso conocido como activación o gasificación parcial que es la segunda etapa de activación por medio físico. Durante la gasificación el carbonizado se expone a una atmósfera oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono, oxígeno, aire o una combinación de estos) a temperaturas entre 700 y 1000°C que elimina los átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y la superficie específica [23]; lo que lleva consigo que la superficie interna (debida a las paredes de los poros) sea muy elevada en comparación con la superficie externa o geométrica.

En general el método de activación física es una degradación controlada, es decir una gasificación de materiales pirolizados, por medio de reacciones endotérmicas no catalíticas C-H_2O y C-CO_2. La reacción global endotérmica del CO_2 con el carbono del material precursor se observa en la reacción 1.1 [24]:

$$C + CO2 \leftrightarrow 2CO;\ \Delta H = 170\ KJ/mol\ (a\ 727°C) \qquad \textbf{(1.1)}$$

con un mecanismo de reacción posible como el presentado por Walker [25], donde [] representa el estado quimiadsorbido del oxígeno, siendo C un centro activo del carbón y C[O] un complejo superficial de oxígeno. Como se puede ver en el modelo el paso determinante del proceso de activación es el paso de C(O) a CO. La reacción se inhibiría por la presencia de CO, el cual destruirá complejos superficiales (reacción 1.2) [26]:

$$\mathrm{C + CO_2 \rightarrow C[O] + CO,\ \ C[O]\ \rightarrow CO} \qquad \textbf{(1.2)}$$
$$\mathrm{C + CO \leftrightarrow\ \ C[CO]}$$

En la cual los datos experimentales son ajustados a la siguiente ecuación de velocidad 1.3:

$$r = \frac{k_1\, y_{CO_2} P}{1 + k_2\, y_{CO} P + k_3\, y_{CO_2} P} \qquad \textbf{(1.3)}$$

De este modo, con el método físico inicialmente se quema todo el material desorganizado, seguido por la abertura de poros que inicialmente estaban cerrados o bloqueados [27]. Al final de la etapa de activación resulta un nuevo material con una superficie elevada debido a la presencia de una porosidad muy desarrollada sin productos volátiles y reduciendo los átomos de carbono. La activación física a su vez genera menor impacto ambiental que el proceso de activación química.

En el proceso de activación química la carbonización y la activación son llevadas a cabo por medio de una descomposición térmica en un horno, impregnando el material precursor con agentes químicos como H_3PO_4, $ZnCl_2$, K_2CO_3, NaOH o KOH y el material impregnado es luego sometido a carbonización en atmósfera inerte de nitrógeno o helio. Estos químicos evitan la formación de alquitranes. La activación química ofrece algunas ventajas como por ejemplo la activación en una única etapa, bajas temperaturas y cortos tiempos de activación con mayor rendimiento y mejor estructura porosa predominando un desarrollo de microporosidad que la activación por medio físico. Sin embargo este proceso requiere tratamiento de efluentes por el uso de los agentes químicos contaminantes, por esta razón comúnmente se realizan combinaciones en el proceso de activación por medio físico y químico [28].

Con la selección de un adecuado proceso de activación se obtendrá un carbón activo con las propiedades adecuadas para su aplicación. Por ejemplo, cuando es necesario eliminarle las cenizas se suele lavar el carbón con ácidos como el clorhídrico y después realizar un lavado con agua. Como se mencionó anteriormente la capacidad de adsorción del carbón activado también depende de su naturaleza química, si es necesario modificar los grupos superficiales de oxígeno se debe hacer un tratamiento de oxidación con aire, ácido nítrico o peróxido de hidrógeno y para la remoción de los grupos superficiales de oxígeno se emplea hidrógeno o helio a altas temperaturas. También las impregnaciones

del carbón dependen del uso final de este, por ejemplo si se va a utilizar para protección contra gases tóxicos (cianuro de hidrógeno, cloruro de cianógeno, etc.) estos se impregnan con sales de cromo y cobre, para el uso en reactores nucleares para la retención de compuestos de yodo radioactivo se impregna el carbón con ioduro potásico o con aminas, para la purificación del agua potable frecuentemente se impregna con plata, para la eliminación de olores el carbón activado se impregna con hidróxido sódico o potásico [6] y así dependiendo de sus usos.

Builes et al. [29] realizó estudios sobre la selección de un método para producir carbón activado con diferentes especies forestales en hornos verticales. Los métodos usados fueron activación química, activación física con CO_2, activación física con vapor de agua y la combinación de los métodos anteriores. Los resultados arrojaron buenos índices comerciales para estos métodos de activación químico-física. Este resultado indica la posibilidad de emplear una mezcla con vapor de agua en el proceso de activación de carbón dado que la molécula de agua es más pequeña que la molécula de CO_2 y por lo tanto se difunde más rápidamente a través de la estructura porosa del precursor, teniendo mayor acceso a los microporos y la velocidad de reacción se hace más rápida que con el CO_2 [30]. Aunque cabe resaltar que la molécula de agua mejora la velocidad de reacción reduciendo el tiempo de activación del carbón, esta también destruye los microporos la cual es la estructura fundamental para el almacenamiento de gas natural debido a que el metano es adsorbido en el microporo del carbón y el meso y macroporo solo estarían actuando como caminos hacia el interior del sólido. De este modo para obtener carbones activados microporosos es recomendado realizar el procesos de activación empleando como gas activante CO_2 y no la combinación entre CO_2 y agua [16].

Sun [31] preparó carbones activados a partir de carbón bituminoso de Illinois (EE.UU.). Los carbones se someten a tres etapas de preparación: primero una pre-oxidación del carbón con aire entre 150-250°C, luego fueron pirolizados en una atmósfera inerte de nitrógeno a 500-730°C y finalmente una activación con vapor de agua. El proceso confirmó que el pretratamiento de oxidación en el carbón bituminoso preserva la microestructura del carbón y permite obtener carbones con mayor área superficial. J. Parra [32] confirma los resultados obtenidos por Sun, demostrando con isotermas de

adsorción que los CA que no fueron sometidos a una preoxidación presentaban baja porosidad comparado con aquellos que recibieron un pretratamiento de oxidación y la porosidad incrementó con el grado de preoxidación. Cabe resaltar que el proceso de preoxidación es llevado a cabo generalmente en aquellos carbones que presentan propiedades plásticas, es decir de hinchamiento como los son el carbón de coque o semicoque. La oxidación del carbón puede eliminar las propiedades plásticas de este, inhibiendo la formación de estructuras anisotrópicas, además genera una base para la formación de una estructura porosa primaria que se puede desarrollar aún más después de la carbonización y la activación. Sin embargo la magnitud de esta estructura porosa depende del tiempo y la temperatura de oxidación [33].

En la preparación de un carbón activado se debe buscar la relación apropiada entre los poros de transporte y los de adsorción, es decir, hay que conseguir un rápido transporte del adsorbato hasta las superficie interna y al mismo tiempo obtener una superficie interna lo suficientemente desarrollada como para asegurar una capacidad adsorbente alta. En cada caso, las propiedades del CA van a depender de la materia prima, su tratamiento previo, la tecnología empleada, los métodos y las condiciones de activación. Por ejemplo, la microporosidad en los carbones activados dependen tanto del precursor como las condiciones de carbonización y activación.

Algunos autores resaltaban la independencia del proceso de carbonización en la obtención de carbones microporosos [34], pero en posteriores investigaciones se concluyó que aquellos carbones que son sometidos a un tratamiento de carbonización o pirólisis a temperaturas por debajo de 600°C el proceso de carbonización no estaría completado (lo volátiles son eliminados esencialmente entre 650-800°C) lo cual conduce a un material no-homogéneo dado a que se causaría taponamiento de los poros por el material volátil. Para mejorar el desarrollo inicial de porosidad y lograr una completa carbonización es recomendado realizar el proceso de carbonización entre 700-800°C, pero resaltando que un aumento de estas temperaturas causaría la disminución de la estructura microporosa, a medida que aumenta el tiempo de activación la microporosidad del material poroso se ve disminuida [35].

La activación del carbón se ve afectada por diferentes variables entre las cuales existen parámetros que no están únicamente relacionados con la estructura física o con los

parámetros del proceso; por el ejemplo, de acuerdo al rango del carbón su proceso de activación puede ser más o menos rápido debido a que la reactividad de un carbón decrece a medida que el rango del carbón aumenta, lo cual hace más lento el proceso de activación para aquellos carbones de mayor rango como bituminosos y antracitas [36]. Otra variable importante es la historia térmica del char dado que los materiales carbonosos que han sido sometidos a un tratamiento térmico a temperaturas muy altas presentan menor reactividad que aquellos que han sido pirolizados a temperaturas más bajas. Este efecto se presenta debido a que el tratamiento térmico ejerce una considerable influencia en la estructura física de todos los materiales. Particularmente, las altas temperaturas destruyen las dislocaciones en la estructura cristalina, que son los lugares dónde se considera se presentan los sitios activos.

Para cada char existe aparentemente una temperatura característica a la cual se pierde drásticamente la reactividad. Esto es muy importante para tener en cuenta en los experimentos en los que la pirólisis se utiliza como un proceso previo a la reacción de gasificación o activación. El decrecimiento en la velocidad de activación al aumentar la temperatura de pirólisis es atribuido al hecho de que las altas temperaturas inducen a una orientación ordenada de las estructuras aromáticas del carbón y por lo tanto se disminuye la accesibilidad de los gases reaccionantes a la estructura microporosa [1]. A su vez el contenido del material que va hacer activado es de gran importancia, ya que dependiendo de sus componentes aumenta la capacidad de activación.

Por lo anterior, antes de realizar una selección del material precursor es necesario reconocer su composición debido a que su contenido puede influir para beneficio o por lo contrario para inhibir las propiedades del material adsorbente. En el caso del carbón bituminoso con un contenido alto de cenizas podría presentar bajo volumen de micro poros y a su vez menores áreas superficiales [30]. Teng et al. [18, 37] preparó carbones activados empleando como materia prima carbón bituminoso y CO_2. En la investigación se analizó el efecto del oxígeno contenido en el carbón sobre la activación y los resultados experimentales revelaron que éste tiene gran influencia en el comportamiento durante la preparación y en las propiedades del producto. La reactividad con CO_2, el área superficial y el volumen del poro del carbón activado son todas variables funciones que incrementan con el aumento de la relación de oxígeno-carbono del carbón precursor.

1.6 Aplicaciones del carbón activado

El carbón activado es un excelente adsorbente. Las características del CA pueden variar dependiendo del método de obtención, lo cual lo convierte en un producto versátil que presenta numerosas aplicaciones a nivel industrial, que cubren desde la limpieza y purificación de corrientes líquidas y gaseosas; la remoción de colores, olores, sabores; recuperación de solventes, purificación del aire, procesos de alimentos e industrias químicas, soportes catalíticos en celdas de combustibles [5, 38], almacenamiento de gases y otros [39, 40].

1.6.1 Aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular

Como se sabe el gas natural es una alternativa de combustible a la gasolina que trae como ventajas su abundancia y mayor compatibilidad con el medio ambiente debido a que se quema más limpio que la gasolina, emite menos hidrocarburos y menos del 90% del monóxido de carbono [41]. El gas natural está compuesto en su mayoría por metano entre el 85-90%), con pequeñas concentraciones de etano, propano y butano. El gas natural está casi libre de contaminantes perjudiciales y al quemarse libera pequeñas cantidades de vapores y gases contaminantes. Sin embargo su baja densidad energética (energía/volumen) ha retrasado su aplicación como combustible para vehículos. Este solo produce el 0.1% de energía por combustión comparado con el mismo volumen de petróleo [15]. De este modo el mayor problema para usar el gas natural como combustible para vehículos es su almacenamiento con el fin de obtener alta densidad energética. Actualmente existen tres métodos por los cuales se puede mejorar la densidad energética del gas natural: la licuefacción, conocido como LNG (gas natural licuado en sus siglas en ingles), el cual tiene una densidad energética similar a la gasolina pero es costoso y peligros para usarse en vehículos; el segundo método es la compresión, conocido como CNG (gas natural comprimido, en sus siglas en ingles). En este caso el gas es comprimido a altas presiones de alrededor de 25 MPa sin llegar a la licuefacción. El CNG tiene una densidad energética adecuada para ser usado como combustible para vehículos pero los recipientes en los que se lleva a cabo la compresión son de gran tamaño y pesados, siendo inseguros para su manipulación. El último método es por adsorción, conocido como ANG (gas natural adsorbido, en sus siglas en ingles).

Este método presenta varias ventajas: es un sistema liviano, seguro y un bajo consumo energético comparado con el CNG y LNG. De este modo el ANG es considerado como un método prometedor para el almacenamiento de gas natural vehicular [42, 43]. El proceso de adsorción es llevado a cabo en materiales altamente porosos con extensas áreas superficies y alta densidad de empaquetamiento, usando presiones que alrededor de 3-4 MPa a temperatura ambiente, es decir reduciendo más del 75% de la presión requerida por el método de compresión [44].

Diversos materiales han sido evaluados para esta aplicación por adsorción, incluidas las zeolitas, fibras de carbón activado, aerogeles, xerogeles, carbón activado, monolitos de carbón, entre otros [45]. Sin duda el carbón activado es un material en el que se hace posible llevar a cabo la aplicación por adsorción ya que cuenta con extensas áreas superficiales y estructuras microporosas. En búsqueda del material ideal con características específicas desde la década de los 80 se han iniciado un gran número de investigaciones enfocándose en el desarrollo de microporosidad y alta densidad de empaquetamiento en los materiales, presiones relativamente altas en el proceso de adsorción (3-4 MPa) de metano, evaluación en la influencia de la temperatura de operación como también en la comparación de modelos teóricos con resultados experimentales [46, 47].

1.6.2 Otras aplicaciones

Las aplicaciones del carbón activado se ubican en la mayoría de los sectores económicos, tan diversos como las industrias de alimentos, farmacéuticos, químicos, petróleo, minería, agua, refrigeración y así como también en aplicaciones medicinales. Más del 70 % del CA es consumido en aplicaciones para fase liquida empleándose tanto el carbón activado granular como en polvo; y granular para aplicaciones en fase gaseosa. Como se mencionó anteriormente la capacidad de adsorción de un CA está dada principalmente por su estructura física (porosa) pero también su estructura química influencia fuertemente en la capacidad de adsorción especialmente cuando se llevan a cabo adsorciones químicas en la superficie del CA, de ahí el gran número de aplicaciones específicas que se podrían llevar a cabo con un CA [4]. Las adsorciones físicas en el carbón activado se deben al desarreglo configuracional que presentan los

grupos aromáticos, generando una modificación en la configuración de la nube de electrones en el esqueleto del carbono, el cual resulta en la creación de electrones no apareados y una valencia insaturada completando su valencia al recibir los electrones de la molécula adsorbida, en cambio las adsorciones químicas se deben a que en los bordes de los grupos aromáticos se forman grupos funcionales superficiales presentados en la forma C-H o C-O generando sitios activos en la superficie del carbón e influenciando fuerte mente en las propiedades catalíticas y reactivas del carbón activado [15].

Dentro de las aplicaciones más conocidas en fase liquida se encuentra la aplicación en procesos de alimentos. Generalmente el CA es empleado para remover olores, colores y componentes no deseados de las soluciones con el fin de mejorar la calidad del alimento. El CA es también empleado en la preparación de bebidas alcohólicas como el vino, el brandi y la cerveza removiendo las sustancias indeseadas en la bebida y además mejorando también su sabor, color y otras propiedades. Se emplea también el CA para la decoloración de aceites y grasas [48]. La industria azucarera fue una de las primeras que empleó el carbón activado en su proceso de producción, actualmente esta industria continua usándolo en su forma granular principalmente para la decoloración del jarabe de azúcar. En este proceso el tratamiento con el carbón activado es la última etapa de purificación antes de evaporar los jugos de azúcar para producir azúcar de remolacha.

El carbón activado también es utilizado para el tratamiento de aguas residuales domesticas e industriales, así como también para la potabilización del agua removiendo tanto compuestos orgánicos como inorgánicos [49, 50]. Generalmente se usa carbón activado granular (0.6-4 mm) dado a que el CA en polvo es difícil de manipular en un lecho y además causa altas caídas de presión en el lecho [51]. La capacidad de remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos del CA depende del área superficial, el volumen del poro y la distribución del tamaño del poro aunque también están fuertemente influenciados por la superficie química. Otras de las aplicaciones en las que cobra importancia es en la industria química y farmacéutica, empleándose para la decoloración y aclaración de componentes orgánicos; el proceso es llevado a cabo con carbones activados en polvo a temperatura ambiente. Diversos factores como el PH de la solución, naturaleza del solvente usado y la superficie química del carbón determinan la eficiencia del proceso de decoloración. Algunos de los compuestos en los que se emplea el CA

para su purificación o decoloración son el glicerol, el ácido láctico y sus sales, botaina, acido galotánico, acido tartárico y sus sales. El carbón activado es empleado además en la recuperación del oro, debido a la alta selectividad del carbono con el oro, y la plata en presencia de diferentes metales como el hierro, níquel, cobalto y antimonio. El CA granular es agregado al proceso de cianuración, recuperando el oro después de un proceso de cribado [52, 53].

El carbón activado también se usa ampliamente en la refinería de combustibles líquidos; como se sabe, la gasolina contiene diversos tipos de compuestos de sulfuro, como mercaptanos, los cuales pueden ser removidos de la gasolina usando carbón activado impregnado con hidróxido de sodio usualmente al 10-15 %. Como se ha mencionado anteriormente el carbón activado es también un buen adsorbente de gases y vapores aunque solo casi el 30% de la producción del CA se emplea en este tipo de aplicaciones. El tipo de adsorción envuelto en esta aplicación es generalmente una adsorción física pero cuando se emplean carbones impregnados, tanto adsorción física como química podrían llevarse a cabo [54, 55]. La recuperación de solventes orgánicos y la remoción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de gases de desecho industrial que provienen de las emisiones de fuentes de combustión como por ejemplo la combustión interna en los motores y en las plantas de energía es una de las más grandes e importantes aplicaciones en fase gas que sostiene el CA debido a que este implica tanto la recuperación de materiales valiosos como también la protección medio ambiental. Otra aplicación en fase gaseosa reconocida del CA es la remoción de componentes de gases tóxicos que contienen sulfuros de los gases de combustión y además para la recuperación de NOx. Los gases de combustión o vapores de diferentes industrias donde es empleado el carbón o minerales del sulfuro son tóxicos debidos al contenido de sulfuros como dióxido de sulfuro, hidrogeno de sulfuro, disulfuro de carbono. Estos gases industriales deben ser desulfurados antes de ser mezclados con el medio ambiente.

Además de las aplicaciones en fase gaseosa y liquida el carbón activado es también empleado en tecnología nuclear [56, 57]. En la producción de combustible nuclear y en la operación de reactores nucleares se requiere purificación de gases de salida y circulantes con carbón activado, dado a que estos contienen gases inertes como helio el cual debe circular helio como gas de protección en los reactores nucleares llevando consigo deuterio y oxígeno formado por la radiólisis y así se previene la formación de un

mezcla explosiva, de este modo el helio necesita ser descontaminado continuamente empleándose carbón activado adsorbiendo argón, nitrógeno, xenón y criptón radioactivo [56, 57]. Las aplicaciones medicinales con el carbón activado han sido reconocidas desde la antigüedad. Actualmente estas aplicaciones incluyen la adsorción de diferentes especies contenidas en la sangre como la creatina, el ácido úrico, fenoles, ácidos orgánicos, la urea entre otros [58, 59]. Debido a que la sangre es un sistema multicomponente que contiene un gran número de especies moleculares e ionizadas de diferentes tamaños, masas, estructura celular, diferentes procesos como la polimerización de las proteínas de la sangre, reacción con surfactantes y otros procesos además de la adsorción pueden llevarse a acabo en la superficie del carbón activado.

2. Preparación de carbón activado con gases de combustión.

El carbón activado se considera versátil debido a sus diferentes aplicaciones industriales tanto para corrientes líquidas como gaseosas y además posee características que benefician la adsorción de gases de efecto invernadero como el CO_2. De allí la importancia de explorar alternativas para la activación de carbones usando gases de desecho como los de combustión, que son de efecto nocivos para el ambiente.

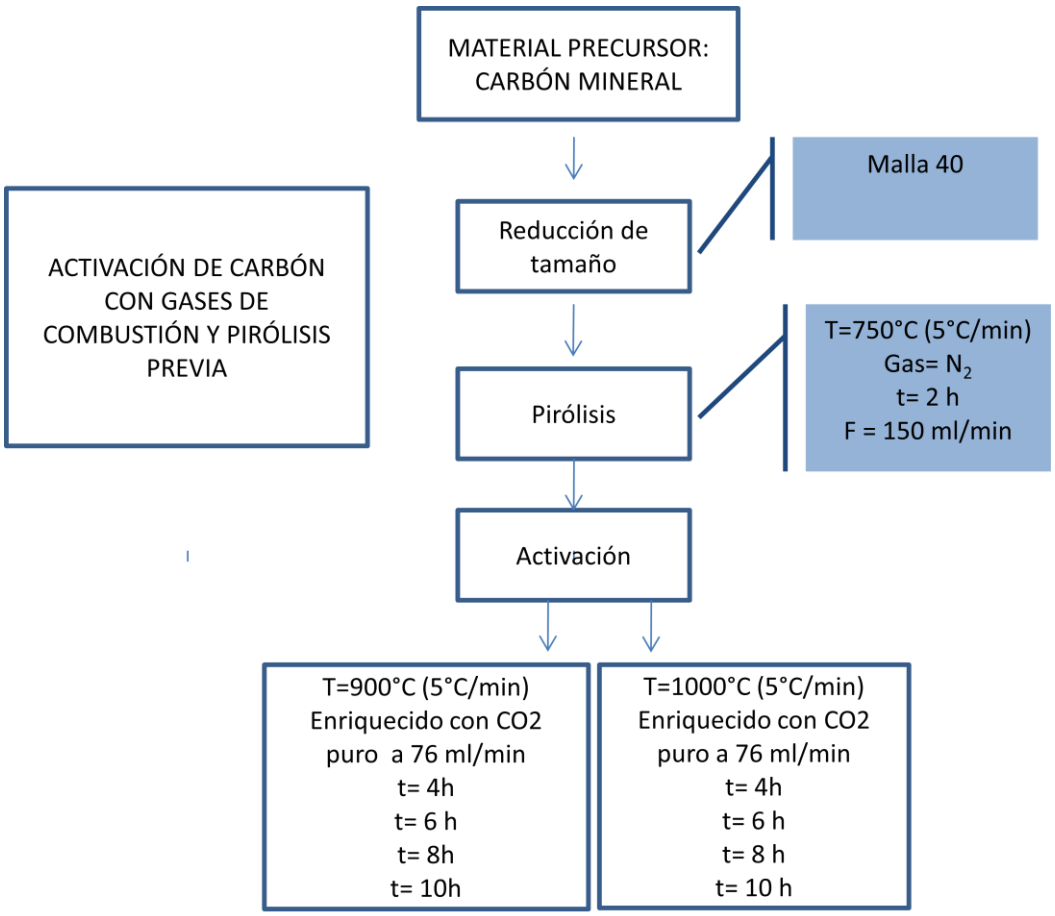
Por lo tanto la alternativa de generar un carbón activado usando los gases desechos provenientes de una combustión y usarlos como gases activantes para producir estos materiales se estudió con la ejecución de esta tesis. De este modo no solo se aportaría a la mitigación de gases como CO_2, NO_X y SO_2 en el medio ambiente sino que además, se podría generar un producto a partir del carbón mineral colombiano con mayor valor agregado y de mayor impacto en la economía del país.

Este método de síntesis de carbón activado con base en el uso de gases de combustión ha sido poco reportado en la literatura; Li [60] realizó una investigación formulando gases de combustión con diferentes niveles de concentración a partir de gases puros en laboratorio para producir coque activado. Li concluye la posibilidad de generar un coque activado utilizando directamente los gases provenientes de una combustión y a su vez usar el material poroso para remover el SO_2 contenido en este tipo de gases.

2.1 Síntesis de Carbón Activado con Gases de Combustión

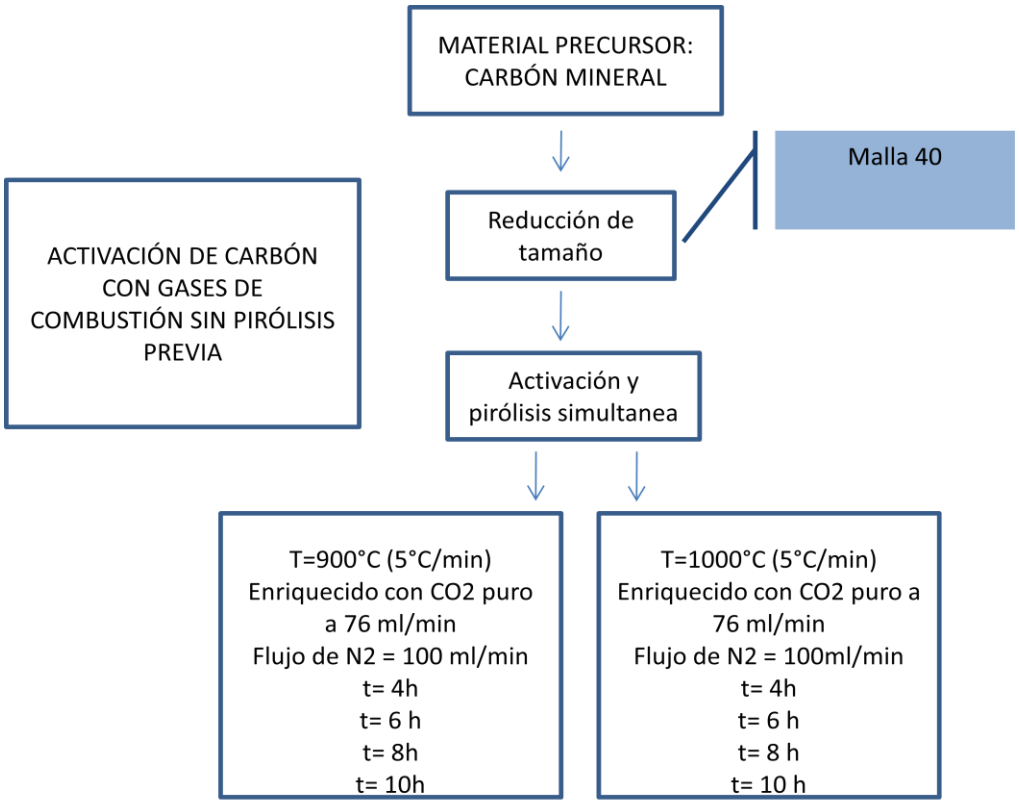
La síntesis de carbón activado con gases de combustión se realizó mediante dos estrategias de activación, la primera metodología tiene dos etapas y consiste en la pirólisis previa del material precursor bajo atmósfera inerte de nitrógeno, seguido por la activación (gasificación parcial) del carbón pirolizado o char usando los gases de combustión como gas activante, las condiciones de pirólisis y activación se describen en la figura 2-1.

Figura 2-1: Diseño de experimento para activación de carbón con pirólisis.



La segunda metodología de activación consiste en la síntesis de carbón activado en una sola etapa, en esta metodología no se realizó pirólisis previa al material precursor, la activación y la pirólisis se llevaron a cabo simultáneamente, las condiciones son descritas en la figura 2-2.

Figura 2-2: Diseño de experimento para activación de carbón sin pirólisis.



Las etiquetas que se describen en las Tablas 2-1 y 2-2 corresponden a las siguientes siglas: AC indica carbón activado, el número siguiente representa el tiempo de activación de la muestra en horas, la letra P o S posterior al número indica si la muestra fue sometida a previa pirólisis o sin pirólisis, respectivamente; la letra G corresponde a la activación con gases de combustión y el número final indica la temperatura de activación: 9 a 900°C o 10 a 1000°C.

Tabla 2-1: Nomenclatura del diseño de experimento sin pirólisis.

Experimento	Malla	T °C	t/h	N2 y CO2-vel mil/min
AC4SG9	40	900	4	100 + 76
AC4SG10	40	1000	4	100 + 76
AC6SG9	40	900	6	100 + 76
AC6SG10	40	1000	6	100 + 76

Continuación Tabla 2-1.

Experimento	Malla	T °C	t/h	N2 y CO2-vel mil/min
AC8SG9	40	900	8	100 + 76
AC8SG10	40	1000	8	100 + 76
AC10SG9	40	900	10	100 + 76
AC10SG10	40	1000	10	100 + 76

Tabla 2-2: Nomenclatura del diseño de experimento con pirólisis.

Experimento	Malla	T °C	t /h	CO2-vel mil/min
AC4PG9	40	900	4	76
AC4PG10	40	1000	4	76
AC6PG9	40	900	6	76
AC6PG10	40	1000	6	76
AC8PG9	40	900	8	76
AC8PG10	40	1000	8	76
AC10PG9	40	900	10	76
AC10PG10	40	1000	10	76

2.1.1 Materiales y equipos

El precursor del carbón activado fue carbón mineral bituminoso procedente de la mina San Fernando S.A. en Amaga- Antioquia, cuyo análisis próximo se describe en la tabla 2-3; el carbón bituminoso no presentaba propiedades de hinchamiento. El carbón es reducido a un tamaño de malla pasante 40 (aproximadamente 0.38 mm).

Tabla 2-3: Análisis próximo carbón mineral.

Material	Humedad residual (%)	Cenizas (%)	Materia volátil (%)	Carbono fijo (%)	Azufre total (%)	Poder calorífico (cal/g)
Carbón Bituminoso	5.02	12.32	37.44	45.22	0.76	6.378

El sistema de producción de gases está constituido por un quemador donde se presenta la combustión de propano y aire por difusión. El quemador tiene una longitud de 20 cm y un diámetro de 3 cm, una cámara de combustión de la cual se toman los gases de combustión por un tubo de bronce de ½ pulgada para ser arrastrados posteriormente por la bomba hacia el sistema de limpieza de gases. La cámara de combustión tiene una longitud de 50 cm, un diámetro externo de 18 cm y diámetro interno de 4 cm. La cámara al igual que el quemador son en acero inoxidable. La bomba de vacío es Marca GAST Modelo DOA-Plo4 AA, de 60 Hz, 115 V y 4.5 A. Entre la cámara de combustión y la bomba de vacío se encuentra un sistema de enfriamiento en forma de serpentín en acero inoxidable de ¼ de pulgada, este se encuentra unido al tubo de bronce de ½. (Ver Figura 2-3).

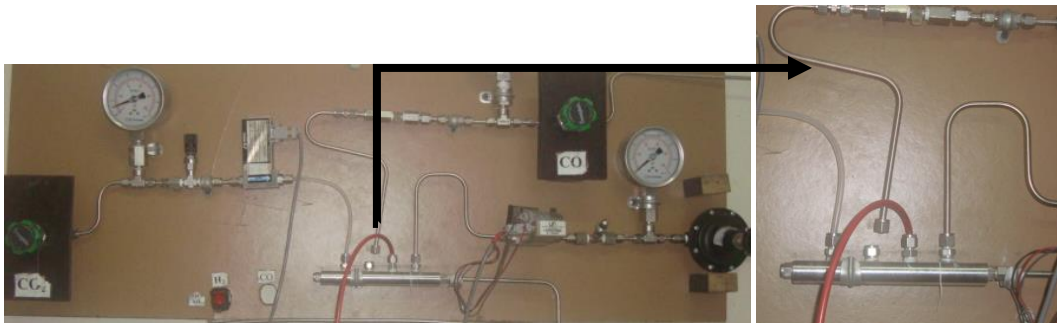
Figura 2-3: Sistema para producción de gases de combustión.

El sistema de limpieza de gases está constituido por una trampa de aceite donde se retiene principalmente humedad y cenizas, luego se encuentra 4 filtros. El primero de ellos con contenido de lana mineral y los siguientes con sílica gel granular, con el objetivo de remover más humedad y otros compuestos. (Ver figura 2-4).

Figura 2-4: Sistema de limpieza de gases de combustión y activación.

El sistema de mezclado de gases, que se muestra en Figura 2-5, es un tubo en acero inoxidable en el cual se mezcla N_2 y CO_2 puro con la corriente de gases de combustión (manguera roja). La mezcla de gases va dirigida al horno de lecho fijo horizontal.

Figura 2-5: Sistema de Mezclado de gases.



El horno de lecho fijo es referencia ES Terrigeno, serie 443. Tiene un largo de 40 cm, diámetro externo de 37 cm y diámetro interno de 5 cm. En el diámetro interno se ingresa un tubo de cuarzo que tiene una longitud aproximada de 1 metro y diámetro 3.5 cm. La temperatura máxima de operación es 1200°C, voltaje 220V y potencia de 1400 vatios. El sistema de calentamiento es mediante resistencias eléctricas y está equipado con una

termocupla tipo PT100 recubierta en acero inoxidable. El controlador es Maxtermo 5438 (Ver Figura 2-6). La materia prima se molió en un Micro Molino MF 10 basic 1KA Werke.

Figura 2-6: Horno de lecho fijo horizontal.

2.1.2 Procedimiento de síntesis de carbón activado con gases de combustión

El proceso comienza con la producción de gases de combustión, en donde se utiliza propano y aire para producir estos gases; luego los gases que pasan a través de la cámara de gases son tomados por la bomba de vacío haciéndolos pasar por un serpentín para enfriarlos y llevarlos a temperatura aproximada de 40°C. Los gases fríos pasan a través del sistema de limpieza con la idea de disminuir la humedad del gas ya que se busca generar un carbón activado microporoso [16]. Posteriormente el gas frío y reducido en humedad se mezcla para enriquecerlo con gas puro de CO_2 con un flujo de 76 ml/min y N_2 con un flujo de 100 ml/min aproximadamente. Este último sólo se usa para la metodología de activación y pirólisis en una etapa. Los gases mezclados se llevan al horno de calentamiento de lecho fijo e ingresan con un flujo aproximado de 670-740 ml/s, en este horno se ubica un tubo de cuarzo para controlar la atmósfera en el que se somete el carbón mineral. La muestra se dispone sobre un soporte en acero inoxidable

con pesos aproximados entre 10-20 gr y este soporte se ubica dentro del tubo de cuarzo. Cuando finaliza el tiempo de operación de cada experimento la muestra se deja enfriar en atmósfera inerte de nitrógeno hasta alcanzar temperatura ambiente.

Los gases que se producen en la etapa de activación o pirólisis se llevan a un sistema de análisis de gases haciéndolos pasar primero por otra zona de limpieza de gases. En este sistema de análisis se caracteriza el contenido del gas definiendo las composiciones de los mismos. Luego que el carbón activado se ha enfriado este se retira del horno y posteriormente se pesa.

2.2 Caracterización de Productos

En la síntesis de carbón activado usando gases de combustión se obtienen dos productos de interés. El primero de estos es el carbón activado el cual es un material poroso que debe ser caracterizado por medio de técnicas de caracterización de materiales sólidos y porosos con el fin de reconocer sus características principales internas; y el segundo producto de interés son los gases obtenidos de la combustión usados para la activación del carbón y los gases productos de la activación del carbón utilizando los gases de combustión. Estos gases al igual que los carbones activados fueron caracterizados.

2.2.1 Caracterización de gases

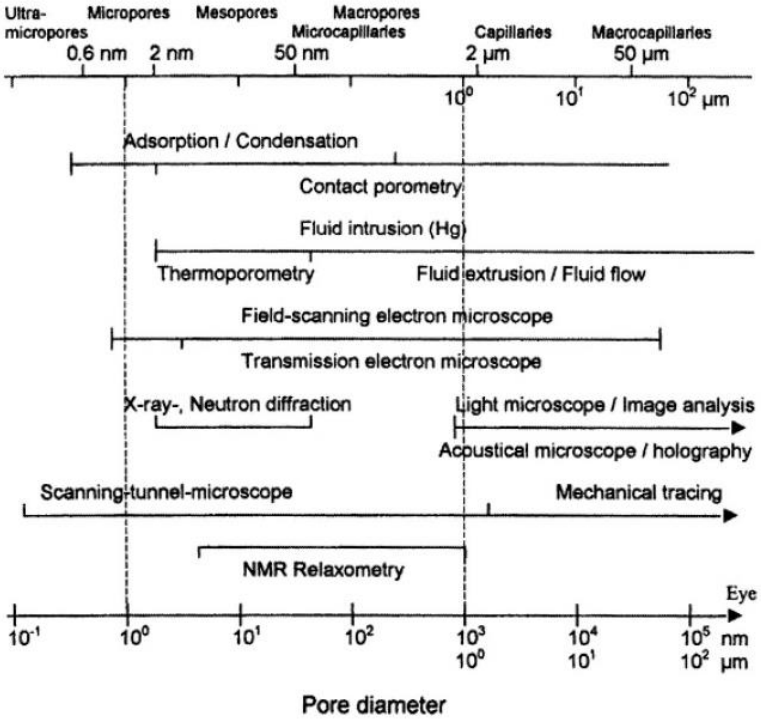
La caracterización de gases se usa para conocer los compuestos y concentraciones que tiene una corriente de interés. Una de las técnicas más utilizada es la cromatografía de gases, la cual es una técnica analítica que realiza separación por compuestos del gas evaluado permitiendo hacerlo en continuo lo que logra mayor eficacia en la separación y control de la reproducibilidad de resultados [61]. Generalmente esta técnica se realiza para separar compuestos con pesos moleculares menores de 1000 g/mol. El equipo recibe la corriente del gas de análisis en una corriente de gas inerte la cual atraviesa una columna cromatográfica que separa los compuestos de la mezcla por medio de un mecanismo de partición, de adsorción o mezcla de ambos. Los componentes separados emergen luego de la columna a intervalos discretos y pasan a través de un sistema de

detección que arroja la elución de los componentes de la muestra y además muestra la cantidad de la sustancia que pasa a través de él. La columna del cromatógrafo es el corazón del equipo y está formada por un tubo que puede ser de diversos materiales (generalmente inertes), dentro del cual se encuentra la fase estacionaria este puede ser un sólido activo (cromatografía de gas sólido) o un líquido depositado sobre las partículas de un sólido portador (columna empaquetada o de relleno) o sobre las paredes del tubo (columna tubular abierta) [62].

2.2.2 Caracterización de materiales porosos

Para caracterizar materiales porosos se utilizan diversas técnicas, las cuales se seleccionan de acuerdo a la estructura porosa que presenta el material adsorbente. Algunos de estos métodos son: la microscopia electrónica de transmisión y de barrido (TEM) y (SEM) respectivamente, las cuales son usadas para tamaños de poros entre 2nm-10^5nm; la intrusión de mercurio que se usa para tamaños de poro desde 2 nm; rayos X utilizada para tamaños de poros entre 2 nm y 50 nm; la adsorción de gases como CO_2, N_2 o Ar, los cuales tienen tamaños de molécula de 0.34, 0.4 y 0.38nmrespectivamente y se usan para la caracterización desde ultramicroporos hasta macroporos. Esta es una de las técnicas que arroja mayor información sobre el mecanismo de adsorción y características de los poros del adsorbente, relacionada con el volumen de microporo, volumen total de poro, distribución de tamaño de poro. Otras técnicas que también se usan para la caracterización de los poros se pueden observar en la Figura 2-7 [63].

Figura 2-7: Métodos de caracterización de materiales porosos de acuerdo al tamaño de poro. Tomado de Keller [63].

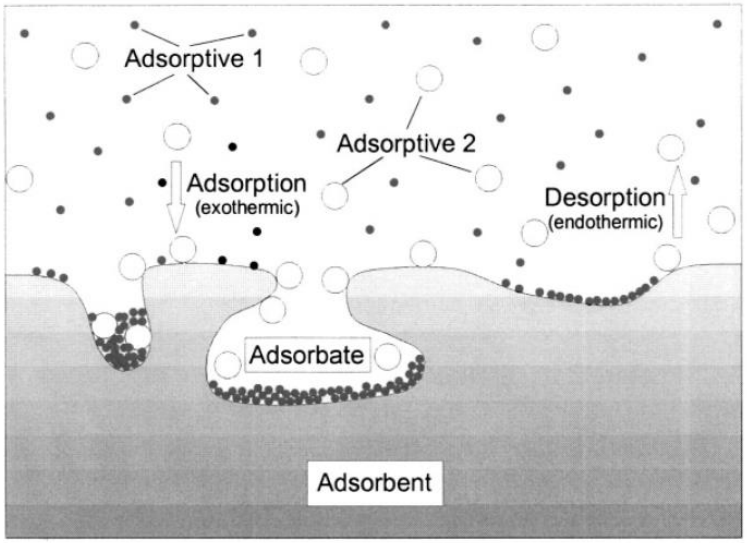


Para caracterizar materiales porosos como el carbón activado el cual es reconocido por su capacidad de adsorción y su gran área superficial por el método de adsorción, se debe tener claros términos comunes en este tipo de caracterización como lo son: adsorbato o fase adsorbida, adsorbente y adsorción. La adsorción es el proceso de adhesión de moléculas líquidas o gaseosas en la superficie de un material sólido o adsorbente, proceso que aumenta con el incremento de la presión y la disminución de la temperatura y es un proceso exotérmico. Cuando las moléculas ya se encuentran adheridas a la superficie solida son llamadas adsorbatos; a su vez las moléculas pueden despegarse de la superficie adsorbente, conocido como proceso de desorción (figura 2-8), el cual es un proceso endotérmico.

Tanto la adsorción como la desorción pueden ocurrir en un intervalo de tiempo antes de alcanzar un equilibrio de adsorción, el cual puede estar además afectado por procesos

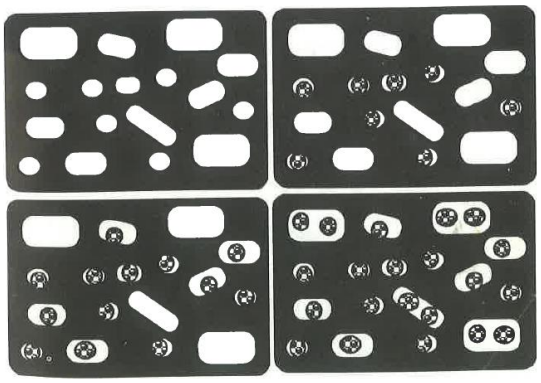
de difusión al interior de los poros requiriendo más tiempo para alcanzar el equilibrio final tardando segundo o incluso meses [64].

Figura 2-8: Descripción términos de adsorción. Tomado de Keller [63].



Los procesos de adsorción son procesos dinámicos, por lo que en el interior de los poros las moléculas adsorbidas pasan de un volumen a otro, permaneciendo la mayoría del tiempo en los volúmenes elementales de poro más pequeños. Es decir que a considerables bajas presiones relativas 10^{-5} (P/P_0) las moléculas comienzan a llenar los ultramicroporos los cuales son los sitios más energéticos debido a las fuerza de atracción de las paredes opuestas del poro y a medida que incrementa la presión relativa la adsorción se lleva a cabo en los volúmenes de poro de mayor tamaño (menor energía) como los mesoporos hasta completar el rango de presiones o en otras palabras llegar a la presión de saturación del gas (figura 2-9) [8].

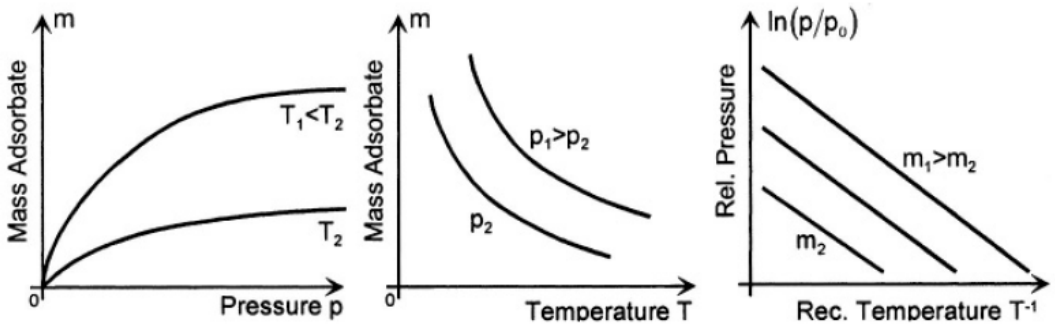
Figura 2-9: Proceso de llenado de los poros. Tomado de Patrick [8].



Dependiendo de la energía de interacción con la que las moléculas son adheridas a la superficie del sólido el proceso de adsorción puede ser conocido como fisisorción o quimisorción. El proceso de fisisorción se da con interacciones entre el adsorbato y el adsorbente que facilitan la formación de enlaces más débiles que en la quimisorción, generalmente son fuerzas de Van der Waals (fuerzas potenciales), con interacciones de tipo dipolo-dipolo inducido en el proceso de adsorción e interacciones de dispersión que resultan por las rápidas fluctuaciones en la densidad de electrones de uno de los átomos, induciendo un momento electrónico en un segundo átomo. La fisisorción logra energías de adsorción entre 10-50 KJ/mol mientras procesos con quimisorción presentan energías típicas entre 70-200KJ/mol [8].

Los datos de equilibrio de adsorción generalmente son expresados numéricamente mediante curvas de isotermas, isobaras o isósteras (ver figura 2-10). Las primeras muestran la relación de la cantidad adsorbida en función de la presión a temperatura constante, las segundas relacionan la cantidad adsorbida con la temperatura a presión constante y las isósteras representan el Logaritmo de la presión relativa con la temperatura a masa adsorbida constante [65].

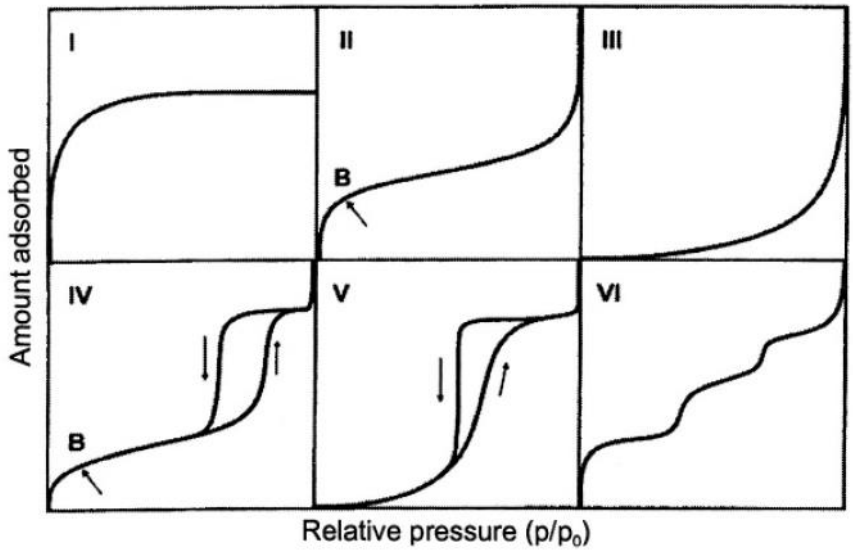
Figura 2-10: Curvas para representar datos de equilibrio de adsorción tomado de Duong [65].



Las isotermas son las curvas más comunes para caracterizar las adsorciones en materiales porosos y su contenido da información acerca de la porosidad en los sólidos. Estas se clasifican en 6 grupos de acuerdo a la clasificación IUPAC las cuales varían dependiendo del mecanismo de adsorción que presentan las interacciones molécula adsorbida y átomo de sólido (adsorbente). Ver figura 2-11.

Las isotermas tipo I son características para materiales microporosos, este tipo de isotermas no presentan adsorciones por multicapas. Las isotermas tipo II describen generalmente adsorciones en materiales no porosos o con macroporos, muestran la formación de una monocapa a presiones bajas y altas presiones cerca de la presión de saturación (P/Po=1) la formación de multicapas y condensación en los poros grandes (macroporos). La curva tipo III ocurre en sistemas donde las interacciones adsorbato-adsorbente son pequeñas comparadas con las interacciones adsorbato - adsorbato, este es típico en adsorciones de agua en materiales porosos. La isoterma tipo IV describe la adsorción en materiales con mesoporos presentando condensación en el poro e histéresis durante la desorción. La isoterma V es la desviación de la isoterma III presentando histéresis asociada a adsorciones-desorciones por ejemplo del agua en materiales con mesoporos y finalmente la isoterma tipo VI presenta una serie de etapas describiendo diferentes multicapas en la adsorción (Figura 2-11) [66].

Figura 2-11: Clases de isotermas de adsorción tomado de [66].



Diferentes modelos teóricos y semi-empiricos intentan describir los mecanismo de adsorción tratando de ajustarse a las curvas clasificadas por IUPAC, la isoterma tipo I es descrita por el modelo de Langmuir o isoterma de Langmuir, la cual toma en cuenta la formación de una monocapa en una superficie homogénea es decir que todos los sitios son energéticamente equivalentes y cada molécula adsorbida ocupa un espacio específico, (ver ecuación 2.1).

Dubinin-Radushkevich ajusta su isoterma para representar materiales microporosos hasta el rango de mesoporos, al igual que Langmuir con la isoterma tipo I para carbones microporosos pero describe el mecanismo de adsorción no por formación de capas si no por llenado de poros definiendo el llenado por varias etapas, inicialmente en los ultramicroporos conocido como llenado de microporos primarios, donde se presenta el llenado de moléculas individuales en poros con tamaños próximos al tamaño de la molécula, el cual es llevado a cabo a presiones relativas bajas entre $10^{-5}<P/P0<10^{-2}$ [65], posterior a esto se presenta el llenado de microporos secundario (supermicroporos), este ocurre en poros de tamaños mayores presentándose interacciones adsorbato - adsorbato a presiones relativas entre $10^{-2}<P/P0<0.3$, después de estas presiones comienza la condensación capilar en los poros más grandes (mesoporos) asumiendo que el adsorbato se encuentra en estado líquido (adsorbato condensado), esta ecuación toma

en cuenta las interacciones entre las moléculas [67], además no describe las adsorciones físicas del gas en el material poroso, la ecuación DR se basa en la consideración de la energía de adsorción. (Ver ecuación 2.2).

- Isoterma de Langmuir

$$N = N_{max}\frac{bP}{1+bP} \quad \textbf{(2.1)}$$

$$\frac{P}{N} = \frac{P}{N_{max}} + \frac{1}{bN_{max}} \quad \textbf{(2.1.1)}$$

- IsotermaDubining - Radushkevich

$$W = W_0 \exp\left[-(RT\ln(\frac{P}{P^0})/E)^2\right] \quad \textbf{(2.2)}$$

$$LogW = LogW_0 - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \log^2\frac{P^0}{P} \quad \textbf{(2.2.1)}$$

- Isoterma BET

$$\frac{N}{N_{mon}} = \frac{C\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]\left[1+(C-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad \textbf{(2.3)}$$

$$\frac{P}{(P_0-P)N} = \frac{C-1}{CN_{mon}}\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{CN_{mon}} \quad \textbf{(2.3.1)}$$

$$C = \exp[(\Delta H_{Mult} - \Delta H_{Mon})/RT] \quad \textbf{(2.3.2)}$$

La isoterma de Brunauer –Emmett y Teller conocida como la ecuación de BET, extiende el modelo de Langmuir a la adsorción de multicapas. En esta ecuación los diferentes sitios de adsorción pueden ser ocupados por varias moléculas al mismo tiempo ubicándose una sobre otra o en los alrededores, aunque las interacciones entre las moléculas no son tomadas en cuenta [15] , (ver ecuación 2.3).

Dónde: b es la constante de Langmuir (coeficiente de adsorción, b= kexp(E/RT), N(mmol/g) es la cantidad adsorbida a las condiciones de P y T del sistema, N_{max}(mmol/g) es la cantidad máxima adsorbida, N_{mon}(mmol/g) es la cantidad adsorbida en la monocapa, C es el parámetro de BET que relaciona la presión del gas para la formación de la monocapa y el punto de inflexión (Curva tipo II), P es la presión del sistema, P_0 es la presión de saturación del adsorbato, W(cc/g) es el volumen de microporo llenado de adsorbato, W_0(cc/g) es el volumen total de poro, E(Kj/g) es la energía característica, Res la constante de gases, T es la temperatura del sistema, ΔH_{Mult} es la entalpía de adsorción para las multicapas y ΔH_{Mon} es la entalpía de adsorción para la monocapa.

Para caracterizar el volumen del poro del material se usa con frecuencia la ecuación de DR linealizada (ecuación 2.2.1), encontrándose el parámetro de volumen de microporo (W_0) del material y multiplicándolo por su respectivo factor de conversión de densidad (para N_2 y Ar respectivamente de 0.001546, 0.00128) [68]**,** el volumen total de poro es hallada a partir de la cantidad adsorbida máxima de adsorbato a la presión relativa P/P_0=0.99 (Isoterma de adsorción) multiplicándolo por el respectivo factor de densidad del adsorbato y finalmente el volumen de mesoporos es hallado a partir de la diferencia entre el volumen total de poro y el volumen de microporos [37, 69].

La ecuación de BET linealizada (ecuación 2.3.1) es ampliamente usada para encontrar un parámetro que caracteriza a los materiales porosos por su área superficial (ver ecuación 2.4), que es el área por gramo del material poroso en el que se encuentra el adsorbato, este término es hallado ajustando la ecuación 2.3.1 para encontrar N_{mon}, este se refiere a la monocapa formada por el adsorbato en la superficie del material poroso. El ajuste es generalmente realizado en el rango de presiones relativas entre 0.05<P/P0<0.35 o hasta 0.1 para materiales con microporos, dado que para rangos mayores el ajuste lineal es desviado debido a la heterogeneidad energética de la

superficie del sólido y las interacciones entre las moléculas adsorbidas las cuales no son tomadas en cuentas por la presente ecuación [15]. El área BET se calcula a partir de la ecuación 2.4.

$$A_{BET} = N_{mon} l a_m \quad \textbf{(2.4)}$$

Donde l es la constante de Avogadro y a_m es el área transversal ocupada por la molécula de adsorbato (para N_2 y Ar respectivamente de 0.162 nm^2 y 0.146 nm^2). El diámetro de poro promedio se determina con el área superficial y el volumen total de poro, asumiendo una geometría de poro cilíndrica a partir de la ecuación 2.5.

$$d = \frac{4V}{A_{Bet}} \quad \textbf{(2.5)}$$

Recientemente ha cobrado interés el uso de la teoría del funcional de densidad o conocida como DFT para calcular la distribución del tamaño de poro (DTP) de materiales porosos, esta teoría asume los poros como placas, de este modo los datos experimentales son modelados como un sistema de placas confinadas homogéneas con diferentes separaciones entre las placas (ancho de poro). La adsorción puede ser escrita como la ecuación 2.6 donde, $\Gamma(p)$ es la cantidad adsorbida por gramo del adsorbente a presión P, $\Gamma(p, H)$ es la función de kernel que describe la isoterma de adsorción para materiales con poros ideales (placas paralelas) con ancho de poro (H) en unidades de cantidad del adsorbato por metro cuadrado de la superficie del poro y $f(H)$ es el área superficial del poro por gramo del material ajustada con DFT [70, 71].

$$\Gamma(p) = \int \Gamma(p, H) f(H) dH \quad \textbf{(2.6)}$$

A partir de la ecuación 2.6, se conoce la función $f(H)$ la cual es utilizada para hallar la distribución de volumen de poro del material sabiendo que (ecuación 2.7):

$$\frac{dv}{dH} = f(H) \quad \textbf{(2.7)}$$

De este modo (ecuación 2.8):

$$V(H_2 - H_1) = \int_{H_1}^{H_2} f(H)dH \quad \textbf{(2.8)}$$

El volumen de poro con un ancho entre $H_2 - H_1$ es el área bajo la curva de la función f(H) entre los anchos de poro $H_2 - H_1$.

Otro método usado para caracterizar carbones activados es el índice de yodo, este es un método de fácil acceso y comúnmente usado para realizar una caracterización inicial de un carbón activado dado que este tiene la capacidad de adsorber el yodo en solución acuosa en un tiempo determinado; el índice de yodo es frecuentemente usado en aplicación industrial y está relacionado con el área superficial del material. El índice es evaluado a través de la norma técnica colombiana (NTC) 4467 y se utiliza para la determinar el número de yodo adsorbido en mg por gramo de carbón activado. Las isotermas de Langmuir, BET, DR y DFT se usan con frecuencia para la caracterización del carbón activado arrojando información del volumen del poro, tamaño de poro, área superficial, mecanismos de adsorción, los cuales son parámetros esenciales para la caracterización este tipo de materiales [16, 43, 72-75].

2.2.3 Equipo y condiciones de operación

El equipo que se usó para realizar la caracterización de carbón activado por adsorción es un equipo de sistema de porometría y área superficial acelerado (ASAP) de marca Micromeritics de la serie 2020 (figura 2-12). El equipo utiliza un método volumétrico para medir la cantidad adsorbida del gas empleado en la adsorción. Este método consiste en la expansión de un gas contenido en una cámara de volumen conocido a presión y temperatura constante a un recipiente que contiene la muestra de análisis la cual fue desgasificada inicialmente y medido su volumen libre con helio, dado que el helio no se adsorbe a temperatura ambiente en el carbón activado (el equilibrio tarda mucho tiempo), después de la expansión se permite llegar al equilibrio para evaluar la cantidad de gas que no fue adsorbida mediante la ecuación de gases ideales y con un balance de masa del gas inicial y remanente se halla la cantidad de exceso adsorbida, el volumen libre de

la cámara que contiene la muestra tiene una corrección por temperatura dado que la cámara de la muestra es sumergida casi totalmente en argón a temperatura criogénica (argón líquido a 87 K) y la parte superior del recipiente con la muestra queda expuesta a temperatura ambiente (298 K).La descripción detallada del método volumétrico puede ser vista en el capítulo 4.

Las muestras se sometieron a una etapa de desgasificación previas al análisis de adsorción durante 12 horas a 300°C y vacío de 400 µmHg durante 1 hora y posteriormente de 50 µmHg, el rango de presiones relativas empleadas para el análisis de adsorción es entre $0.000001<\frac{P}{P_0}<0.999$ y para la desorción entre $0.99<\frac{P}{P_0}<0.01$, la caracterización fue llevada a cabo con argón a 87 K.

Figura 2-12: Equipo ASAP 2020.

Los análisis de gases se realizaron en dos equipos, el primero de ellos es un cromatógrafo de marca Perkin Elmer Auto System XL Arnel, cuyo software es Turbokrom con un detector TCD (Detector de conductividad térmica) con amplificador y controlador

del flujo de gas de referencia, una columna de HayeSep y otra de tamiz molecular, un horno que permite la programación de la temperatura hasta con tres rampas en cuatro niveles, hasta 450°C, dos válvulas de 10 vías y 6 vías y el gas transportador de la muestra es helio. Este arreglo permite analizar los componentes para un volumen máximo de 100% y un volumen mínimo de 0.01% con excepción del H_2, para el cual el límite mínimo es 0.5% [76], observado en la figura 2-13.a y el segundo sistema de análisis está constituido por tres horibas, dos de ellos con referencia PIR-200 para el análisis de CO_2 y CO y el tercero es un Horibas Portable GAS Analyzer – PG 250 donde se determinaba la composición de NOx, SO_2, CO, CO_2 y O_2 tanto de los gases de combustión (al inicio de la operación) y de los gases de activación (durante el proceso) ver figura 2-13. b.

Figura 2-13: a. CromatógrafoPerkin Elmer b. Horibas portable izquierda, Horibas PIR-2000 derecha.

a. **b.**

2.3 Resultados y Análisis de la Caracterización de Productos

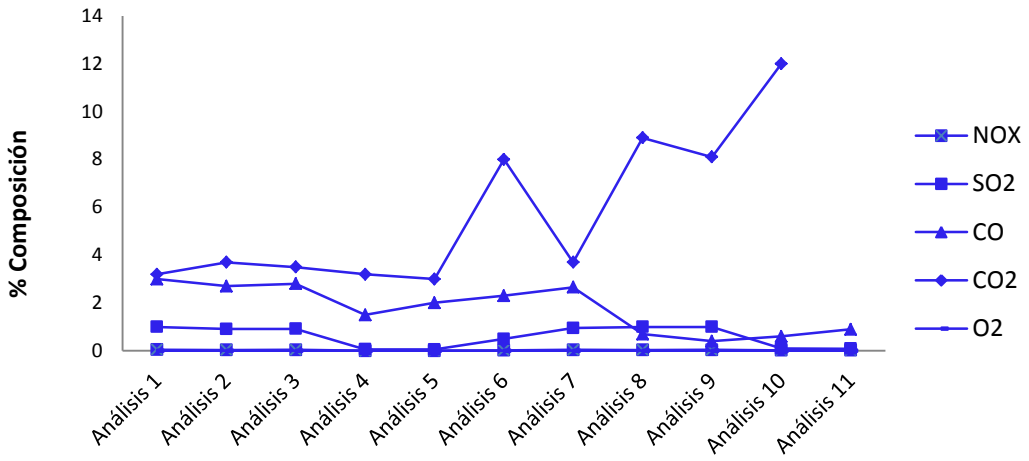
Los productos caracterizados son: los gases de combustión usados para el proceso de síntesis del carbón activado, los gases de activación que son aquellos gases producto de la activación y finalmente el carbón activado generado con las diferentes metodologías de síntesis. Se comparan las dos estrategias de activación usando gases de combustión, una con proceso previo de pirólisis y la otra con un proceso de pirólisis y gasificación parcial del material simultánea y se analiza la variación de la temperatura y el tiempo de activación, logrando definir las condiciones de operación óptimas para la síntesis del CA usando como sustancia activante los gases de combustión.

2.3.1 Caracterización de gases de combustión y gases producto de la activación

El gas de combustión generado para la activación no se reguló, debido a que el objetivo fue acercarse al gas producido por combustión en los diversos procesos industriales, como se sabe las concentraciones de este tipo de gases tienen variaciones debido a los flujos o tasas manipulados y al igual que el tipo de combustible empleado. La llama deseada fue mantenida de acuerdo al color, aproximándose a una llama oxidante de un color azul claro con la idea de generar mayor contenido de CO_2.

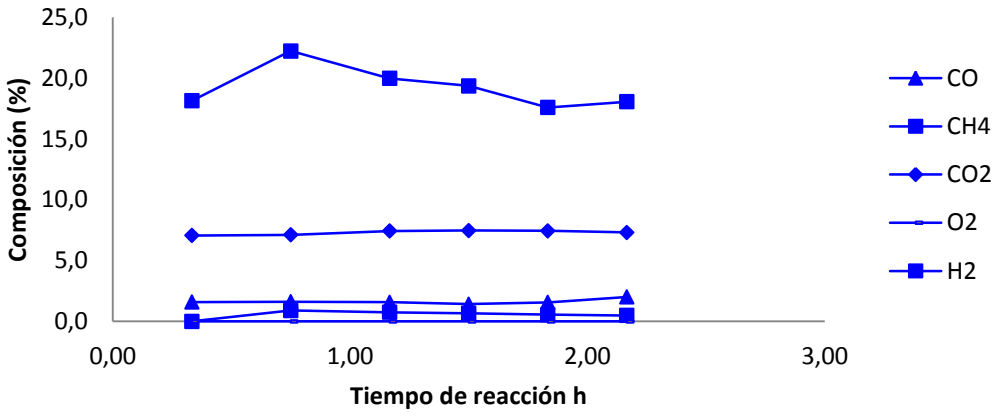
Se realizaron once análisis diferentes por Hóribas (figura 2-14) para medir las composiciones de los gases durante un tiempo determinado (aproximadamente una hora), evaluando el promedio para cada análisis y sus composiciones de gases O_2, CO_2, CO, SO_2 y NO_X e identificar las variaciones de las composiciones de los gases generados de la combustión de propano-aire. Se observa en la figura 2-14 la poca variabilidad en las composiciones de los gases de combustión a excepción del CO_2 que cambia entre un 4 y 12% debido a que no se llevó a cabo control de la reacción para acercar el proceso de laboratorio al proceso industrial real.

Figura 2-14: Composiciones de gases de combustión en diferentes análisis por Hóribas.



Como se ve en la figura 2-15 las composiciones de los diferentes gases tiene variaciones durante la prueba, pero en pequeña proporción y en el peor de los casos, no supera el 5% para la variación de la composición del hidrógeno. Los gases que están presentes en la corriente de gases de combustión generados son principalmente NO_X, sulfuros SO_2, monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO_2, nitrógeno gaseoso N_2, hidrógeno gaseoso H_2, oxígeno O_2 y metano CH_4. Sus concentraciones están alrededor de 1% para CO, 0.1% para NO_X y SO_2, 5% para metano, 7% de oxígeno, 13% hidrógeno, 8% CO_2 y 60% de N_2. El vapor de agua es otro componente presente en la muestra pero no se contabilizó su composición en la mezcla de gases.

Figura 2-15: Composiciones de gases de combustión por cromatografía para prueba de activación AC3SG9.

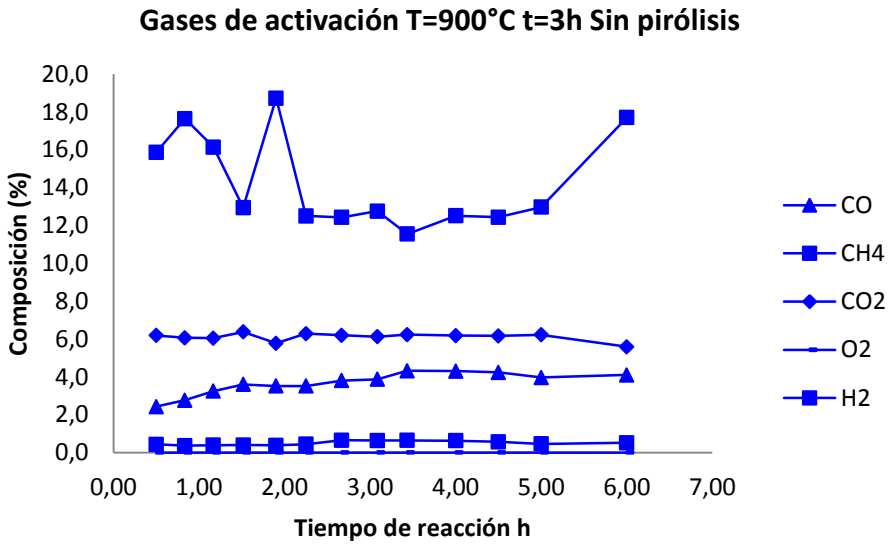


Las composiciones de los gases de combustión obtenidos experimentalmente por cromatografía para la prueba AC3SG9 fueron corroborados con el software de equilibrio químico basado en la minimización de la energía de Gibbs, HCSC (Los resultados de la simulación en HCSC se presentan en el anexo A); donde se modeló la reacción de combustión del propano y aire (reacción 2.1) en condiciones de equilibrio variando la temperatura de los productos de la combustión y las moles de oxígeno.

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad \textbf{(2.1)}$$

Los gases producto de la activación (gases de activación) al igual que los gases de combustión se analizaron por cromatografía para identificar los principales compuestos y sus composiciones en la mezcla de gases durante el proceso de activación; en la figura 2-16 se observan los principales compuestos producidos durante el proceso de activación para la prueba AC3SG9 sin pirólisis.

Figura 2-16: Composiciones de gases de activación de AC3SG9.

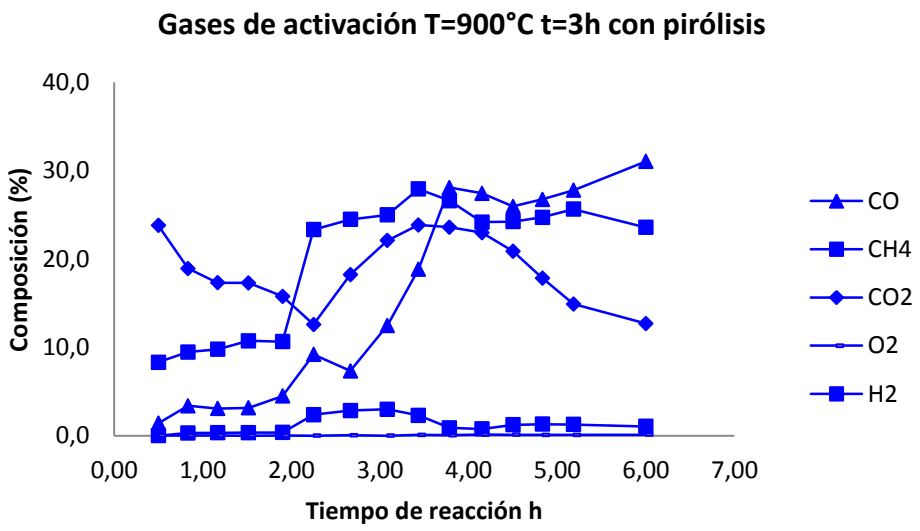


La tasa de calentamiento del carbón mineral fue de 5°C/min, donde las primeras tres horas del cromatograma son de calentamiento continuando con 3 horas del proceso de activación a la temperatura sostenida de 900°C; el aumento en el monóxido de carbono y disminución del CO_2 confirman la reacción de activación que se genera entre el carbono y el dióxido de carbono de acuerdo a la reacción 2.2.

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \qquad \textbf{(2.2)}$$

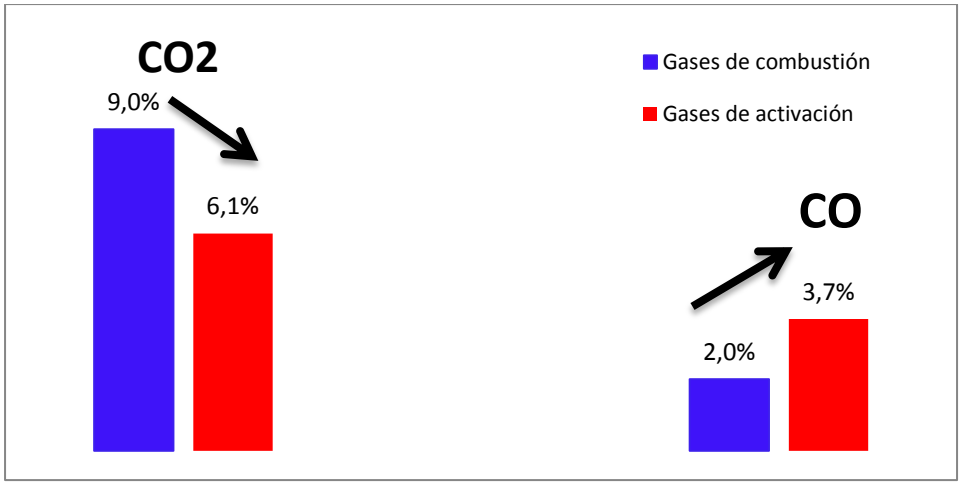
Los gases de activación producidos durante la síntesis del material AC3PG9 con pirólisis previa son ilustrados en la figura 2-17, identificando que al igual que los gases de activación de la prueba AC3SG9 se produce la reacción 2.2, identificada por el aumento progresivo del CO y el consumo de CO_2 especialmente a partir de 3 horas del tiempo de calentamiento en la cual se alcanza la temperatura de 900°C y después de este tiempo se sostiene la temperatura por 3 horas.

Figura 2-17: Composiciones de gases de activación de AC3PG9.



Con la idea de comprobar que durante la activación del carbón la reacción 2.2 se está llevando a cabo en la figura 2-18 se contabiliza la diferencia en las composiciones de los gases de combustión y los gases de activación para la prueba AC3SG9, inicialmente las composiciones para el CO_2 y CO provenientes del gas de combustión respectivamente son de 9 y 2% y después de efectuarse la reacción de oxidación (activación) entre el carbono y CO_2 las composiciones para cada uno varía a 6 y 4 % comprobando así el consumo de CO_2 y generación de CO lo cual afirma que los carbones minerales bituminosos están siendo activados usando como gas activante los gases provenientes directamente de una combustión.

Figura 2-18: Consumo y generación de CO2-CO durante la activación para la prueba AC3SG9.

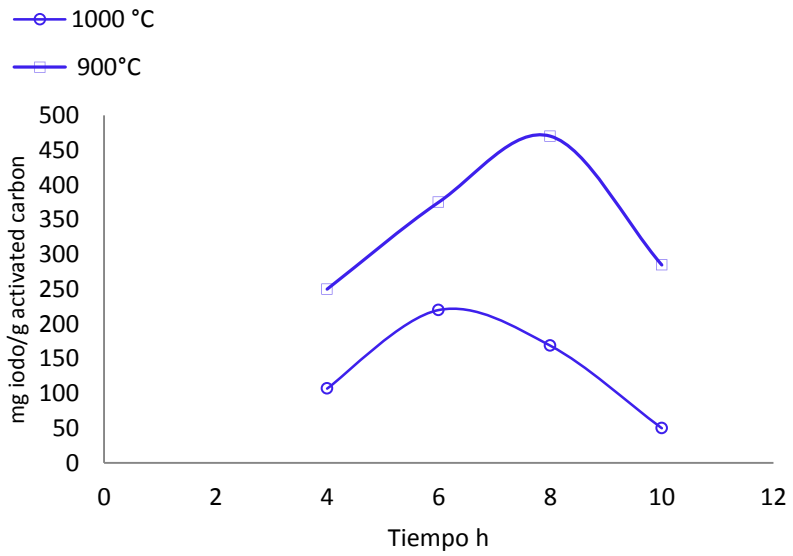


Otros diagramas de composiciones de gases de activación para 1000°C y un tiempo de activación de 3 horas con y sin pirólisis previa para las pruebas AC3SPG10 son ubicados en el anexo A.

2.3.2 Resultados experimentales para la caracterización de carbón activado

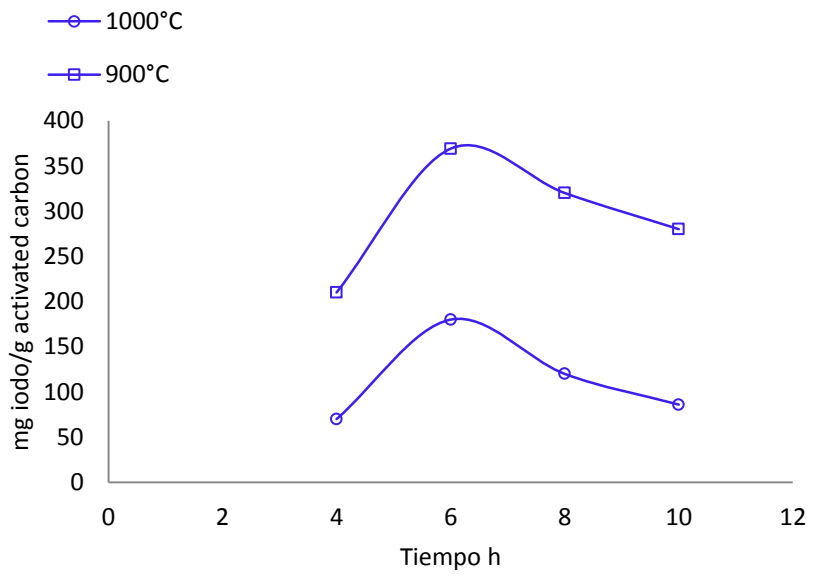
EL índice de yodo se tomó como análisis inicial para la caracterización de carbón activado usando gases de activación directamente provenientes de una combustión, estos índices dan un acercamiento preliminar del área superficial de los materiales porosos y así se puede identificar algunas variaciones en el índice con la temperatura y el tiempo para ambas metodologías de activación con y sin pirólisis previa. Los resultados vistos en la figura 2-19 y 2-20, confirman las investigaciones de diferentes autores quienes afirman la relación que existe entre el área superficial con la temperatura y el tiempo. La relación que se encuentra entre el área superficial del material es proporcional con la temperatura de activación y del tiempo, pero se resalta un umbral, es decir un punto donde a partir de este comienza a disminuir el área superficial debido a la destrucción de los poros al interior del material y un alineamiento de la estructura interna [11, 31, 77].

Figura 2-19: Indice de Yodo para carbones activados con gases de combustion sin pirólisis previa AC4-10SG9-10.



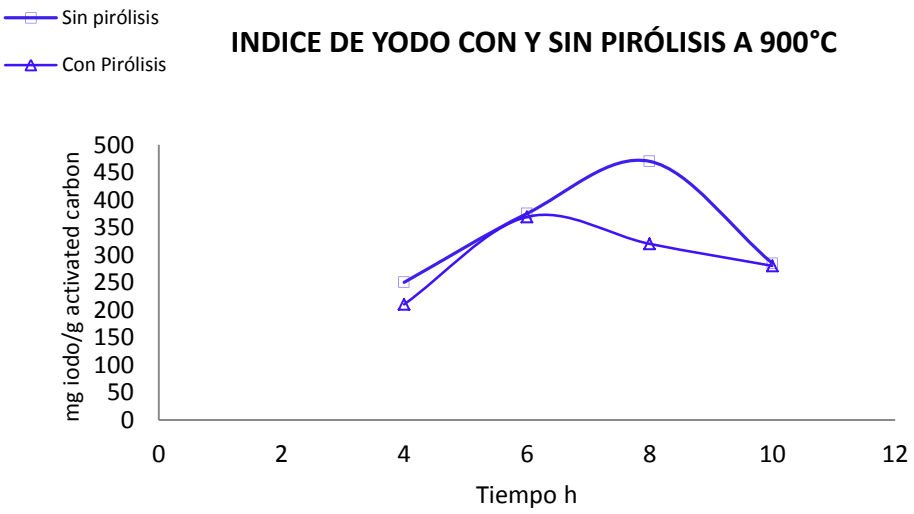
En las figuras 2-19 y 2-20 se observa la disminución del indice de yodo usando una temperatura de activación de 1000°C, lo que indica que no se recomiendan hacer activaciones por ensima de 900°C para ambos carbones activados por las dos metodología propuestas con y sin pirólisis previa. Asi mismo se identifica que para los tiempos de activación a 4 y 10 horas, los materiales se caracterizan con los indices más bajos, esto se explica debido a que a 4 horas no se ha sido expuesto la muestra a suficiente tiempo para que el CO_2 ingrese al interior de la partícula para reaccionar con el carbono y a 10 horas el tiempo de reacción ha sobrepasado el limite en el cual a partir de este la estructura interna se comienza a alinear y perder su porosidad [11].

Figura 2-20: Indice de Yodo para carbones activados con gases de combustion con pirólisis previa AC4-10PG9-10.



Como se mencionó el indice de yodo se toma como un resultado preliminar para seleccionar aquellos carbones activados con mejores indices, así los carbones activados a 1000°C quedan descartados para continuar su caracterización al igual que los carbones activados durante 4 y 10 horas a 900°C , como se indican en la figura 2-21 los carbones con mejores indices se obtuvieron bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C para ambas metodologías de activación con y sin pirólisis previa.

Figura 2-21: Indice de Yodo para carbones activados con gases de combustion con y sin pirólisis previa AC4-10PG9 y AC4-10SG9.



Nota: Si la nomenclatura encontrada apartir de este literal omite el número final 9 o 10, esto indica que son carbones activados a 900 °C.

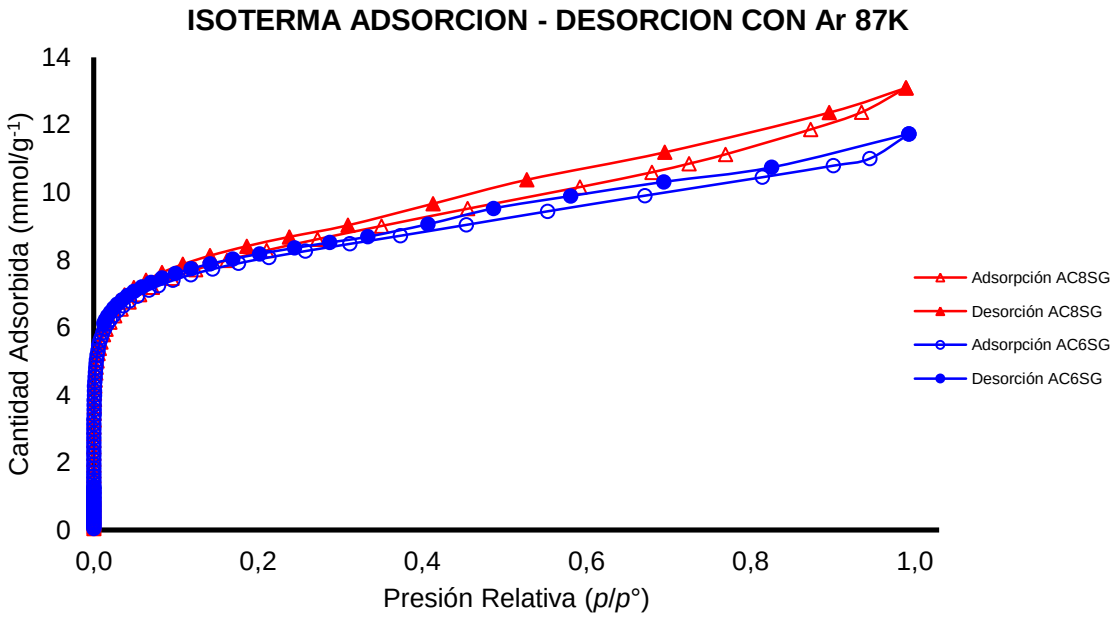
Las metodologías de activación y las condiciones de operación del material fueron propuestas para obtener carbones prinicipalmente microporosos con el fin de evaluar posteriormente la aplicación de almacenamiento de gas natural vehicular en estos materiales. Luego de la caracterización de los CA con yodo se continuóla caracterización con argón (Ar) a 87 K aunque con frecuencia en la literatura se usael nitrogeno para caracterizar materiales porosos;cuando el material tiene estructuras microporosas se presentan algunos problemas difusionales al ingresarel nitrogeno en los poros pequeños de las partículas del sólido [78]; estos problemas pueden ser reducidosusando argón o CO_2 en la caracterización por adsorción, por lo cual se seleccionó el argón para continuar con la caracterización del CA.

De la caracterización con argon se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción, la distribución de tamaño de poro, istormas de BET y DR para los carbonesactivados que fueron previamente seleccionados con la técnica de indice de yodo. En la figuras 2-22 y 2-23 se ilustran las isotermas de adsorción-desorción para las pruebas a 6 y 8 horas de

activación sin pirólisis y con pirólisis previa respectivamente a 900°C (AC6-8SG y AC6-8PG).

Por el comportamiento asintótico que presentan las isotermas de adsorción en el rango de presiones relativamente bajas visto en la figura 2-22 y 2-23 se puede atribuir a un material predominanantemente microporoso con un leve incremento en la mesoporosidad para el carbón AC8SG lo que se atribuye a su mayor tiempo de activación dado que como se mencionó anteriormente la microporosidad es una variable que incrementa con el aumento en el tiempo de activación y luego de sobrepasar el punto máximo que es alcanzado en un burn-off alrededor de 50% la microporosidad comienza a disminuir progresivamente con el aumento del tiempo [15].

Figura 2-22: Isoterma de adsorción-desorción para AC6-8SG (sin pirólisis).

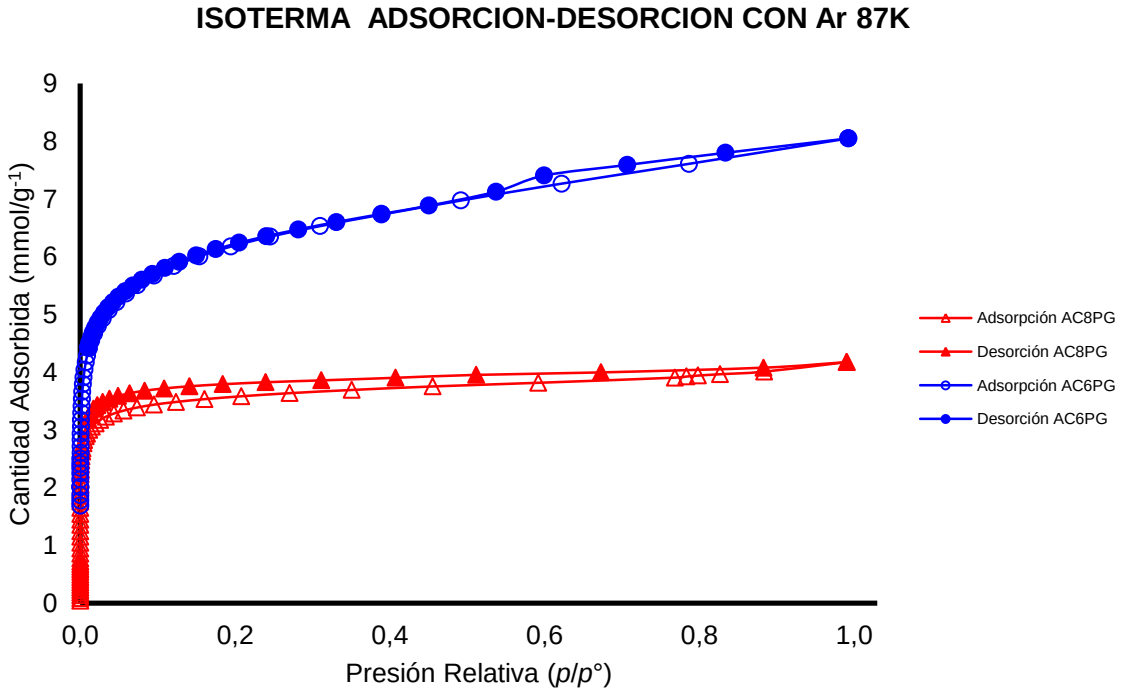


La adsorción de Ar permite establecer un comportamiento similar al obtenido por el índice de yodo, alcanzando mayores adsorciones para los carbones que fueron activados con la metodología sin pirólisis a 8 horas (AC8SG), mientras aquellos activados con la metodología de previa pirólisis (figura 2-23) presentan las menores adsorciones esto

podría indicar que las temperaturas y tiempos en los que se activaron los carbones con previa pirólisis deberían ser reducidos usando una temperatura de activación menor o igual a la pirólisis implicando además el incremento de esta temperatura de pirólisis [16]. Sin embargo esta conjetura debe ser evaluada a nivel experimental y comprobar los resultados al variar las condiciones de activaciones para los carbones activado con previa pirólisis.

Posterior a las isotermas de adsorción con Ar se continua la caracterización con la distribución de tamaño de poro usando la teoría del funcional de densidad para el mismo gas (Ar). La distribución de tamaño de poro para los carbones activados entre 6 y 8 horas por las dos metodologías de activación sin y con pirólisis previa para 900 °C observados en las figuras 2-24 y 2-25 respectivamente muestran el tipo de porosidad que presentan estos carbones activados, centrando su porosidad especialmente en anchos de poros menores de 5 nm con mayores volúmenes entre los anchos de 1 a 2 nm y menores de 1 nm.

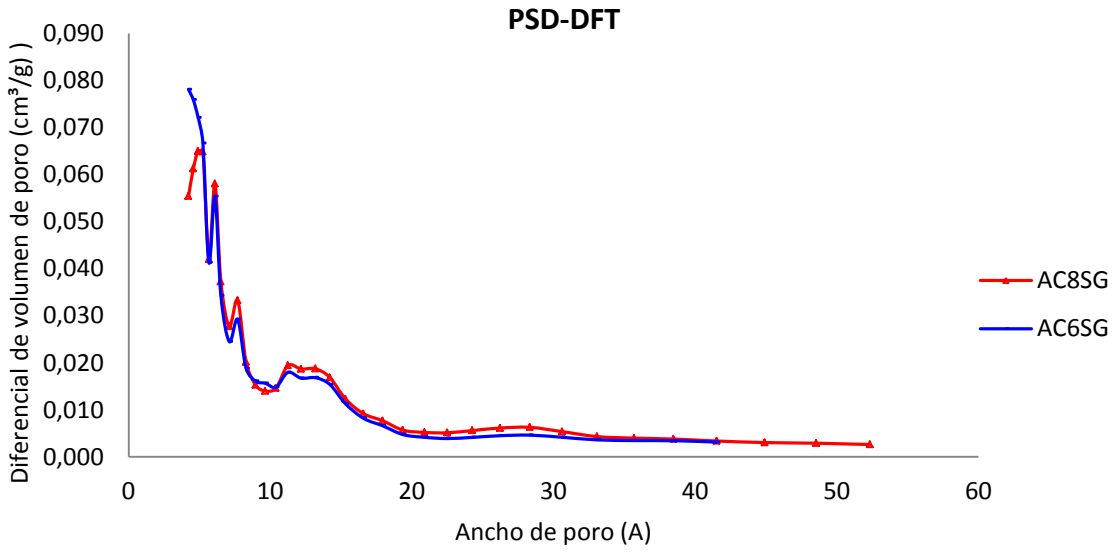
Figura 2-23: Isoterma de adsorción-desorción para AC6-8PG (con pirólisis).



Se puede concluir con los resultados obtenidos tanto en la distribución de tamaño de poro como aquellos vistos en las isotermas de adsorción que las condiciones usadas para sintesar carbones activados predominando un tipo de poro microporoso es satisfactoria y también el actual proceso de síntesis de activación con gases de combustión evaluado puede generar carbones activados microporosos de gran utilidad para los diferentes sectores de la economía.

No hay gran diferencia en la porosidad que se presenta entre los carbones activados sin pirólisis a 900°C durante 6 y 8 horas, pero se logra observar en la figura 2-24 el pequeño incremento para los volúmenes de poro de los materiales AC8SG entre los anchos de poro entre 1-2 nm, los resultados muestran relación con los obtenidos en el índice de yodo y las isotermas de adsorción para los CA sin pirólisis, recordando lo planteado anteriormente acerca del área superficial y el volumen del poro de los CA y la relación proporcional que presentan con el tiempo de activación [15].

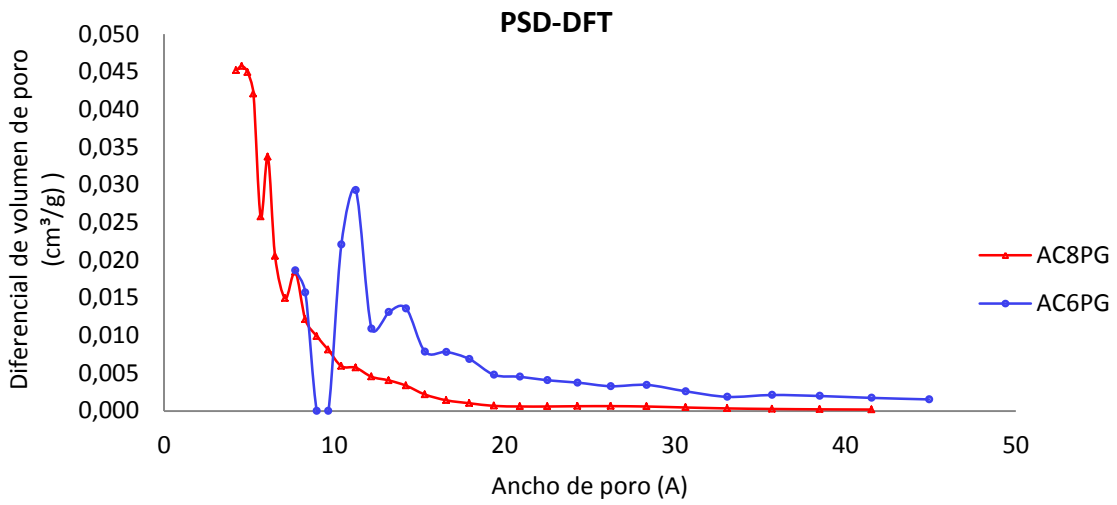
Figura 2-24: Distribución de tamaño de poro para AC6-8SG (sin pirólisis a 900°C).



Contrario a lo que se observa en la figura 2-25, el carbón activado con la metodología de pirólisis previa a seis horapresenta mayores volumenes de poro centrados en los anchos

de poro entre 1-2 nm,ese CA (AC6PG) presentaba las condiciones de menor tiempo de activación visto en la figura 2-25.

Figura 2-25: Distribución de tamaño de poro para AC6-8PG (con pirólisis 900°C).

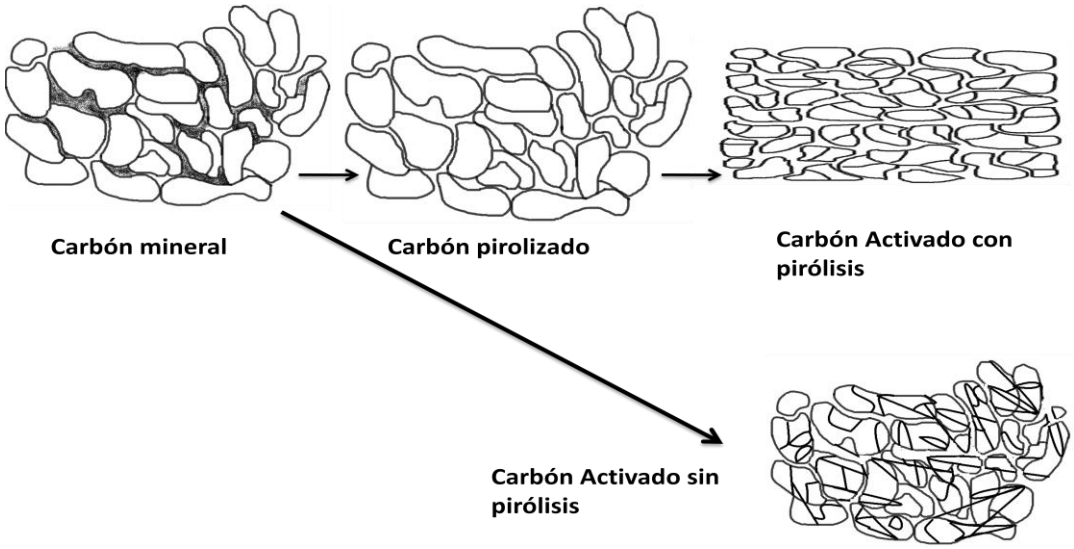


En la figura 2-25 se observa como disminuye el volumen de poroscon el aumento en el tiempo de activación (AC8PG) cuando se ha hecho pirólisis previa a los carbones. La explicación a este hecho se ilustra en la figura 2-26. Se puede ver que para un proceso de activación sin pirólisis previa los carbones con el tiempo van aumentando su porosidad no solo por la eliminación de volatiles donde quedan poros libres si no que además se crean nuevos poros por llevarse a cabo la reacción de oxidación entre los carbonos y el CO_2, que es una reacción lenta comparada con el vapor de agua.

El tiempo mejora la creación de estos poros y a su vez se da un aumento en el área superficial interna del material, el caso contrario cuando se realiza la metodología de pirólisis previa el volumen de poros disminuye al igual que el área superficial, esto se explica debido a que se presentan dos etapas en el carbón. La primera es después de ser pirolizado el carbón; así el char queda con un esqueleto poroso mejorado debido a la eliminación de volatiles pero no hay creación de poros, con un tipo de poro micro y mesoporoso y la segunda etapa se presenta luego de someterse el char a un proceso de activación. Con el aumento del tiempo de activación las moleculas van perdiendo su desorden tomando una configuración ordenada, debido a que los carbonos ya tiene una

historia térmica y son expuestos de nuevo a una mayor temperatura, reduciendosen su poros de anchos mayores y formandosen poros estrechos como se ve en la figura 2-26 y también en la distribución de tamaño de poro para los carbones con pirólisis previa (figura 2-25) [11, 16].

Figura 2-26: Configuración para un carbón activado con y sin previa pirólisis.



En el anexo A se encuentra la linealización empleando la ecuación de BET y Dubinin-Raduskevich con Ar a 87 K para los carbones activados a 900 °C durante 6 y 8 horas con y sin pirólisis previa usando los gases de activación.

Las comparaciones con los parámetros obtenidos de la caracterización por adsorción de Ar a 87 K se observa en la tabla 4. Se resalta la energía de adsorción obtenido por DR para todos los carbones activados que se ubican dentro de los rangos en la literatura para carbones activados con métodos físicos entre 10-50 KJ/mol [8]. El área superficial interna por DR con Ar máxima se obtuvo para los CA sin pirólisis previa de 804 (m^2/g) y mayor volumen total de poro de 0.38 (cc/g) con un volumen de microporos de 0.27 (cc/g), mientras los menores parámetros se obtuvieron para los carbones activados con pirólisis previa con un área superficial interna por DR con Ar 350(m^2/g) y volumen total de poro de

0.12 (cc/g) con un volumen de microporos de 0.12 (cc/g), corroborando lo mostrado en la figura 2-26.

Tabla 2-4: Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K.

PARÁMETROS	MUESTRA			
	AC8SG	AC6SG	AC6PG	AC8PG
$A_{BET\ Ar,}$ (m^2/g)	652	644	500	296
V_{TP}(cc/g)	0.38	0.34	0.23	0.12
d (Å)	23	21	18	16
V_p(cc/g)	0.27	0.25	0.20	0.12
E (KJ/mol)	20.4	22.1	17.4	23.4
A_{DR} (m^2/g)	804	751	581	350
ρ(g/cc)	1.20	1.17	1.46	1.52

Dónde: A_{BET} Área superficial por BET, V_{TP} Volumen total de poro, d. Diámetro de poro promedio, V_p Volumen de microporos por DR, E Energía característica de adsorción, A_{DR} Área superficial interna por DRy ρ densidad de bulto del material.

Nota: en el apéndice B se explica cómo se obtuvo la densidad de bulto del material.

El mejor coque activado sintetizado por Li [60] con gases de combustión generado a partir de una mezcla de gases puros en el laboratorio para las mayores concentraciones de CO_2 a un 50% en composición arroja resultados de área superficial y volumen total de poro de 400 m^2/g y 0.20 cm^3/g; comparando con los resultados obtenidos para la síntesis de carbón activado usando gases provenientes directamente de una combustión para activar carbón exceptuando aquel bajo la metodología de pirólisis previa a 8 horas arrojan mejores resultados, indicando que el actual proceso de síntesis de carbón

activado con gases de combustión es un resultado optimista para continuar investigando en la producción de este material poroso con el proceso de síntesis propuesto.

2.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Con el procedimiento de síntesis de carbón activado propuesto en el actual capítulo se consigue obtener un material poroso a partir de carbón mineral colombiano, con un tipo de porosidad predominantemente microporosa centrado en tamaños de poros entre 1-5 nm, permitiendo así no solo producir materiales de mayor valor agregado a partir de un recurso natural abundante en el país el cual es esencialmente usado para temas energéticos; sino también se convierte un desecho que incrementa los efectos invernaderos en una materia prima fundamental para síntesis de CA.

El carbón que es activado con los gases de combustión además actúa como limpiador del gas que está siendo usado para activar, quedando este gas reducido en CO_2, NO_X y SO_2, debido a que el dióxido de carbono es usado en la reacción de oxidación con el carbono y los NO_X y SO_2 quedan atrapados en el carbón activado cómo se observan en las figuras 2-27 y 2-28, donde se hace seguimiento en la composición de NO_X y SO_2, los cuales se van reduciendo a medida que se activa el material disminuyendo sus concentraciones hasta un 0% que es el momento cuando el material ya ha sido completamente activado, lo que genera un gas más limpio y amigable con el medio ambiente.

Para las dos metodologías de activación evaluadas con y sin pirólisis previa se logra identificar que la metodología sin pirólisis previa arroja mejores resultados produciendo un CA con superiores características en su volumen poroso, volumen microporoso y área superficial visto en la figura 2-26.

Figura 2-27: Composición de NOX durante la activación de CA.

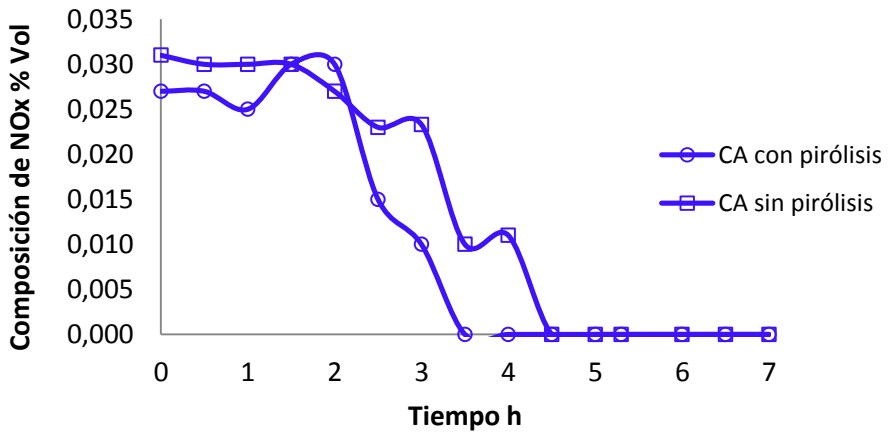
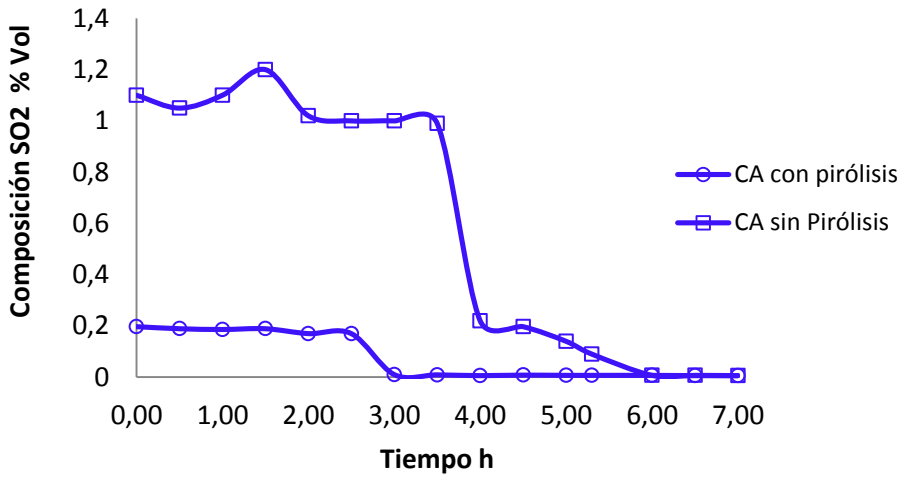


Figura 2-28: Composición de SO2 durante la activación de CA.



3. Preparación de carbón activado con CO_2 puro.

La preparación de carbón activado a partir de carbón mineral usando CO_2 puro como gas activante ha sido ampliamente estudiada [17, 31, 37, 79], estas investigaciones han arrojado que este tipo de carbón activado es un material con características adecuadas para aplicaciones en almacenamiento de metano por adsorción. La actual investigación abre un camino y brinda la oportunidad de aprovechar recursos minerales de carbón bituminoso colombiano para emplearlos en la adquisición de nuevos materiales con mayor valor comercial que la materia prima como lo es el carbón activado con CO_2 puro. A su vez los resultados obtenidos en la síntesis del carbón activado con CO_2 puro son usados para compararse con los resultados obtenidos de la activación utilizando gases de combustión analizada en el capítulo anterior.

3.1 Síntesis de carbón activado con co_2 puro

El proceso de síntesis de carbón activado con CO_2 puro es semejante al método usado en la activación con gases de combustión; como se explicó en el capítulo anterior el proceso de síntesis de CA presenta dos metodologías, la primer metodología tiene dos etapas que consisten en la pirólisis previa del material precursor bajo atmósfera inerte de nitrógeno, seguido por la activación (gasificación parcial) del carbón pirolizado o char utilizando CO_2 puro como gas activante y la segunda metodología de activación consiste en la síntesis de carbón activado en una sola etapa, sin realizar pirólisis previa del precursor, llevando a cabo la pirólisis y activación simultáneamente, las condiciones de operación al igual que en el capítulo anterior son a 900 y 1000°C con tiempos de

activación entre 4-10 horas para cada una de las metodologías de activación; las condiciones son descritas en la figura 3-1 y 3-2.

Figura 3-1: Diseño de experimento para activación de carbón sin pirólisis.

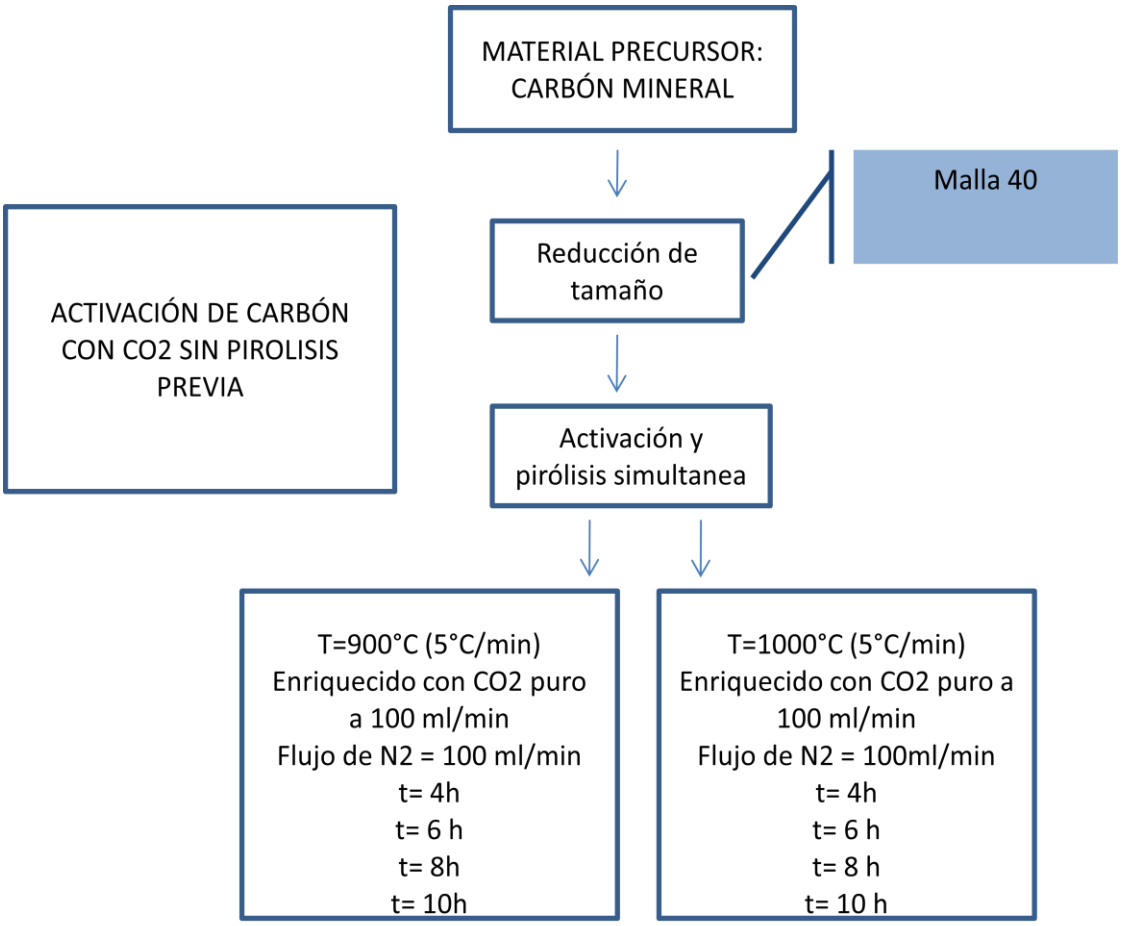
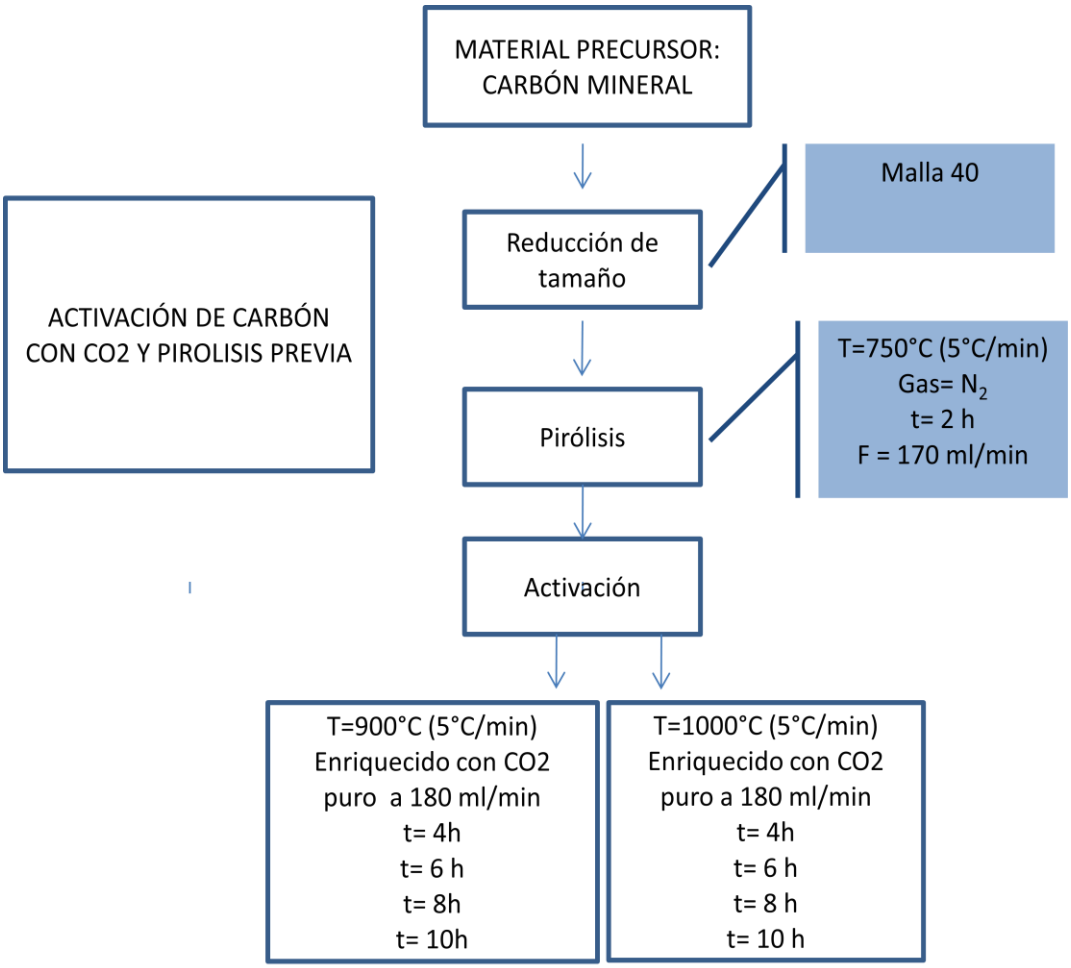


Figura 3-2: Diseño de experimento para activación de carbón con pirólisis.



Las etiquetas presentadas en las tablas 3-1 y 3-2 correspondes a las siguientes siglas, AC indica carbón activado, el número siguiente representa el tiempo de activación de la muestra en horas, la letra P o S posterior al número indica si la muestra fue sometida a previa pirólisis y sin pirólisis respectivamente, la letra C corresponde a la activación con CO_2 puro y el número final indica la temperatura de activación 9 a 900°C o 10 a 1000°C.

Tabla 3-1: Nomenclatura del diseño de experimento sin pirólisis.

Experimento	Malla	T °C	t/h	N2 y CO2-vel mil/min
AC4SC9	40	900	4	100 + 100
AC4SC10	40	1000	4	100 + 100
AC6SC9	40	900	6	100 + 100
AC6SC10	40	1000	6	100 + 100
AC8SC9	40	900	8	100 + 100
AC8SC10	40	1000	8	100 + 100
AC10SC9	40	900	10	100 + 100
AC10SC10	40	1000	10	100 + 100

Tabla 3-2: Nomenclatura del diseño de experimento con pirólisis.

Experimento	Malla	T °C	t /h	CO2-vel mil/min
AC4PC9	40	900	4	180
AC4PC10	40	1000	4	180
AC6PC9	40	900	6	180
AC6PC10	40	1000	6	180
AC8PC9	40	900	8	180
AC8PC10	40	1000	8	180
AC10PC9	40	900	10	189
AC10PC10	40	1000	10	180

3.1.1 Materiales y equipos

Al igual que el carbón activado con gases de combustión, el carbón activado con CO_2 puro se sintetizó a partir de carbón mineral bituminoso procedente de la mina San Fernando S.A. en Amaga- Antioquia; su análisis próximo se describe en la siguiente tabla 3-3; El carbón bituminoso no presentó propiedades de hinchamiento. El carbón se redujo a un tamaño de malla pasante 40 (aproximadamente 0.38 mm).

Tabla 3-3: Análisis próximo carbón mineral.

Material	Humedad residual (%)	Cenizas (%)	Materia volátil (%)	Carbono fijo (%)	Azufre total (%)	Poder calorífico (cal/g)
Carbón Bituminoso	5.02	12.32	37.44	45.22	0.76	6.378

El horno que usó para llevar a cabo las activaciones con CO_2 puro es un horno horizontal de marca LINDBERG BLUE y serie HTF55347C, este horno tiene un ancho, largo y profundidad respectivamente de 60, 90 y 40 cm, en el centro del horno es ubicado un tubo de cuarzo que tiene una longitud aproximada de 1 metro y diámetro 7 cm. La temperatura máxima de operación es 1200°C, voltaje 208/ 240 V y potencia 1250 vatios. El Horno se encuentra dividido en tres zonas, dos laterales y una central, cada zona está equipada con una resistencia eléctrica y termocupla TP II, para asegurar temperatura uniforme a lo largo del equipo (figura 3-3). Antes de realizar la síntesis del carbón activado, el carbón precursor se preparó disminuyéndolo de tamaño en un Micro Molino MF 10 basic 1KA Werke.

Figura 3-3: Horno de lecho fijo horizontal. Tomado de cole-parmer.

3.1.2 Procedimiento de síntesis de carbón activado con CO_2 puro

Para la síntesis de carbón activado se usó CO_2 puro con flujos aproximados de 180 ml/s para la síntesis de CA con pirólisis previa, para la síntesis de CA sin pirólisis previa se usa una mezcla de N_2 y CO_2 con un flujo aproximado de 200 ml/s, estos gases son llevados hasta el horno de calentamiento; allí en el interior del horno se ubica un tubo de cuarzo para controlar la atmósfera en la que es sometida el material precursor (carbón mineral bituminoso), donde se dispone la muestra sobre un soporte en cuarzo con pesos aproximados 10-15 gr y posteriormente ubicado dentro del tubo de cuarzo; cuando finaliza el tiempo de operación la muestra es enfriada en atmósfera inerte de nitrógeno hasta alcanzar temperatura ambiente. Finalmente cuando el carbón activado está frío este es retirado del horno y pesado.

3.2 Resultados y análisis de la caracterización de carbón activado con CO_2

La caracterización del carbón activado con CO_2 puro se realizó inicialmente con índice de yodo para realizar una caracterización preliminar continuando con el análisis de adsorciones de Argón (Ar) a 87K; el equipo y las condiciones de operación usados para caracterizar el CA bajo el proceso de síntesis con CO_2 puro se llevó a cabo bajo las mismas condiciones descritas en el capítulo anterior bajo el literal 2.2.3.

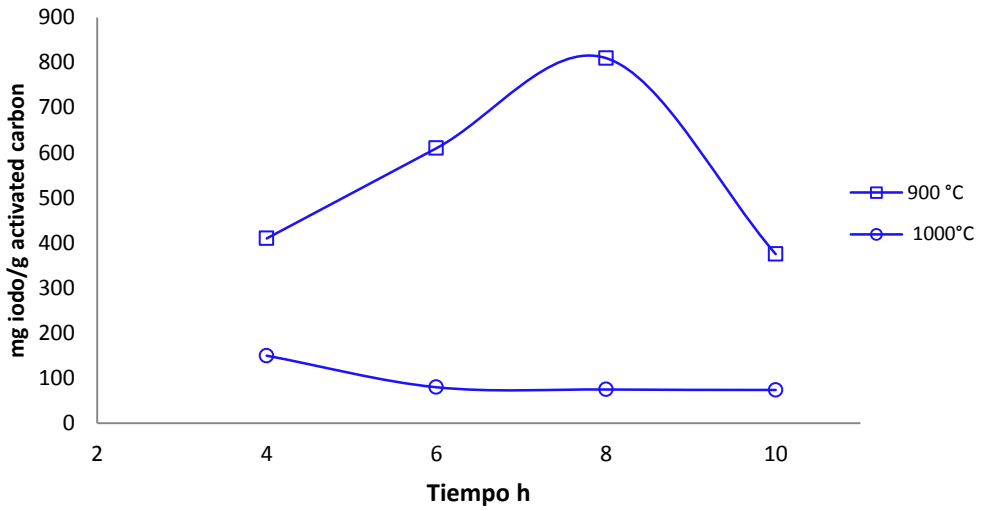
Luego de caracterizar el material poroso usando el proceso de síntesis convencional con CO_2 puro se compararon los resultados obtenidos para el carbón activado con el proceso de síntesis con gases de combustión y el proceso de síntesis con CO_2 puro.

3.2.1 Resultados experimentales para la caracterización de CO_2

Para caracterizar los CA inicialmente se comenzó con la evaluación del índice de yodo para todas las condiciones descritas en las tablas 3-1 y 3-2; en la figura 3-4 se muestran los resultados del Índice para los carbones que fueron activados con la metodología sin pirólisis previa, en esta figura se observa al igual como se vio en el capítulo anterior que

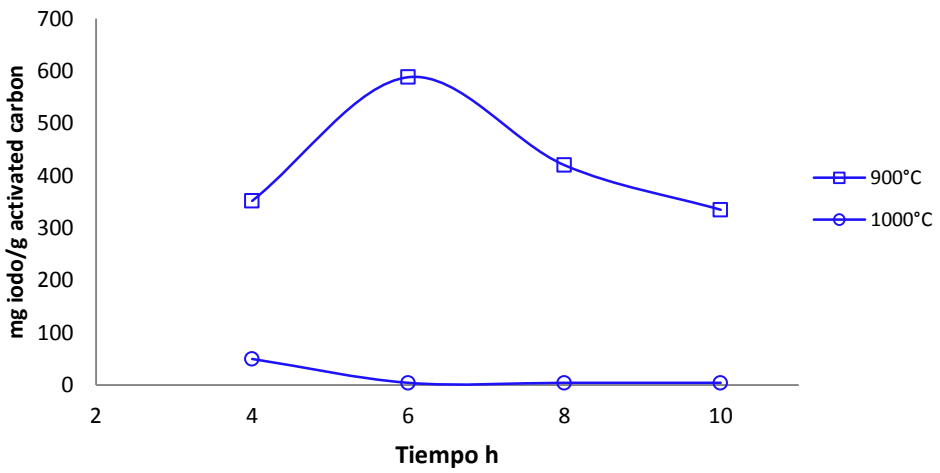
la mejor condición de activación es para la temperatura de 900°C y lo mismo ocurre para los carbones activados bajo la metodología sin pirólisis previa mostrado en la figura 3-5.

Figura 3-4: Indice de Yodo para carbones activados con CO_2 sin pirólisis previa AC4-10SC9-10.



En la figuras 3-4 y 3-5 se alcanzan mayores índices que los obtenidos con la técnica anterior en el capítulo 2, como se ha dicho posiblemente esto se debe a que los gases de combustión para activar los carbones presentaban algunas trazas de humedad lo que hace incrementar el tamaño del poro [16] y también dado que el carbón activado con los gases de combustión estaría actuando como limpiador del gas, atrapando algunos componentes como: NO_x y SO_2 [80] por lo que quedarían reducidos sus espacios libres, debido a que estos componentes o posibles formación de complejos superficiales cierran o bloquean los microporos por lo que su área superficial y porosidad queda reducida.

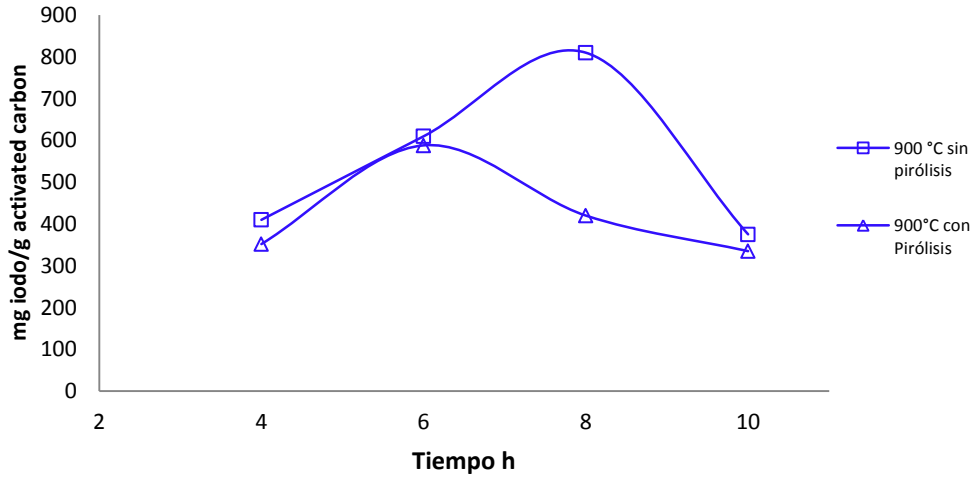
Figura 3-5: Indice de Yodo para carbones activados con CO_2 con pirólisis previa AC4-10PC9-10.



Los resultados obtenidos para las activaciones a la condición de 1000°C, son incluso menores que los alcanzados en el capítulo anterior con gases de combustión, esto se explica por el calentamiento que se alcanza en el horno que se usó para hacer la síntesis de los CA con CO_2, como se explicó arriba este horno presenta 3 zonas y cada una de ellas aseguran una temperatura de operación programada, sensado por termocupla, lo cual significa que la muestra fue sometida exactamente a la temperatura de 1000°C siendo gasificada casi por completo.

Recordando que el método de caracterización con yodo se hizo para seleccionar los materiales con mejores índices y continuar su caracterización, de acuerdo a las figuras 3-6 se observa que aquellos CA para los que se obtuvo mejores valores en cada una de las metodologías de activación con y sin pirólisis previa, son los carbones AC8SC9 (sin pirólisis durante 8 horas a 900°C) y AC6PC9 (con pirólisis durante 6 horas a 900°C); estos resultados son similares a los que se obtuvieron en la activación con gases de combustión; Luego de la caracterización con yodo se continua con la caracterización de Ar a 87 K, esta se hace sobre los materiales AC8SC9 y AC6PC9 y posteriormente se realiza una comparación entre los CA con gases de combustión y CA con CO_2 puro.

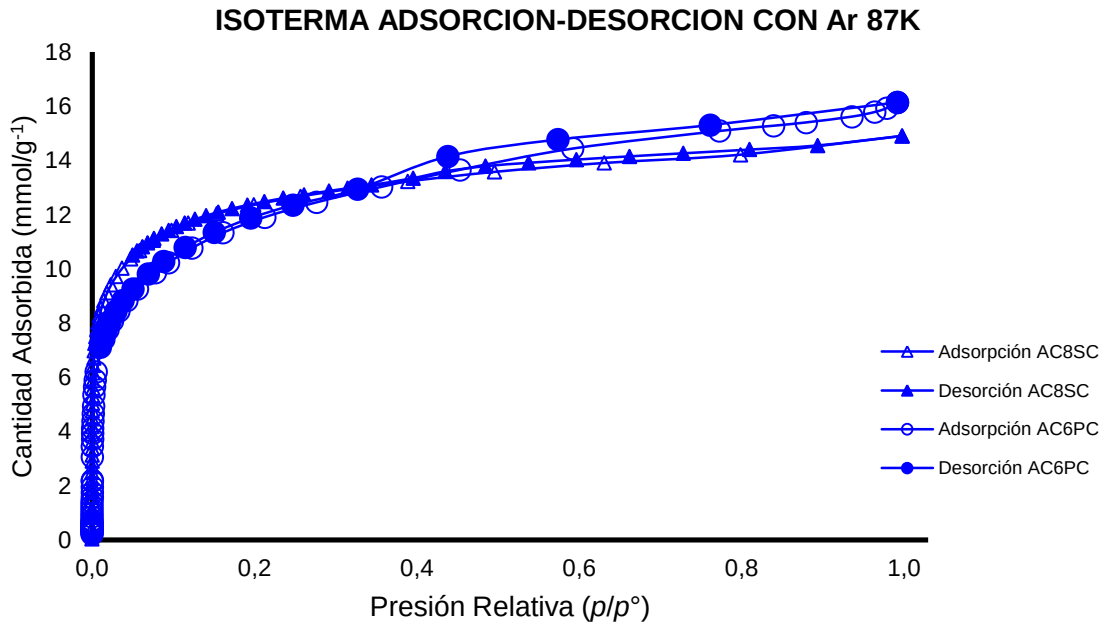
Figura 3-6: Indice de Yodo para carbones activados con CO_2 con y sin pirólisis previa AC4-10PC9 y AC4-10SC9.



Nota: Si la nomenclatura encontrada apartir de este literal omite el número final 10 o 9, indica que son carbones activados a 900 °C.

La caracterización por adsorción de Ar a 87K incluye la isoterma de adsorción-desorción, la distribución de tamaño de poro por DFT y las isotermas de BET y DR. En la figura 3-7 se encuentran las isotermas de adsorción para el carbón activado con CO_2; recordando la clasificación IUPAC esta isoterma está clasificada como tipo I, la cual es característica para materiales microporosos [66] y principalmente activados con CO_2 como se ha mencionado con anterioridad [6]. Para los carbones que fueron activados bajo las condiciones AC8SC (sin pirólisis) se identifica un incremento en la microporosidad y aparentemente sin presencia de mesoporos reconocido por la ausencia de histéresis en la curva de desorción.

Figura 3-7: Isoterma de adsorción para los CA a 900°C con y sin pirólisis previa con CO_2.

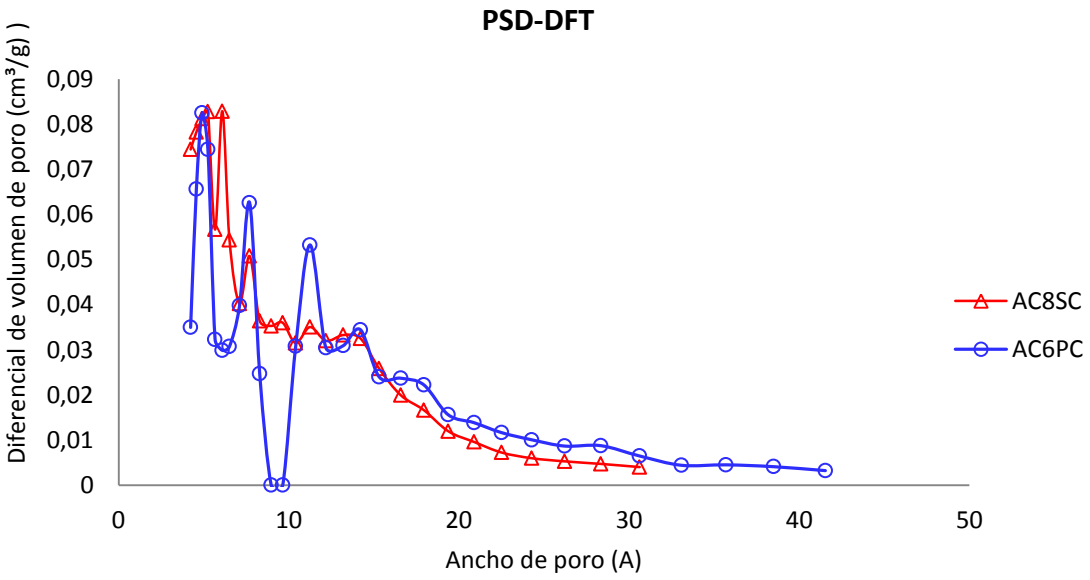


Comparando las isotermas obtenidas en la figura 3-7 para los carbones que fueron activados con las metodologías con y sin pirólisis previa, se verifica la ventaja que presentan las activaciones sin pirólisis (donde se llevan a cabo simultáneamente la pirólisis y activación) frente a los CA activados con pirólisis previa, lo que se comprueba al observar las distribuciones de tamaño de poro ilustrada en la figura 3-8 donde se encuentra que efectivamente los carbones bajo las condiciones AC8SC tienen porosidad más estrecha que los carbones activados bajo las condiciones AC6PC, presentando mayores volúmenes de poros para tamaños de poros menores de 1.5 nm.

Los carbones AC6PC alcanzan anchos de poros mayores que 2nm, observado por una pequeña histéresis presentada en la figura 3-7 para la curva de desorción del AC6PC (recordemos que estos dos tipos de CA mostraron mejores características para cada una de las metodologías con y sin pirólisis previa en el índice de yodo). Cuando se realiza pirólisis previa como se explica en la figura 2-26 en el capítulo 2, el char presenta mayor volumen de poros especialmente para anchos de poros mayores que 2 nm, rango en el

cual se encuentran los mesoporos, debido a la eliminación de volátiles y liberación de estos espacios ocupados y a medida que es sometido el char al proceso de activación, las moléculas son reacomodadas con el tiempo y van perdiendo su mesoporosidad generándose pequeños espacios de volúmenes microporosos. Ver figura 3-8.

Figura 3-8: Distribución de tamaño de poro para los CA a 900°C con y sin pirólisis previa con CO_2.



En el anexo A se encuentra la linealización para la ecuación de BET y Dubinin-Raduskevich con Ar a 87 K de los carbones activados a 900 °C durante 6 y 8 horas con y sin pirólisis previa usando CO_2 como gas activante.

En la tabla 3-4 se visualizan los parámetros obtenidos con la caracterización por adsorción de Ar a 87 K en los CA AC8SC y AC6PC. La mayor área superficial interna obtenida usando D-R se consiguió para el carbón bajo las condiciones AC8SC, alcanzando un área de 1252 m2/g con un volumen total de poro de 0.43 cc/g y un volumen de microporos de 0.40 cc/g, lo que significa que este material es principalmente microporoso con unos cuantos mesoporos; lo cual lo perfila como un material con condiciones favorables para evaluar la aplicación de almacenamiento de gas natural (metano).

La aplicación de almacenamiento de metano requiere un material predominante mente microporoso pero con presencia de unos cuantos mesoporos para permitir el ingreso de la molécula de metano en los poros estrechos donde son llevadas a cabo las adsorciones.

Tabla 3-4: Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con CO_2.

PARÁMETROS	MUESTRA	
	AC8SC	AC6PC
A_{BET} (m^2/g)	1007.1	925
V_{TP} (cc/g)	0.43	0.46
d (Å)	17	20
V_p(cc/g)	0.400	0.374
E (KJ/mol)	18.6	17.7
A_{DR} (m^2/g)	1252	1116
ρ(g/cc)	1.18	1.09

Done: A_{BET} Área superficial por BET, V_{TP} Volumen total de poro, d. Diámetro de poro promedio, V_p Volumen de microporos por DR, E Energía característica de adsorción, A_{DR} Área superficial interna por DR, ρ densidad del material.

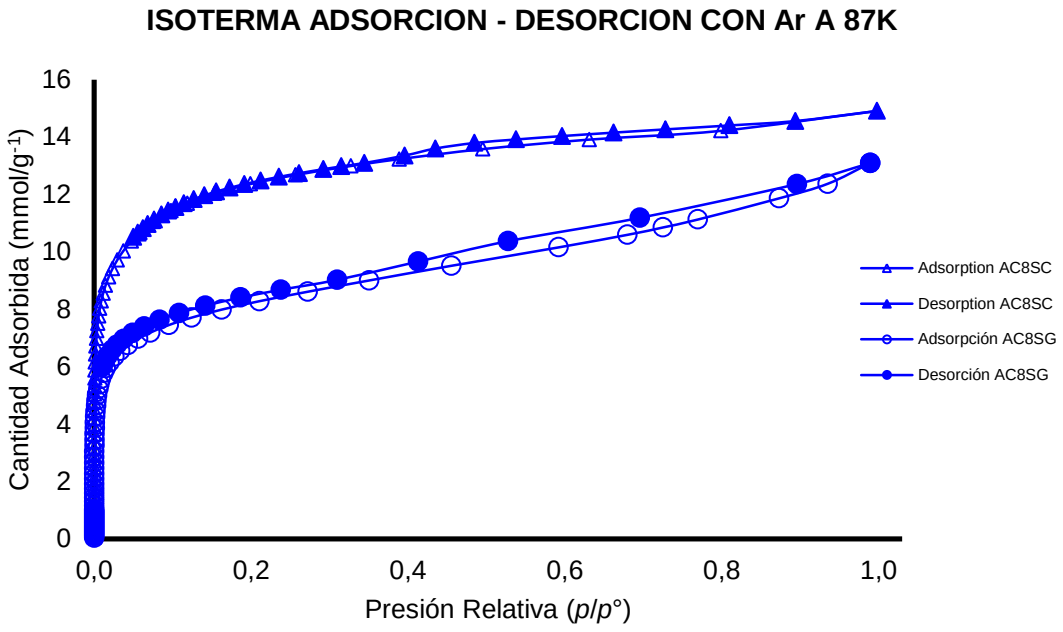
3.2.2 Resultados experimentales en la comparación entre CA con CO_2 y gases de combustión

Las isotermas de adsorción comparadas en la figura 3-9 de los materiales que obtuvieron los mejores parámetros con la metodología de activación sin pirólisis previa a 900°C durante 8 horas por ambos procesos de síntesis con gases de combustión y con CO_2 puro muestran un comportamiento principalmente tipo I de acuerdo a la clasificación de IUPAC.

El comportamiento asintótico a bajas presiones relativas demuestran la gran microporosidad que presentan este tipo de CA sintetizados para condiciones sin pirólisis [18], aunque los carbones que fueron activados usando directamente gases de combustión tienen una pequeña mesoporosidad [81].

Lo anterior se explica por las pequeñas trazas de humedades que pudo contener los gases de combustión usados para activar el carbón; tal como se ha mencionado, al combinarse una activación con CO_2 y vapor de agua, la molécula de agua presenta mayor velocidad de reacción que el CO_2, abriendo más rápidamente espacios (poros) y permitiéndole al CO_2 ingresar en los microporos con mayor facilidad creando un aumento en la estructura mesoporosa. [11, 82].

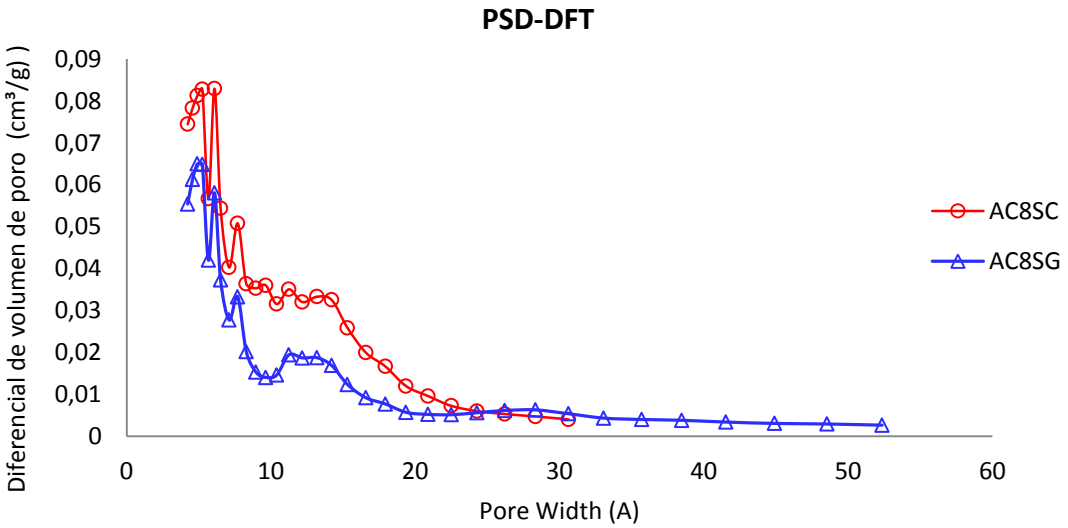
Figura 3-9: Isoterma de adsorción para los CA a 900°C sin pirólisis previa con CO_2 y gases de combustión.



Con base en la distribución de tamaño de poro de la figura 3-10 de los materiales AC8SC y AC8SG discutidos en la isoterma de adsorción anterior, se concluye que ambos CA

tienen similares anchos de poros, la diferencia radica en que los carbones activados AC8SC (con CO_2 y sin pirólisis) presentan mayores volúmenes de poro comparados con los carbones activados AC8SG (con gases de combustión y sin pirólisis) para los tamaños de poros menores que 1 nm y menores que 2 nm (excluyendo la mesoporosidad presentada por AC8SG que se explicó con anterioridad). Como se ha dicho esta diferencia en volúmenes se debe a que los carbones que fueron activados usando los gases de combustión, están actuando como limpiadores del mismo gas, atrapando algunos de sus componentes como NOx, SO_2 y otros.

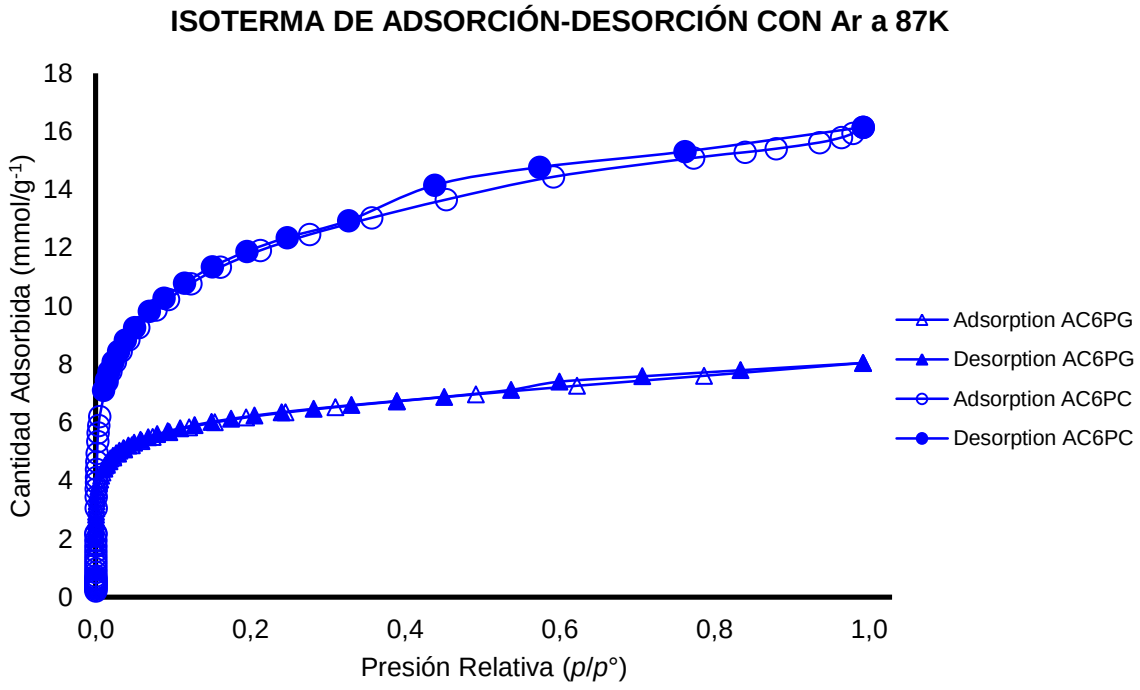
Figura 3-10: Distribución de tamaño de poro para los CA a 900°C sin pirólisis previa con gases de combustión y CO_2.



Ahora evaluando las diferencias y similitudes que presentan los CA AC6PC y AC6PG (pirólisis previa con CO_2 y gases de combustión) se identifica un comportamiento tipo I en ambos procesos de síntesis visto en la figura 3-11, así que al igual que los CA analizados en la figura 3-9, éstos presentan características microporosas, aunque los CA sin pirólisis previa muestran mayores cantidades adsorbidas de Ar que los CA con pirólisis previa. Los resultados son coherentes con los reportados a lo largo de la investigación.

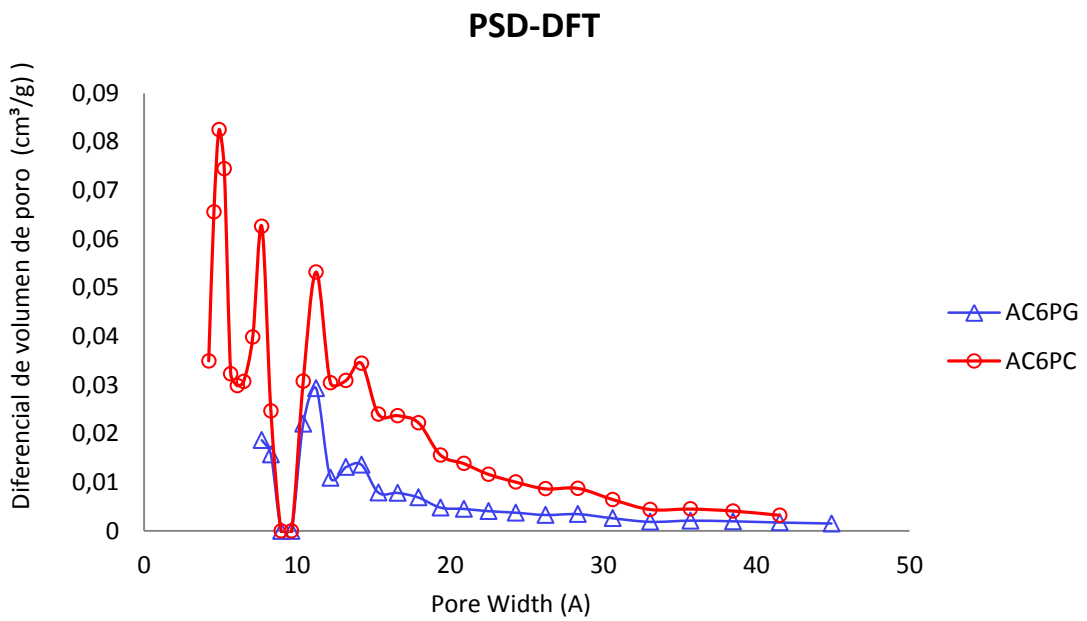
Las diferencias entre ambos carbones activados con pirólisis para cada proceso de síntesis, se puede observar que los CA con CO_2 puro adsorbe mayor cantidad de Ar que los activados con los gases de combustión, evidenciando un desarrollo de mayor área superficial interna. Lo anterior se debe al uso de los poros que van siendo ocupado por los compuestos que contienen el gas de combustión en el CA, lo que disminuye sus espacios libres y la capacidad de adsorción del Ar y otros gases como el metano.

Figura 3-11: Isoterma de adsorción para los CA a 900°C con pirólisis previa con CO_2 y gases de combustión.



Ambos CA con pirólisis previa sintetizados por los dos procesos con gases de combustión y CO_2 presentan porosidad similar entre tamaños de poros de 0.8 a 4 nm vistos en la figura 3-12, pero al igual que se observó en la figura 3-10, los carbones que fueron activados usando CO_2 puro, tienen mayores volúmenes de poros para los anchos mencionados.

Figura 3-12: Distribución de tamaño de poro para los CA a 900°C con pirólisis previa con gases de combustión y CO_2.



En la tabla 3-5 se puede identificar las diferencias que presentan los CA con los diferentes métodos de activación con y sin pirólisis y además la diferencia encontrada entre cada proceso de síntesis con gases de combustión y con CO_2. Como se mencionaba con anterioridad, los parámetros de área superficial interna y volumen total de poro y microporo distinguen al CA con CO_2 con mejores características que aquel activado con gases de combustión, lo cual explica la mayor capacidad de adsorción de argón de este tipo de materiales.

Sin embargo se resalta que para los CA activados bajo los dos procesos de síntesis con ambas metodologías de activación son microporosos, siendo esta una de las condiciones esenciales para la aplicación de almacenamiento de metano que será evaluada en el próximo capítulo.

Tabla 3-5: Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con gases de combustión y CO_2.

PARÁMETROS	MUESTRA			
	AC8SG	AC6PG	AC8SC	AC6PC
A_{BET} (m^2/g)	652	500	1007.1	925
V_{TP} (cc/g)	0.375	0.231	0.430	0.460
d ($\dot{A}$)	23	21	17	20
V_p(cc/g)	0.270	0.195	0.400	0.374
E (KJ/mol)	20.4	17.42	18.6	17.7
A_{DR} (m^2/g)	804	581	1252	1116
ρ_b (g/cc)	1.20	1.46	1.18	1.09

En el anexo A se encuentra otros parámetros obtenidos por la ecuación de BET y Dubinin - Raduskevich con Ar a 87 K para los carbones activados a 900°C con gases de combustión y CO_2.

En la tabla 3-6 se encuentran algunos parámetros de caracterización para diferentes carbones activados por métodos físicos a partir de carbón mineral reportados en la literatura, las 5 primeras referencias son datos reportados para CA con aplicación de almacenamiento de metano. Comparando los resultados obtenidos en la tabla 3-5 para los CA con los diferentes procesos de síntesis reportados en esta investigación y excluyendo el material AC6PG, se puede decir que estos resultados son comparables con los hallados en la literatura tanto para parámetros de área superficial como para volumen total de poro y microporo.

Tabla 3-6: Parámetros de Caracterización para CA en la literatura.

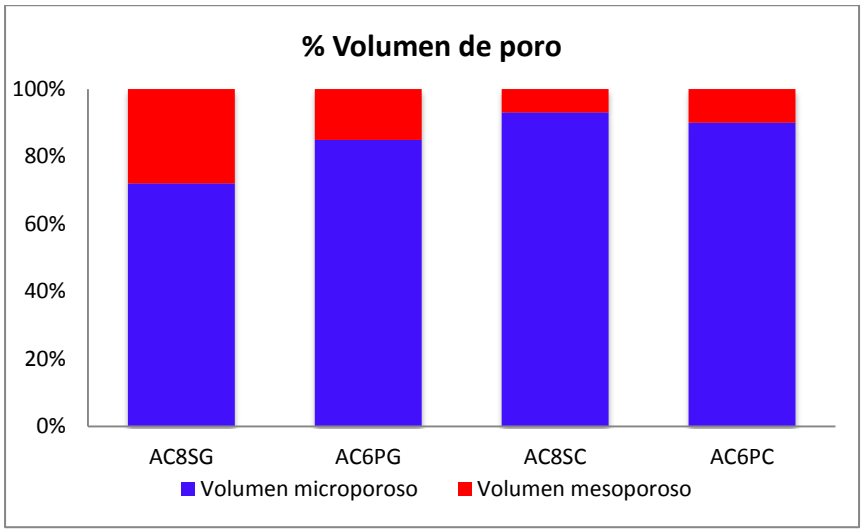
Carbón activado	Área superficial (m^2/g)	V_{tp}(cc/g)	V_p(cc/g)	Referencia
A10	1000	-	-	Do D.[83]
Norit AC	860	0.55	0.48	Guan C.[84]
KT	668	-	0.47	Martin A.[85]
Carbotech	885	-	0.51	Martin A.[85]
BPL -Calgon	1150	0.43	-	Himeno S.[86]
F-400 A	763	0.349	0.303	Paulsen[87]
F-200	602	0.248	0.288	Paulsen[87]
F-400 B	652	0.299	0.386	Paulsen[87]

3.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Las isotermas de adsorción obtenidas para los carbones activados tanto con gases de combustión y CO_2 con y sin pirólisis previa presentan principalmente una configuración tipo I característica para materiales microporosos de acuerdo con la clasificación IUPAC (ver figura 3-13). Sin embargo los carbones activados con gases de combustión tienen alguna presencia de mesoporos, lo cual se explica por la activación con vapor de agua presente en los gases de combustión.

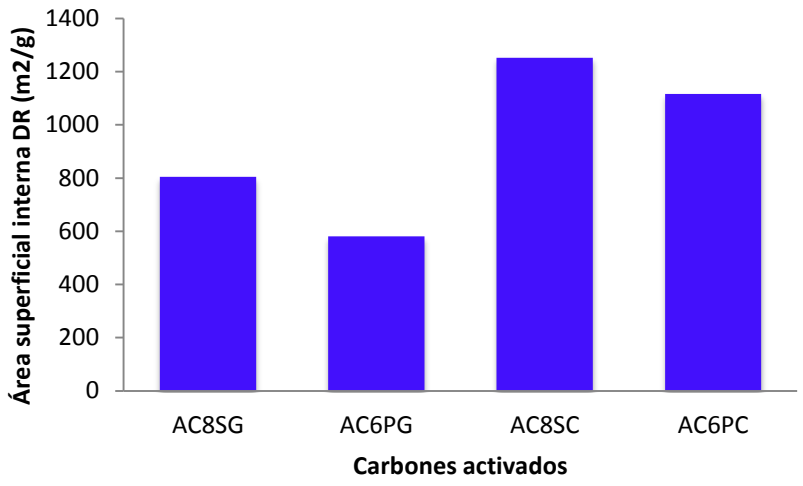
Especialmente los carbones que fueron activados sin pirólisis previa generaron mayores áreas superficiales (figura 3-14) y volúmenes de poro total para ambos carbones hechos por los dos procesos de síntesis (CO_2 y gases de combustión).

Figura 3-13: Volumen de microporos y mesoporos de CA con CO_2 y Gases de combustión.



En la comparación entre los carbones activados con gases de combustión y CO_2 puro para cada una de las metodologías evaluadas, se concluye que los carbones activados con la misma metodología (sin pirólisis o con pirólisis) presentan rango de tamaños de poros semejantes, lo que implica que los gases de combustión logran generar tamaños de poros en los mismos rangos que los obtenidos directamente con CO_2, pero los CA que son sintetizados con CO_2 puro tienen mayores volúmenes de poros debido a que todos sus poros se encuentran libres en comparación de los CA usando gases de combustión.

Figura 3-14: Área superficial de CA con CO_2 y gases de combustión.



Aunque todos los carbones presentan características para evaluar la aplicación de almacenamiento de metano debido a su estructura interna principalmente microporosa, el material que mejor se perfila para esta aplicación es el carbón AC8SC dado que presenta mayor área superficial y también mayor volumen total predominantemente microporoso, recordando que esta aplicación de adsorción de metano en materiales porosos está relacionado directamente con el área superficial y el volumen de microporos.

4. Almacenamiento de metano en carbón activado.

Uno de los combustibles que impactan positivamente en el sector transporte es el gas natural vehicular, con un alto contenido de metano Superior al 85%, debido a que su combustión genera un menor aporte de dióxido de carbono por unidad energética, con respecto a los otros combustibles [88]. Los vehículos acondicionados para operar con gas natural vehicular continúan creciendo cada vez más a nivel mundial, aunque su desarrollo a gran escala se ha frenado por el alto costo y el espacio que necesita el sistema de almacenamiento de gas natural comprimido, sobre todo los problemas asociados al almacenamiento a alta presión superior a 25 MPa.

La búsqueda de nuevas alternativas para el transporte de combustibles, ha llevado a las investigaciones de los últimos años a concentrarse en el desarrollo de materiales porosos cuyas propiedades favorezcan el almacenamiento de combustibles amigables con el medio ambiente. La tecnología de almacenamiento de gas natural (Metano) por adsorción en materiales altamente poroso como el carbón activado, aumenta las posibilidades de usar el gas natural como una opción recomendable para vehículos y sobre todo a presiones relativamente bajas del orden de 2-4 MPa.

El gas natural adsorbido es usualmente almacenado en cilindros livianos llenados con materiales altamente porosos, alcanzando un factor de almacenamiento (volumen de metano adsorbido a STP/ volumen de depósito) de 78 para vehículos ligeros y 120 para vehículos pesados [89]. El almacenamiento de metano en carbón activado obtenido a partir de carbón mineral ha sido ampliamente estudiado [17, 42, 84-86, 90, 91], perfilándose como precursor adecuado para generar un material con propiedades optimas tales como alta microporosidad, área superficial y otros necesarias para el almacenamiento de metano.

Debido a la disponibilidad de carbón mineral en las diferentes regiones de Colombia la tecnología de almacenamiento de gas natural por adsorción para uso como combustible en vehículos, es recomendable ser explorada. Lo anterior, debido a que se estaría generando un producto a partir del carbón mineral de mayor valor agregado, que a su vez reemplazaría la gasolina como combustible principal de vehículos.

Las actuales investigaciones para el almacenamiento de gas natural por adsorción en materiales porosos están encaminadas en la búsqueda de materiales principalmente microporosos con un tamaño promedio de poro del orden de 1.14 nm dado que el diámetro de una molécula de metano es 0.38 nm [92]. Esto significa que se debe desarrollar materiales microporosos en lugar de meso y macroporosos [93] aunque el mesoporo es necesario para ser usados como caminos hacia los poros más estrechos. Aunque en Colombia el tema de almacenar metano usando la tecnología de adsorción en materiales porosos no ha sido ampliamente investigado se conoce la investigación de García A. quien ha explorado sobre esta técnica, centrándose en las características principales que debe tener el material poroso para mejorar la adsorción de metano; García evaluó monolitos de carbón activado a partir de cascara de coco, cuesco de palma y carbón bituminoso, este último con un volumen de poro de 0.19 cc/ g aproximadamente [94, 95].

4.1 Caracterización de carbón activado con metano a altas presiones

La caracterización de materiales porosos con metano ha cobrado mayor importancia dado que permite evaluar con mayor facilidad la microporosidad para aquellos materiales que presentan estrecha porosidad especialmente para aquellos materiales con tamaños de poros menores de 0.7 nm, debido a que no se presenta problemas difusionales como con el nitrógeno a 77K (196°C)a presiones relativas bajas entre 10^{-8}-10^{-4} [96], en las cuales se impide valorar la estrecha porosidad encontrada en las anteriores condiciones subcríticas. Adicionalmente, la molécula de metano es simétrica de forma esférica y no presenta momento dipolar o cuadrupolar como las moléculas de N_2 y CO_2.

Se conoce que el tipo de fuerzas de Van de Waals que influyen en la adsorción son de dispersión de London por lo cual el metano tiende a no mostrar preferencias por sitios específicos, lo cual es de gran importancia dado que el gas natural contiene diferentes moléculas polares como CO_2, H_2O, hidrocarburos los cuales prefieren un especifico sitio activo [8]. La búsqueda de la caracterización de materiales porosos con metano se ha dado además con el fin de acercarse a las condiciones de una aplicación específica como lo es el almacenamiento de gas natural vehicular en carbón activado [47, 83, 97,98].

La adsorción de metano se lleva a cabo a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (25°C). A esta temperatura ya se encuentra el fluido en condiciones supercríticas dado que la temperatura critica del metano es -82.7°C y se encuentra en estado gaseoso; por lo tanto, el proceso de adsorción se recomienda hacerlo a altas presiones para lograr adsorber el gas en los microporos del material poroso.

En la literatura se conocen algunos modelos teóricos para la descripción de la adsorción de metano a altas presiones como el modelo de Langmuir, Toth, Langmuir-Freundlich, modelo de Herbst y entre otros, para evaluar la cantidad de metano absoluta adsorbida en los materiales porosos. El modelo de Herbst o conocido también como Modelo de 3 Términos se observa en la ecuación4.1, donde n_{max}es la máxima cantidad adsorbida en el material poroso, f es la fugacidad del gas (debido a la no idealidad del gas a altas presiones), k es la constante de la ley de Henry, λ es el volumen molar de la fase adsorbida.

$$\mathrm{N_{abs}} = \mathrm{n_{max}} \frac{\mathrm{f}}{\mathrm{f+k\exp[(\lambda P)/(RT)]}} \qquad \textbf{(4.1)}$$

El modelo de Langmuir se describe en la ecuación4.2 donde b es la afinidad de adsorción (verecuación4.3), el modelo de Toth se describe en la ecuación 4.4 donde t es la constante de heterogeneidad del material y por último el modelo de Langmuir-Freundlich es descrito en la fórmula 4.5

$$\mathrm{N_{abs}} = \mathrm{n_{max}} \frac{\mathrm{bf}}{\mathrm{1+bf}} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Dónde:

$$b = k_0 \exp\left(\frac{h_{st}}{RT}\right) \quad \textbf{(4.3)}$$

$k_0$es la constante de equilibrio, h_{st}es el calor isostérico de adsorción yRConstante de gases.

$$N_{abs} = n_{max} \frac{bf}{[1+(bf)^t]^{1/t}} \quad \textbf{(4.4)}$$

$$N_{abs} = n_{max} \frac{bf^t}{1+(bf)^t} \quad \textbf{(4.5)}$$

Las expresión 4.1-4.5 corresponden a los modelos de isotermas que exhiben un comportamiento tipo I en fluidos a condiciones supercríticas, como sucede con el metano, en el que se da la adsorción por formación de monocapas o por dos capas cerca de la superficie del sólido a altas presiones. Sin embargo, Si la presión es lo suficientemente alta, en aquellos poros pequeños se podría formar hasta tres capas de moléculas del adsorbato debido a la alta energía de adsorción debido al solapamiento de los potenciales de adsorción de las paredes opuestas del poro [83].

Los modelos empíricos de las ecuaciones 4.2, 4.4 y 4.5se han encontrado en la literatura que presentan mayor aproximación para las adsorciones de fluidos supercríticos en carbones activados [46,85,99]. El modelo de Langmuir es el modelo más simple que describe la formación de monocapa, asumiendo una superficie homogénea del adsorbente y todos los sitios de adsorción presentan la misma energía de adsorción, su curva es típica para carbones activados microporosos, el modelo de Toth es comúnmente usado para carbones activados heterogéneos [85].

4.2 Desarrollo experimental

Las muestras de carbón activado en las cuales fueron llevadas a cabo las adsorciones de metano a alta presión se seleccionaron de acuerdo con los resultados obtenidos en el

índice de yodo, microporosidad y área superficial descritos en los capítulos 2 y 3. Se tomaron dos muestras de cada uno de los cuatro procesos de síntesis del carbón activado con gases de combustión y CO_2 puro con y sin pirólisis previa, teniendo un total de 8 muestras. Las condiciones de síntesis de cada uno de los carbones activados se describen en la tabla 4-1 y 4-2 al igual que sus etiquetas correspondientes.

Tabla 4-1: Condiciones de síntesis para aquellos carbones activados con gases de combustión a 900°C.

Muestra	**Pirólisis**	**Temperatura De activación**	**Tiempo**
AC6PG	Previa pirólisis	900°C	6 h
AC8PG	Previa pirólisis	900°C	8h
AC6SG	Sin pirólisis	900°C	6h
AC8SG	Sin pirólisis	900°C	8h

Tabla 4-2: Condiciones de síntesis para aquellos carbones activados con CO_2 puro a 900°C.

Muestra	**Pirólisis**	**Temperatura De activación**	**Tiempo**
AC6PC	Previa pirólisis	900°C	6 h
AC8PC	Previa pirólisis	900°C	8h
AC6SC	Sin pirólisis	900°C	6h
AC8SC	Sin pirólisis	900°C	8h

4.2.1 Equipo

EL equipo donde se llevaron a cabo los procesos de adsorción a alta presión (figura 4-1) es de marca Particulate System de la serie HPVA-100, este equipo está diseñado para obtener isotermas a alta presión usando diferentes gases como Hidrogeno, metano y dióxido de carbono mediante análisis volumétricos. La técnica volumétrica se describe detalladamente en el anexo B.

Figura 4-1: Sistema de alta presión.

El sistema de alta presión cuenta con dos puertos principales, un puerto de vacío (derecha figura 4-1) y un puerto de análisis (izquierda figura 4-1). El puerto de vacío se encuentra acoplado a una bomba de vacío con capacidad de hasta 10 μmTor y un horno de calentamiento hasta 200°. El puerto de análisis incluye la cámara colectora del gas y

de la muestra, con dos transductores de presión para cada una de ellas, el recipiente que contiene la muestra puede ser sumergido en un sistema de enfriamiento (ver Figuras 4-2 y 4-3).

Figura 4-2: Esquema sistema alta presión.

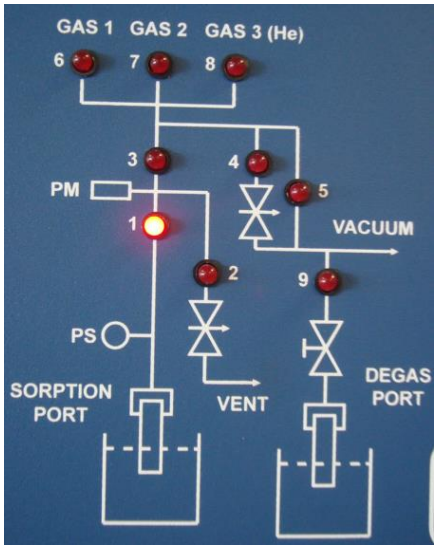
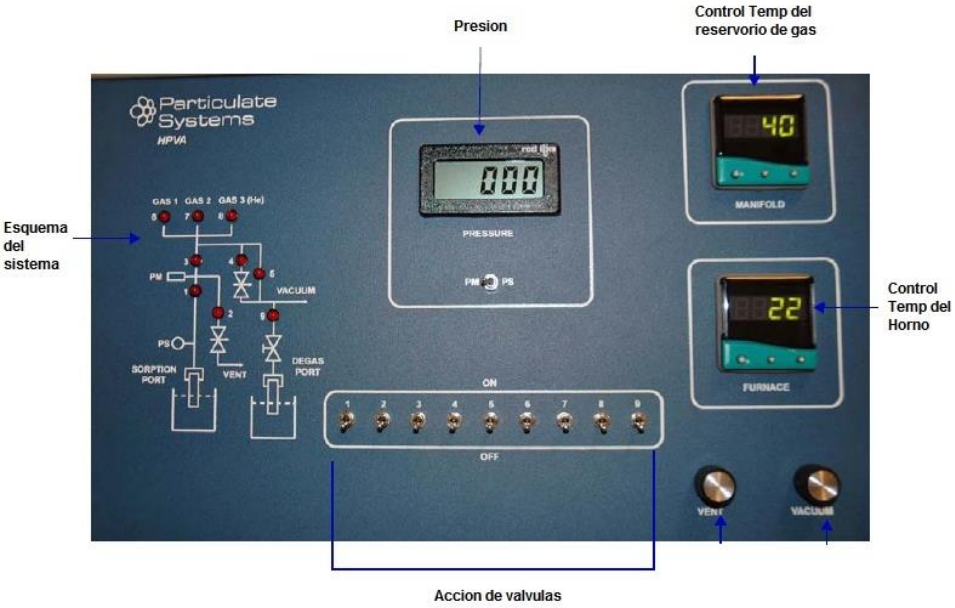


Figura 4-3: Panel frontal sistema de alta presión.



4.2.2 Condiciones de operación

Las adsorciones a alta presión se llevaron a cabo sobre los diferentes carbones activados mencionados al inicio del literal 4.2 con pesos de muestra entre 0.8-1.3 gramos. La primera etapa del proceso consistió en la desgasificación de la muestra para eliminar humedad y otros componentes presentes al interior de ella: el carbón activado se calentó hasta 200°C alcanzando un vació de 10 µmTorr (1.33e-5 Bar), durante 12 horas. El proceso de adsorción se realizó a temperatura ambiente (25°C), sumergiendo la cámara de la muestra en un baño de enfriamiento durante todo el proceso para asegurar la temperatura de 25°C; la presión final de adsorción alcanzada en el proceso para las diferentes muestras fue entre 2.7-3.5 bar.

4.3 Resultados experimentales y análisis de la adsorción de metano en carbón activado

Los resultados experimentales presentados sobre la cantidad de adsorción-desorción de metano en carbón activado son unidades de exceso en mmol/g a STP (condición estándar de presión a 1 bar y Temperatura a 273 K), dado que experimentalmente no es posible obtener la cantidad absoluta adsorbida en el material a altas presiones representada por la ecuación 4.6.

$$N_{abs} = N_{exc} + \rho_b V_{ad} \qquad \textbf{(4.6)}$$

Donde N_{abs} (mmoles/g) son las moles absolutas adsorbidos en el material, N_{exc} (mmoles/g) son las moles en exceso adsorbidos en el material, ρ_b (mmoles/cc) es la densidad de bulto del gas (metano), V_{ad} (cc/g) volumen de la fase adsorbida en y $\rho_{intporo}$ (mmoles/cc) densidad del gas (metano) al interior del poro.

A bajas presiones se puede asumir que la $\rho_b \ll \rho_{intporo}$, donde es posible despreciar el término de la derecha en la ecuación 4.6 y de este modo los moles absolutos serían casi iguales a los moles en exceso adsorbidos. Para adsorciones a altas presiones el anterior supuesto es posible asumirlo porque la fase adentro del poro se encuentra en estado

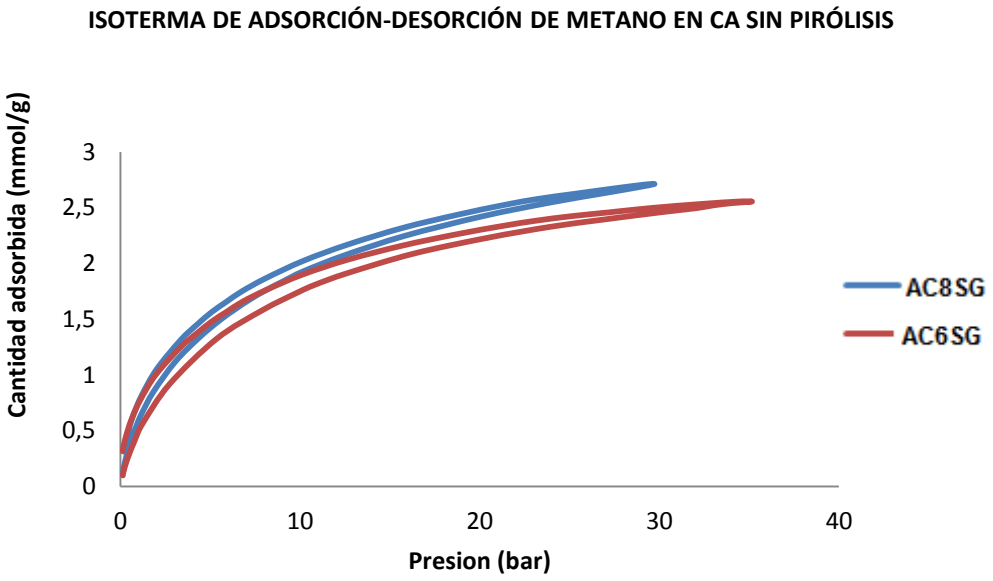
gaseoso por lo que las anteriores densidades serían equivalentes (ρ_b y $\rho_{intporo}$) y las moles de exceso N_{exc} son la diferencia entre las moles absolutas adsorbidas y la cantidad de moléculas que tienen una densidad igual a la densidad de bulto del gas ρ_b es decir que no están adsorbidas y que son desplazadas por el volumen de la fase adsorbida o V_{ad}.

4.3.1 Isotermas de adsorción – desorción de Metano en carbón activado con gases de combustión a condición STP

En la figura 4-4 se presentan las isotermas de adsorción de metano para el carbón activado con gases de combustión sin pirólisis previa durante 6 y 8 horas de activación (AC6SG y AC8SG) a 900°C y en la figura 4-5 se observan las isotermas de adsorción para los carbones activados con gases de combustión con pirólisis previa durante 6 y 8 horas (AC6PG y AC8PG) a 900°C. Los resultados encontrados en las adsorciones con metano son similares a las adsorciones con Ar y con respecto al índice de yodo reportados en el capítulo 2 donde se aprecia las mayores cantidades adsorbidas para los CA por la metodología sin pirólisis previa. Se observó el mismo resultado con respecto a las condiciones de operación, en las que obtuvo mayores cantidades adsorbidas para las muestras activadas sin pirólisis previa durante 8 horas (AC8SG) y aquellas activadas con pirólisis previa durante 6 horas (AC6PG), ambas con gases de combustión.

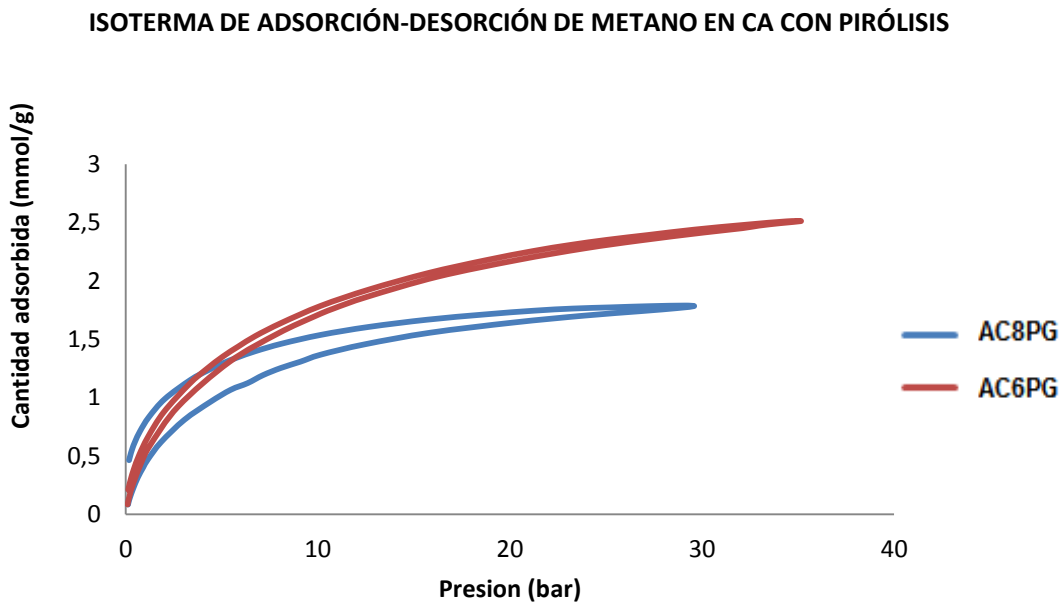
En las figuras 4-4 y 4-5 se identifica una pequeña histéresis en las isotermas, debido a que posiblemente cuando son llevadas a cabo las desorciones del gas metano del CA, como consecuencia de los carbones activados con gases de combustión, los cuales generan una estructura porosa heterogéneos (ultramicroporos, microporos y algo de mesoporos) comparado con los CA obtenidos directamente con CO_2 puro, cuya estructura microporos es más uniforme concentrada en ultra y microporos, se presenta una situación de desequilibrio en la que la heterogeneidad de la estructura interna, hace que el proceso de desorción de la molécula de metano pase de un micro a un mesoporo en un menor tiempo comparado con pasar de un microporo a otro microporo, debido a que la constante cinética de desorción (k) es más pequeña que la k adsorción, trayendo como consecuencia una mayor tiempo para alcanzar el equilibrio.

Figura 4-4: Adsorción- desorción de metano para CA con gases de combustión sin pirólisis previa.



Con base en las isotermas de las figuras 4-4 y 4-5 y los resultados de área superficial reportados en el capítulo 2, la adsorción de metano es una función del área superficial y del volumen microporoso del material en la que se puede decir que a medida que el área superficial y el volumen incrementa, también se aumenta la capacidad de adsorción del metano [41, 100]. En este sentido, los mejores CA se observan bajo las condiciones de 8 horas sin pirólisis previa y a 6 horas con pirólisis previa, siendo estos carbones los que arrojaron mayores capacidades de adsorción de metano.

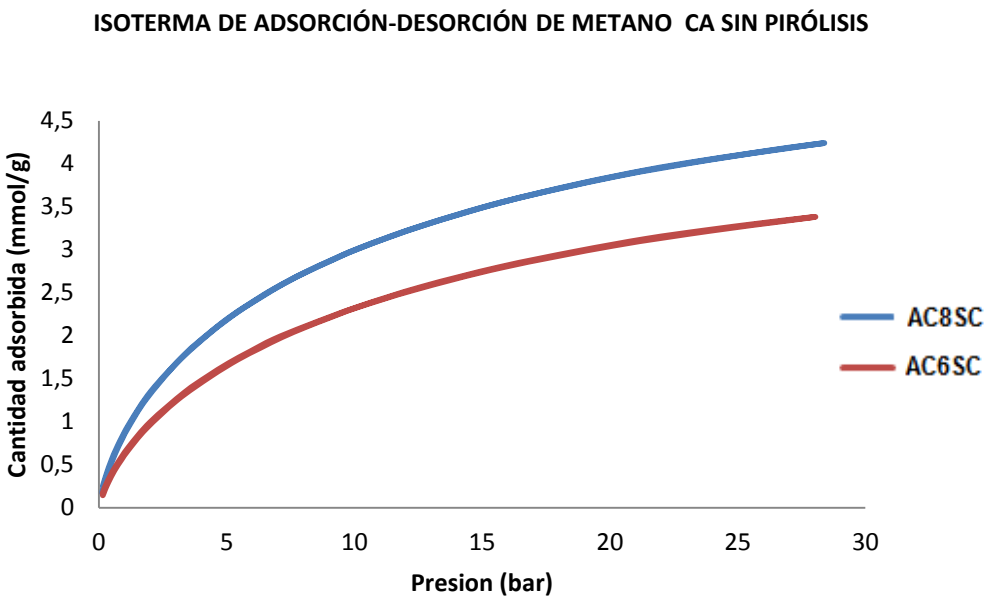
Figura 4-5: Adsorción- desorción de metano para CA con gases de combustión con pirólisis previa.



4.3.2 Isotermas de adsorción - desorción de metano en carbón activado con CO_2 puro a condición STP

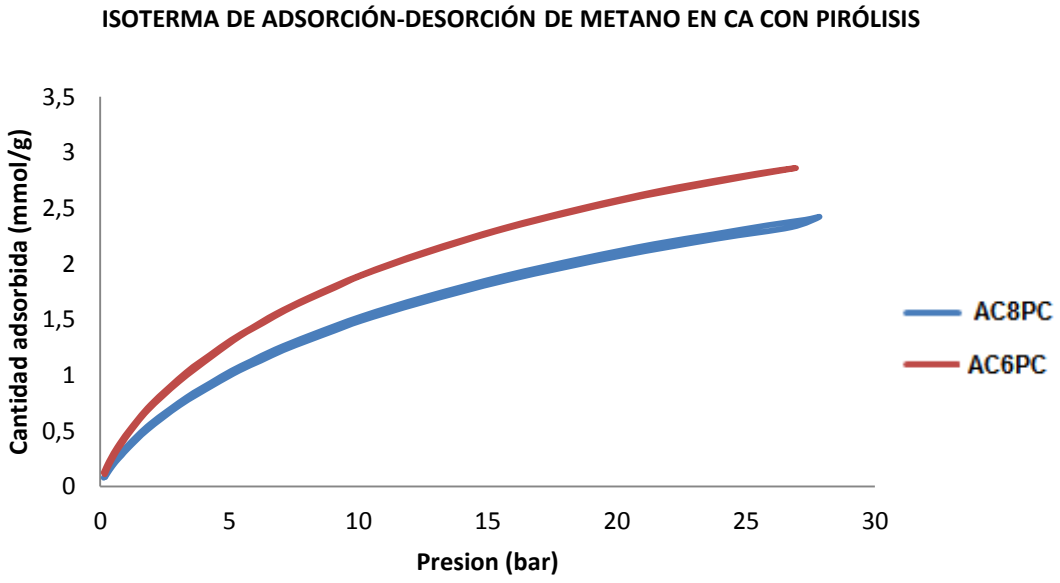
En la figura 4-6 se ilustran las isotermas de adsorción-desorción de metano a altas presiones para los carbones activados con CO_2 puro sin pirólisis previa bajo las condiciones de 6 y 8 horas (AC6SC y AC8SC) a 900°C y en la figura 4-7 se presentan las isotermas de adsorción-desorción para los CA con pirólisis previa bajo las condiciones de 6 y 8 horas (AC6PC y AC8PC) a 900°C.Al igual como se observó en las adsorciones de metano en el CA con gases de combustión, las isotermas en la figura 4-6 y 4-7 presentan un comportamiento similar al encontrado con las adsorciones de Ar y Yodo para los CA con las dos metodologías, donde los carbones que no son sometidos a pirólisis previa a la activación presentan mayor capacidad de adsorción.

Figura 4-6: Adsorción- desorción de metano para CA con CO_2 puro sin pirólisis previa.



Se observa además para los CA con CO_2 puro las curvas de adsorción-desorción sin histéresis, demostrando el equilibrio existente entre la partícula sólida y el gas durante el proceso de desorción, explicado por la poca heterogeneidad que presentan este tipo de carbones debido a la metodología usada para su activación de CO_2 puro y seco, lo que produce principalmente ultra y microporos.

Figura 4-7: Adsorción- desorción de metano para CA con CO_2 puro con pirólisis previa.



Con base en las figuras 4-4 a 4-7, se puede decir que se incrementa la capacidad de adsorción de metano en carbones activados con CO_2 puro que con aquellos activados usando gases de combustión, debido a que los carbones activados directamente con CO_2 desarrollan mayores volúmenes de poros en un rango entre 0.8 y 1.5 nm de acuerdo a la disribución de tamaño de poro observada en el capítulo 3, rango en el cual se encuentra el ancho adecuado de poro para adsorber gas natural vehicular (1.14nm). También, se explica si se tiene en cuenta que los carbones activados con gases de combustión tienen menor disponibilidad de poros dado que muchos de ellos se ocuparon por algunos compuestos constituyentes de los gases de combustión como NO_X, SO_2 y otros.

4.4 Correlación resultados experimentales de adsorción de metano con modelos teóricos

La correlación de resultados experimentales con los modelos teóricos se llevaron a cabo con la isoterma de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Toth dado que como se mencionó anteriormente, estos modelos representan bien los datos experimentales de adsorción de metano en carbón activado. Para ello, se toma en cuenta las moles del exceso $\mathrm{N_{exc}}$de la ecuación 4.6para obtener la ecuación 4.7, a la cual se le incluye las ecuaciones 4.2, 4.4 y 4.5 (isotermas de Langmuir, Toth y Langmuir-Freundlich) para obtener $\mathrm{N_{exc}}$ a partir de cada uno de los modelos anteriores,

$$\mathrm{N_{exc}} = \mathrm{N_{abs}} - \rho_{\mathrm{b}}\mathrm{V_{ad}} \quad \textbf{(4.7)}$$

Así la ecuación 4.8, 4.9 y 4.10 son las moles en exceso ($\mathrm{N_{exc}}$) encontrado a partir del modelo de Langmuir, Toth y Langmuir-Freundlich respectivamente, usadas para encontrar los parámetros desconocidos de cada modelo y también evaluar las moles adsorbidas absolutas por cada modelo utilizado:

$$\mathrm{N_{exc}} = n_{max}\frac{bf}{1+bf} - \rho_{\mathrm{b}}\mathrm{V_{ad}} \quad \textbf{(4.8)}$$

$$\mathrm{N_{exc}} = n_{max}\frac{bf}{[1+(bf)^t]^{1/t}} - \rho_{\mathrm{b}}\mathrm{V_{ad}} \quad \textbf{(4.9)}$$

$$\mathrm{N_{exc}} = n_{max}\frac{bf^t}{1+(bf)^t} - \rho_{\mathrm{b}}\mathrm{V_{ad}} \quad \textbf{(4.10)}$$

Las anteriores ecuaciones son ajustadas con las moles en exceso adsorbidas obtenidas experimentalmente (valores observados en el término de la izquierda) para encontrar los parámetros desconocidos n_{max}, b, $\mathrm{V_{ad}}$ y t de las tres ecuaciones anteriores (4.8,4.9 y 4.10) minimizando los residuales a partir de la ecuación 4.11 y utilizando la función de optimización **lsqcurvefit** (esta función utiliza mínimos cuadrados para optimizar los parámetros) en Matlab, para cada una de las ecuaciones mencionadas; Los residuales para cada una de los modelos anteriores son hallados a partir de la ecuación 4.11.

$$\text{Residual} = \sum_{i=1}^{n} \left\{ N_{\text{exc pred}_i} - N_{\text{exc obs,i}} \right\}^2 \quad \textbf{(4.11)}$$

El residual es evaluado para el ajuste del modelo de Langmuir con los datos experimentales por la ecuación 4.12, el modelo de Toth con la ecuación 4.13 y el modelos de Langmuir-Freundlich con 4.14.

$$Residual = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[n_{max} \frac{bf}{1+bf} - \rho_b V_{ad} \right]_i - N_{exc\ exp,i} \right\}^2 \quad \textbf{(4.12)}$$

$$Residual = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[n_{max} \frac{bf}{[1+(bf)^t]^{1/t}} - \rho_b V_{ad} \right]_i - N_{exc\ exp,i} \right\}^2 \quad \textbf{(4.13)}$$

$$Residual = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \left[n_{max} \frac{bf^t}{1+(bf)^t} - \rho_b V_{ad} \right]_i - N_{exc\ exp,i} \right\}^2 \quad \textbf{(4.14)}$$

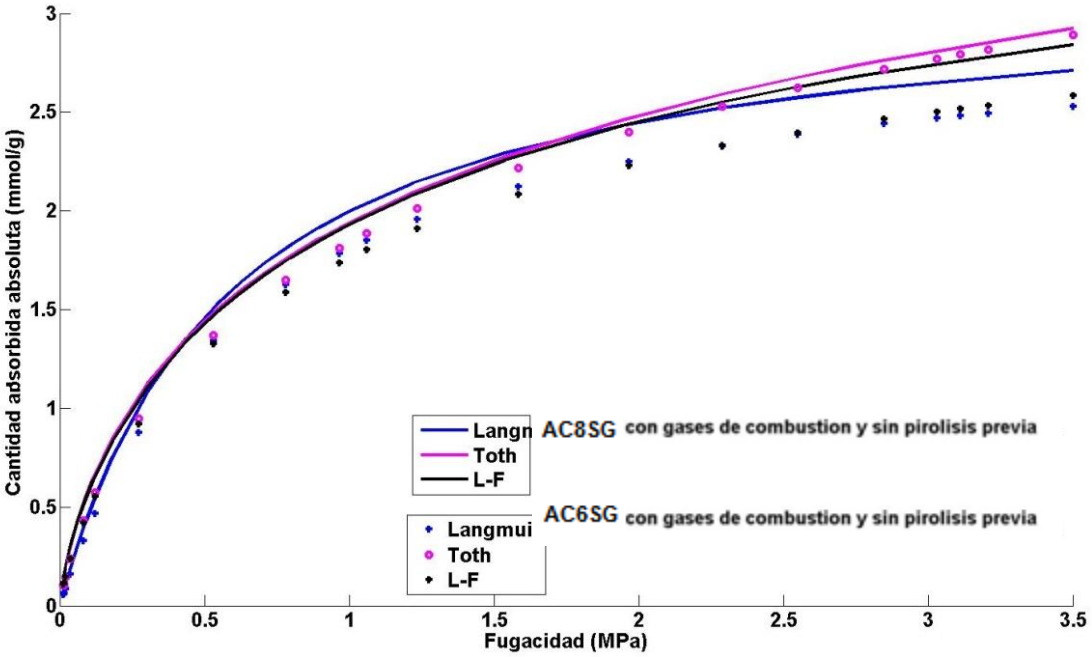
Para hallar la fugacidad f en MPa y la densidad del gas ρ_b en mmol/cc fueron usadas la ecuación de estado de Bender encontradas en el anexo B [101, 102]. Allí también se encuentra el código en Matlab usado para calcular la correlación de los resultados experimentales de la adsorción de metano en los carbones activados con gases de combustión y CO_2 puro con y sin pirólisis con los diferentes modelos expuestos.

4.4.1 Resultados de la correlación en carbón activado con gases de combustión

En la figura 4-8 se ilustra la isoterma de adsorción de metano obtenida a partir de la correlación de los modelos teóricos de Langmuir, Toth y Langmuir-Freundlich con los datos experimentales. Se observa la cantidad absoluta adsorbida en función de la fugacidad del sistema para los carbones que fueron activados con gases de combustión sin pirólisis previa durante 6 y 8 horas (AC6SG y AC8SG) a 900°C y en la figura 4-9 la

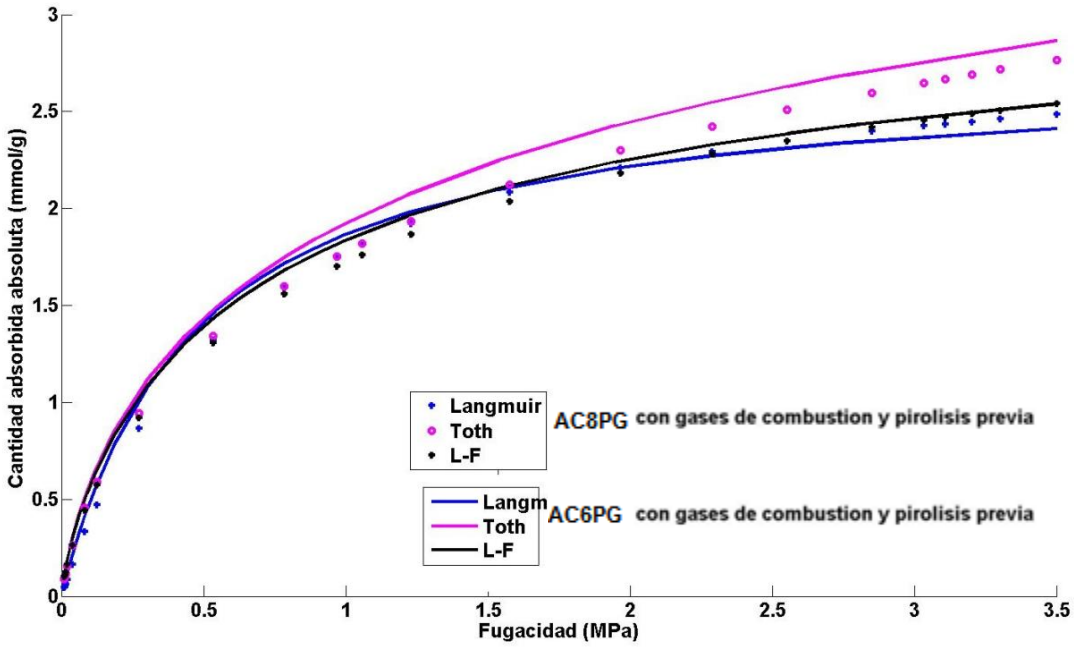
cantidad absoluta adsorbida vs la fugacidad para los carbones que fueron activados con gases de combustión con pirólisis previa durante 6 y 8 horas (AC6PG y AC8SG) a 900°C.

Figura 4-8: Adsorción de metano en CA con gases de combustión sin pirólisis previa.



Las isotermas obtenidas a partir de las correlaciones con los modelos teóricos observadas en las figuras 4-8 y 4-9 no presentan gran variación para los carbones activados con gases de combustión sin pirólisis frente a los CA con pirólisis previa, pero se conserva la tendencia de los resultados previos obtenidos de acuerdo con la metodología y las condiciones de activación usadas, donde los carbones que son activados sin pirólisis previa tienen mayor cantidad adsorbida que aquellos con pirólisis y se identifica mayor capacidad de adsorción de los CA con las condiciones AC8SG y AC6PG. Los resultados semejantes obtenidos para las adsorciones de metano con las adsorciones de Ar demuestran la posibilidad de usar el metano (componente de gas natural) no solo como combustible para vehículos sino además como gas de caracterización por adsorción de materiales esencialmente microporosos.

Figura 4-9: Adsorción de metano en CA con gases de combustión con pirólisis previa.



Los resultados de la correlación de los datos experimentales con los tres modelos teóricos para los CA con gases de combustión muestran al modelo de Langmuir como el modelo que menos representan los datos de acuerdo al residual obtenido en las tablas 4-3 y 4-4, aunque este modelo es sencillo y fácil de ajustar presenta limitaciones a altas fugacidades para materiales heterogéneos debido al fundamento de superficie homogénea que tiene el modelo de Langmuir. El modelo de Langmuir-Freundlich y Toth ambos representan bien los datos experimentales aunque el Modelo de Toth en su mayoría se ajusta mejor observado en los residuales y prediciendo el volumen de la fase adsorbida Vad, lo cual puede deberse al aporte del parámetro t de heterogeneidad [84].

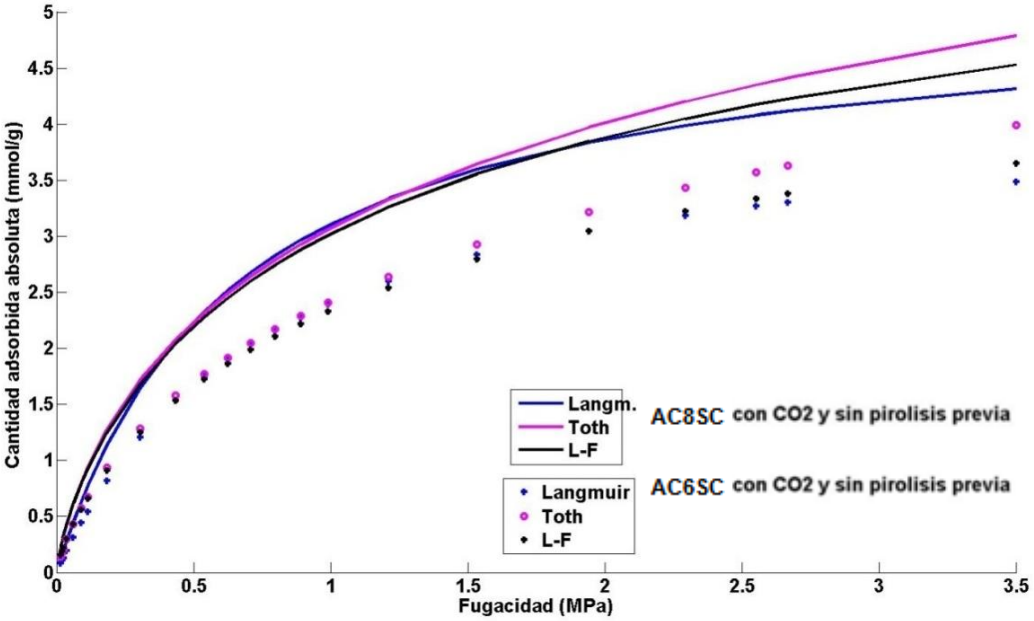
Tabla 4-3: Parámetros optimizados para carbón activado con gases de combustión.

Isoterma	Parámetros	Material			
		AC8SG	**AC6SG**	**AC8PG**	**AC6PG**
Langmuir	nmax(mmol/g)	3.1632	3.0082	2.931	2.7319
	b(MPa^{-1})	1.7154	1.5110	1.5459	2.1536
	Vad(cc/g)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Residual	0.1334	0.0516	0.0743	0.0679
Toth	nmax(mmol/g)	5.8669	6.1256	6.4346	5.3160
	b(MPa^{-1})	2.6997	1.7770	2.1281	2.6657
	Vad(cc/g)	0.3590	0.2017	0.1593	0.2509
	t	0.4474	0.4720	0.4783	0.4255
	Residual	2.80E-04	6.71E-04	2.44E-04	2.11E-04
Langmuir-Freundlich	nmax(mmol/g)	4.1731	3.5599	3.6404	3.3040
	b(MPa^{-1})	0.8140	0.9759	0.8675	1.3315
	Vad(cc/g)	0.0000	0.0001	0.0000	0.0073
	t	0.7264	0.7932	0.7524	0.7809
	Residual	1.90E-03	4.29E-04	8.32E-04	0.0022

4.4.2 Resultados de la correlación en carbón activado con CO_2

En la figura 4-10 y 4-11 se ilustran las isotermas de adsorción de metano obtenidas a partir de la correlación de los modelos teóricos mencionados con los datos experimentales, observándose la cantidad absoluta adsorbida vs la fugacidad del sistema para los carbones que fueron activados con CO_2 sin pirólisis previa durante 6 y 8 horas (AC6SC y AC8SC) a 900°C y para los carbones que fueron activados con CO_2 con pirólisis previa durante 6 y 8 horas (AC6PC y AC8SC) a 900°C respectivamente.

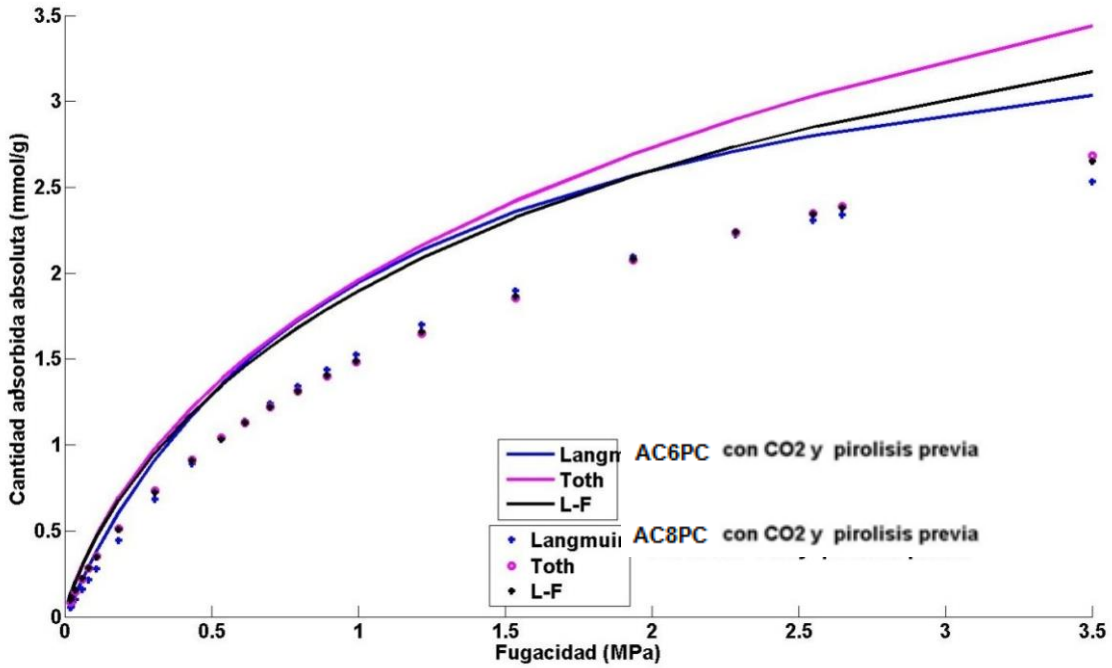
Figura 4-10: Adsorción de metano en CA con CO_2 sin pirólisis previa.



En las isotermas obtenidas a partir de la correlación con los datos experimentales para los CA con CO_2 se continúa observando resultados similares a la correlación anterior y también a las adsorciones hechas con Ar en el capítulo 3 para este tipo de CA. Aquellos carbones que no presentaron pirólisis previa (figura 4-10) al igual que la figura 4-8 tienen mayor capacidad de adsorción, como se mencionaba anteriormente esto se debe posiblemente a que la pirólisis influye en el previo alineamiento de las láminas de carbono reduciendo su porosidad y así el área superficial del material también disminuye.

El aumento en el tiempo de activación en el proceso de síntesis del material para aquellos que no presentan pirólisis previa (figura 4-8 y 4-10) sin superar el tiempo límite ($t<8$ h) mejora la capacidad de adsorción debido a que hay mayor tiempo de reacción aumentando la microporosidad en el CA. Un tiempo superior a este comienza a destruir los microporos formados reduciendo la porosidad y el área superficial del material. Pero aquellos carbones que fueron pirolizados previamente presentan mayor cantidad adsorbida a menores tiempos de operación debido a que ya tienen una historia térmica (Figura 4-9 y 4-11).

Figura 4-11: Adsorción de metano en CA con CO_2 sin pirólisis previa.



La diferencia encontrada para la mayor capacidad de adsorción de metano de los carbones activados con CO_2 puro frente al otro método de síntesis puede ser debido también por la presencia de otros compuestos como vapor de agua durante la activación con gases de combustión, la cual por ser una molécula más pequeña que el CO_2 ingresa en menores espacios del carbono aumentando la estructura mesoporosa del carbón pero reduciendo sus microporos el cual es fundamental para la adsorción de metano.

Ambos carbones activados con los diferentes gases de activación (gases de combustión y CO_2 puro) presentan capacidades para almacenamiento de metano aunque el carbón activado con CO_2 puro tiene un mayor volumen de la fase adsorbida de 0.41 cc/g (AC8SC tabla4-4) comparado con 0.36 cc/g (AC8SG tabla 4-3) esto se debe a que el primer material presenta mayor área superficial y volumen microporoso que el material AC8SG. Estas propiedades son de gran importancia para que un material presente mayor capacidad de adsorción de metano.

En la tabla 4-4 al igual como se observó en la tabla 4-3 se identifica al modelo de Toth como el modelo que mejor correlaciona los datos experimentales dado que se obtienen magnitudes positivas mayores que cero para el parámetro Vad, el cual representa el volumen de la fase adsorbida en el material poroso.

Tabla 4-4: Parámetros optimizados para carbón activado con CO_2 puro.

Isoterma	**Parámetros**	**Material**			
		AC8SC	**AC6SC**	**AC6PC**	**AC8PC**
Langmuir	nmax(mmol/g)	5.1083	4.2581	3.9103	3.4248
	b(MPa^{-1})	1.5527	1.2939	0.9888	0.8105
	Vad(cc/g)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Residual	0.6244	0.3596	0.1991	0.1285
Toth	nmax(mmol/g)	13.8852	13.7861	13.7763	8.5416
	b(MPa^{-1})	1.6645	1.1061	0.6682	0.7041
	Vad(cc/g)	0.4153	0.4010	0.3207	0.2103
	t	0.4047	0.3947	0.4063	0.4431
	Residual	5.03E-04	2.04E-04	2.34E-04	2.22E-07
Langmuir-Freundlich	nmax(mmol/g)	6.6298	5.5806	5.2489	4.9126
	b(MPa^{-1})	0.7893	0.6535	0.4872	0.3491
	Vad(cc/g)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	t	0.7568	0.7715	0.7929	0.7870
	Residual	5.45E-04	2.46E-04	1.40E-04	5.98E-04

Nota: En el anexo B se ilustran las isotermas de adsorción de metano para las moles en exceso obtenidas a partir de la correlación de los modelos teóricos de Langmuir, Toth y Langmuir-Freundlich con los datos experimentales. Allí se observan Las moles en exceso

de metano vs la fugacidad de los datos experimentales y los datos de exceso a partir de las correlacionadas con los modelos mencionados en las figuras B2-B-5.

El ajuste de Do [83] usando el modelo de Toth para N_{abs} en su carbón A10 es semejante a la cantidad absoluta adsorbida a la misma presión por el carbón AC8SC de aproximadamente 0.07 g/g. En la investigación de Guan [84] se presentan resultados parecidos a los encontrados para CA con CO_2 puro. De acuerdo a los parámetro optimizados por Martin A. et al. [85] con Toth, ubica a los actuales CA para ambas metodologías de síntesis con mayores Nmax (menor Nmax obtenida fue para el carbón AC6PG de alrededor 0.08 g/g) y afinidad de adsorción que los carbones Carbotech y KT.

Los resultados que Himeno S. [86] reporta en su carbón activado BPL-Calgon son comparables con los resultados obtenidos en el ajuste con la ecuación de Toth para Nmax del carbón activado con gases de combustión presentándose mayor afinidad de adsorción en los diferentes CA de la actual investigación y además un incremento en el Nmax (más del 100%) para aquellos carbones activados con CO_2 puros reportados en la tabla 4-5.

Tabla 4-5: Ajuste de datos experimentales con el modelo de Toth en la literatura.

Material	Parámetros	Magnitud	Referencia
CA- A10 (resina)	Nabs(T=313 f=3.5MPa)	0.1 g/g	Do, [83]
CA comercial-Carbotech (precursor carbón mineral)	Nmax b t T=300K	0.08 g/g <<0.1 MPa^{-1} 0.73	Martin A et al. [85]
CA KT	Nmax b t T=300K	0.06 <<0.1 MPa^{-1} 0.77	Martin A et al. [85]
CA BPL-Calgon (precursor carbón mineral granular)	Nmax b t T=301K	6.03 mmol/g 0.177 MPa^{-1} 0.773	Himeno S. [86]
CA comercial-Norit (precursor carbón mineral)	Nmax b t (T=300K)	11.31 mmol/g 0.78 MPa^{-1} 0.493	Guan, [84]

4.5 CONCLUSIONES PARCIALES

El metano es un gas que puede usarse no solo como combustible para vehículos sino además, sirve para caracterizar materiales porosos, especialmente para aquellos con estructuras microporosas. Esto debido a que la adsorción con metano se puede hacer a temperaturas ambiente, en donde las moléculas poseen una mayor energía cinética que otros gases como el argón y nitrógeno a temperaturas inferiores a 90 K, logrando ingresar con mayor rapidez a los poros más estrechos del material poroso.

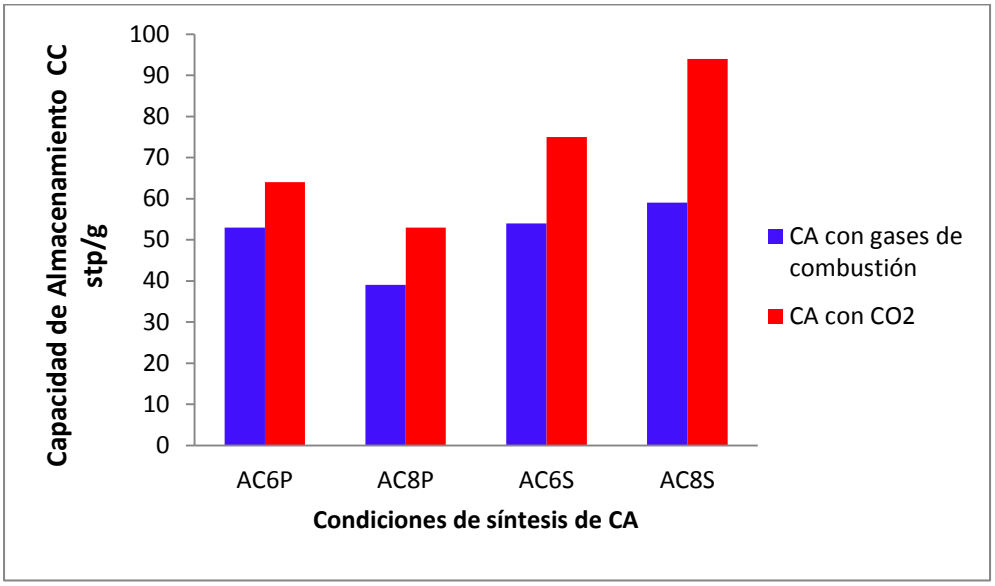
En la tabla 4-6 se reportan algunos resultados de la capacidad máxima de adsorción de metano en carbones activados a partir de carbón mineral granular sintetizados por medios físicos, usando CO2 o vapor de agua como gases oxidantes. Se observa una capacidad de adsorción alrededor de 75-80 cc/g.

Tabla 4-6: Capacidad de almacenamiento máxima de metano a 27 Bar en CA en la literatura

Material	Capacidad máxima de adsorción cc/g	Referencia
Norit AC	83	Guan[84]
BPL	85	Himeno S.[86]
KT	69	Martín et al.[85]
Carbotech AC comercial	80	Martín et al.[85]

Al comparar los resultados de la tabla 4-6 con los resultados obtenidos en la capacidad máxima de adsorción de los carbones que fueron sintetizados usando CO_2 puro ilustrados en la Figura 4-12 se encuentra que estos materiales a excepción del material AC8PC se encuentran dentro de los valores de capacidad máxima de almacenamiento encontrados en la literatura y además se reporta para el carbón AC8SC una magnitud mayor con 96 cc/g.

Figura 4-12: Adsorción demetano a 27 Bar en CA a 900°C con gases de combustión y CO_2 puro.



De acuerdo Con lo anterior el carbón activado con CO_2 puro presenta resultados semejantes o superiores en capacidad de adsorción que los reportados en la literatura con carbones comerciales. A su vez, el carbón activado con gases de combustión aunque arrojó un menor valor de la capacidad de adsorción de metano que el carbón activado con CO_2 puro (ver tabla 4-7), es un resultado aceptable para ser utilizados y de otro lado, la activación con gases de combustión presenta ventajas, si se tienen en cuenta que se capturan gases nocivos productos de la combustión.

Tabla 4-7: Factor de Almacenamientos en CA

Muestra	Factor de Almacenamiento cc de gas/cc del CA
AC8SG9	73
AC6SG9	67
AC8PG9	61
AC6PG9	82
AC6PC9	70
AC8SC9	112

Por lo tanto se puede argumentar por lo que se observa en la figura 4-12 que los actuales carbones activados obtenidos por los dos diferentes métodos de síntesis (Con gases de activación y CO_2 puro) presentan características para almacenar metano por adsorción a altas presiones. En conclusión, un carbón activado con gases de combustión puede almacenar del orden de 75 cc de metano por centímetros cúbicos de CA y otros activado con CO_2 puro, puede logra almacenar del orden de 110 cc/cc, valores que superan los valores reportados para CA granulares comerciales usados para la aplicación de almacenamientos de gas natural vehicular.

Nota: En el apéndice B se ilustra cómo se obtuvo el factor de almacenamiento de metano.

5. Conclusiones Generales y trabajos futuros

Se activó carbón mineral a partir de un proceso novedoso de síntesis usandolos gases de combustión como gas activante con el que se logró obtener un material poroso, alcanzando áreas superficiales, tamaños de poros y volumen total de poro hasta 804 m^2/g, 0.5-3 nm y 0.38 cc/g respectivamente. En este sentido, se utilizó un desecho para convertirlo en un recurso fundamental en la producción de carbón activado.

En el proceso de síntesis de carbón activado con gas de combustión no solo se aprovechó el gas, sino además el material poroso que se obtuvo con este actuó como limpiador del mismo, reduciendo algunos de sus componentes como: CO_2, NOx y SO_2. El primero de estos participó en la reacción de oxidación del carbono para incrementar la porosidad del material y los dos últimos quedaron atrapados en los espacios libres del carbón activado.

El carbón activado con CO_2 puro confirmó resultados obtenidos en el proceso de síntesis usando los gases de combustión para las dos metodologías de activación y condiciones de operación analizadas. Se identificó la metodología sin pirólisis previa, como el proceso de mayor beneficio para la obtención de carbones activados, mejorando la microporosidad y el área superficial del material.

Las condiciones de operación durante ocho y seis horas de activación a 900°C sin pirólisis y con pirólisis previa respectivamente (AC8S9)-(AC6P9) para los dos procesos de síntesis (CO_2 puro y gases de combustión) se identificaron con mejores resultados, alcanzando propiedades de área superficial interna del orden de 1252 (a condiciones de: AC8SC9) y 1116 m^2/g (a condiciones de: AC6SC9) y volúmenes total de poro de 0.43 y 0,46 cc/g respectivamente. Ambos carbones activados por los dos procesos de síntesis

presentaron capacidades de almacenamiento de gas natural vehicular (metano) alcanzando una capacidad máxima de hasta de 96 cc/g, los cuales son resultados iguales o mejores comparados con otros CA granulares a partir de carbón mineral con métodos de síntesis similares encontrados en la literatura. Continuar investigando en la obtención de materiales porosos incluyendo el carbón activado para almacenar gas natural vehicular permite pensaren este gas como alternativa de combustible para vehículos a gran escala en Colombia en un futuro.

La presente investigación se considera de alto grado de innovación, puesto que no se obtuvo información alguna en las bases de datos consultadas. Por lo tanto, el proceso de síntesis con gases de combustión para obtener carbón activado a partir de carbón mineral es un trabajo visionarios que amerita continuar investigándolo, evaluando diferentes condiciones y métodos de operación para obtener carbón activado encaminado no solo a la aplicación de almacenamiento de gas natural vehicular, sino además otras aplicaciones como lo son limpieza de efluentes líquidos y/o gaseosos. Por lo tanto se aconseja:

- Probar una metodología de activación con pirólisis previa, donde la temperatura de activación sea menor o igual a la temperatura de pirólisis.

- Evaluar la disminución en la temperatura de activación hasta 800°C, incrementando además el tiempo de activación para la metodología de activación sin pirólisis previa.

- Se recomienda usar el gas de combustión sin previo secado, permitiendo que tanto las moléculas de agua como de dióxido de carbono actúen en conjunto en las reacciones de oxidación que se llevan a cabo sobre el carbono del material precursor.

- Utilizar diferentes tecnologías de activación como por ejemplo horno rotatorio y horno microondas y evaluar su influencia en las propiedades que caracterizan los materiales porosos principalmente área superficial y porosidad.

- Producir carbón activado a partir de diferentes precursores como: biomasa, celulosa, madera, carbón semi o no quemado utilizado para combustión debido a la abundancia de estos recursos en Colombia.

- Pensando en mejorar la capacidad máxima de almacenamiento de metano en el carbón activado obtenido por los métodos de síntesis evaluados en esta investigación se recomienda: realizar una etapa adicional de empaquetamiento del material activado utilizando métodos de compresión o químicos de aglomeración sin alterar la porosidad del material para incrementar la densidad de bulto del material y evaluar su disposición in situ en automóviles.

- Utilizar una técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para identificar la creación, modificación y forma de poros de tamaños nanométricos para los carbones activados a partir de gases de combustión y mejorar el material obtenido. Igualmente, se recomienda utilizar una balanza termogravimétrica para hacer pruebas de reacción del material activado con gases de combustión con la variación de la temperatura y uso de gases como: oxigeno, metano, CO_2 y otros, para evaluar la relación entre posibles grupos funcionales formados en la superficie del carbón activado y la capacidad de almacenamiento, atrapamiento o reacción con diferentes componentes.

- Analizar el contenido de Sulfuros y Nitrógeno del carbón activado con gases de combustión, debido a que los CA con alto contenido en estos elementos su pueden evaluar en otras aplicaciones adsorbentes cómo el atrapamiento de mercurio o catalizadores.

Anexo A: Capítulo 2 y 3

En el anexo A se muestra información adicional que ayudan aclarar parámetros evaluados y procesos utilizados para los capítulos 2 y 3. Se describe inicialmente los anexos correspondientes al capítulo 2, los cuales fueron previamente mencionados en el desarrollo del texto del capítulo, cada literal se ubica en orden de acuerdo a la mención hecha en este. Posteriormente se encuentran los anexos para el capítulo 3 presentados en orden de acuerdo como se mencionó en las líneas anteriores para el capítulo 2.

Anexo Capítulo 2

Este anexo ilustra información sobre la simulación HCSS para la combustión propano-aire, seguido por la variación con el tiempo en la composición de gases producto de la activación para las pruebas sometidas a una temperatura de 1000°C y 3 horas de activación y finalmente se observa la linealización de BET y Dubinin- Raduskevich para las pruebas de activación AC6-8SG9 y AC6-8PG9.

- **Simulación en HCSC sobre la combustión de propano – aire**

La simulación de la reacción entre propano aire en HCSC se hizo para 1 kmol de propano C3H8 variando el oxígeno desde 2 kmol hasta 12 kmol y temperatura de productos entre 500-1000 K.

Figura A-1: Variación composición gases de combustión con la cantidad de oxígeno.

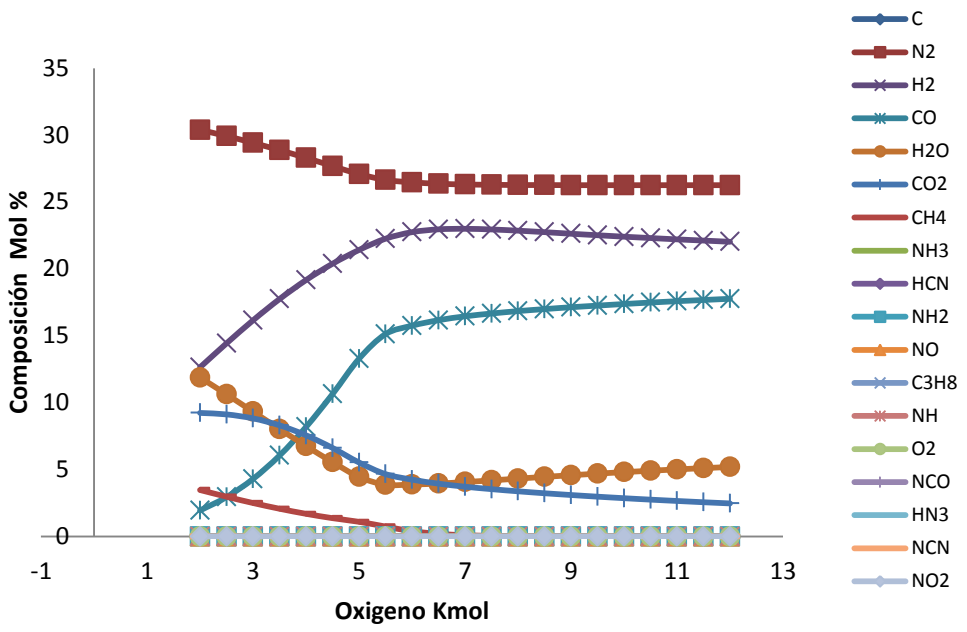
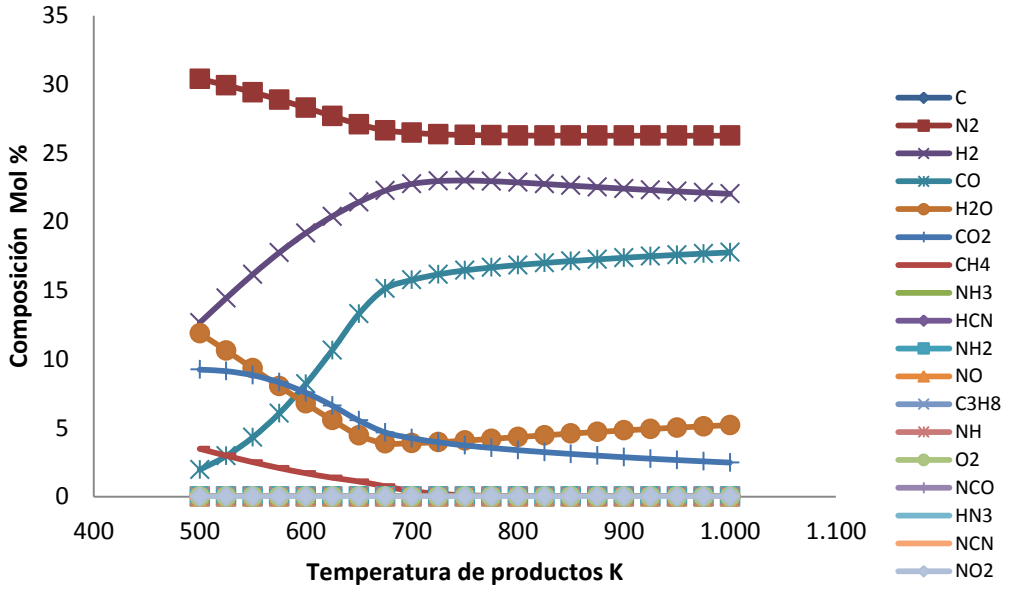


Figura A-2: Variación composición gases de combustión con la temperatura de productos.



- **Gases de activación por cromatografía para pruebas AC3 a 1000°C**

Figura A-3: Composiciones de gases de activación AC3SG10.

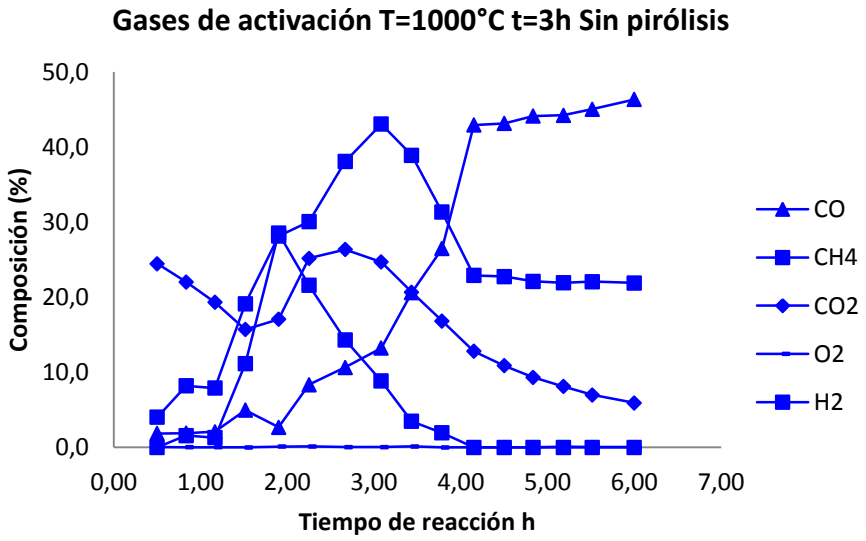
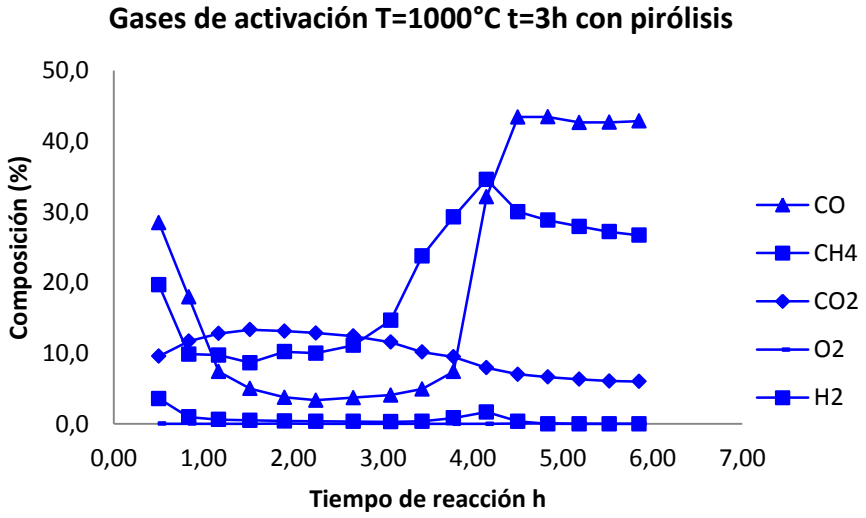


Figura A-4: Composiciones de gases de activación AC3PG10.



- **Linealización de BET y Dubinin- Raduskevich**

Figura A-5: Linealizacion de BET para CA sin pirólisis a 900°C.

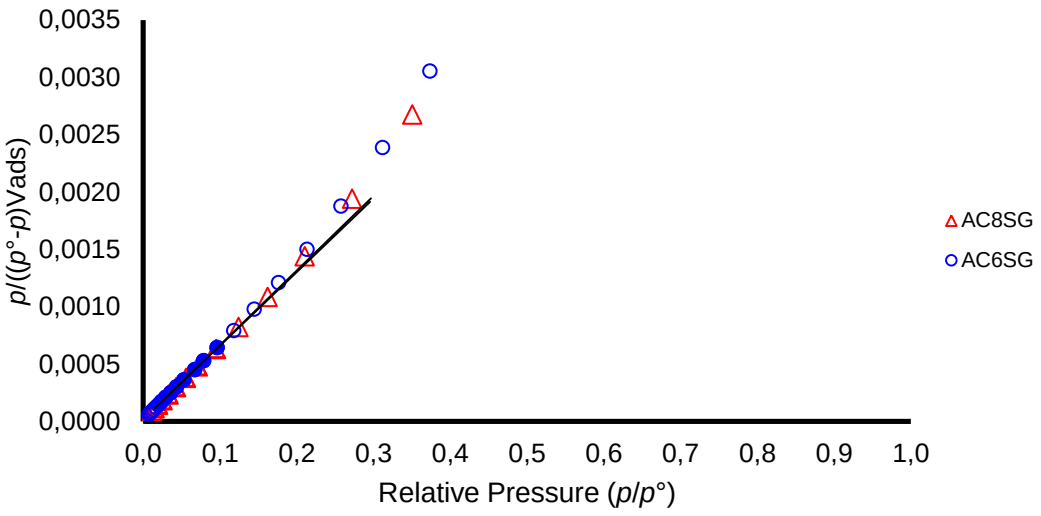


Figura A-6: Linealizacion de DR para CA sin pirólisis a 900°C.

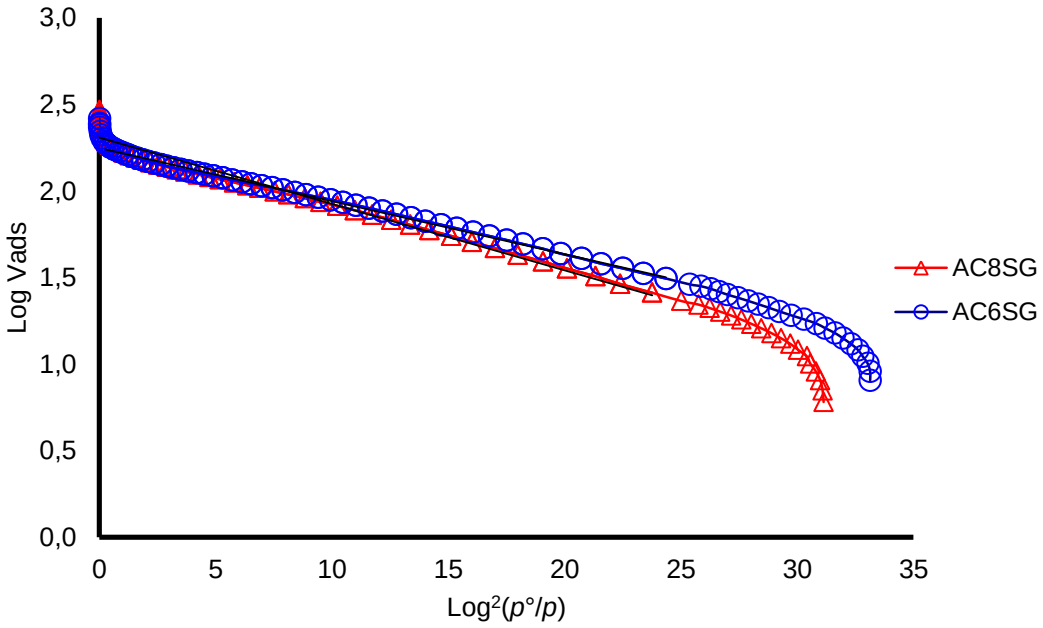


Figura A-7: Linealizacion de BET para CA con pirólisis a 900°C.

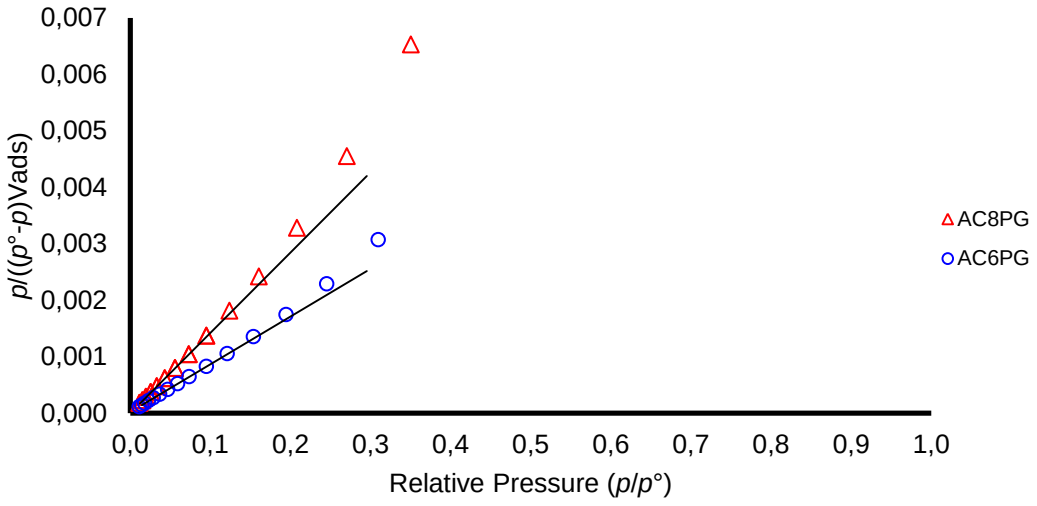


Figura A-8: Linealizacion de DR para CA con pirólisis a 900°C.

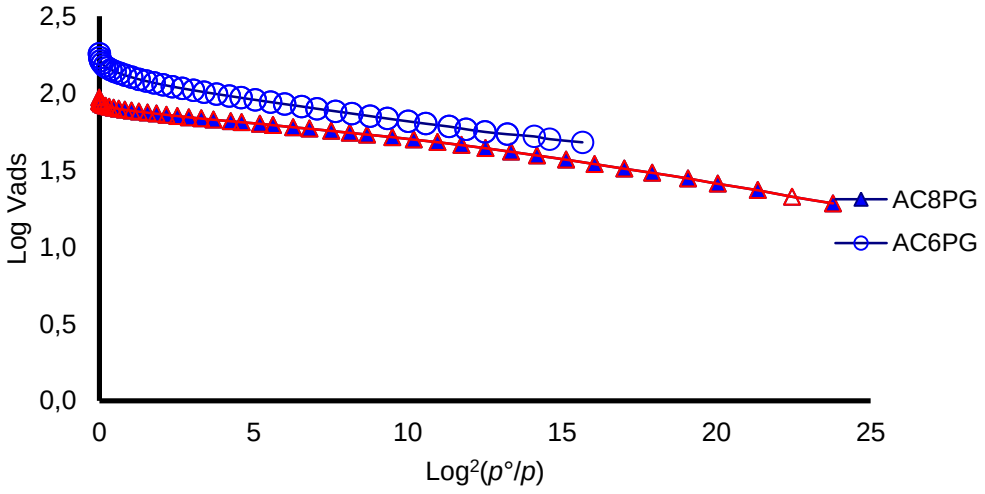


Tabla A-1: Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K.

PARÁMETROS	MUESTRA			
	AC8SG	AC6SG	AC6PG	AC8PG
m_{BET}	0.0064	0.0065	0.0085	0.0140
Y_{oBET}	0.000020	0.000017	0.000024	0.000006
C_{BET}	325	500	916	2321
N_{monBET}(STP)	155	152	118	70
m_{DR}	-0.041	-0.035	-0.056	-0.031
Y_{oDR}	2.32	2.30	2.18	1.96
Wo (cc/g) (STP)	211	197	159.19	91.8

Dónde: m (Pendiente de la respectiva ecuación linealizada), Y_o (Intercepto de la respectiva ecuación linealizada), C_{BET} Parámetro de BET, Wo Capacidad máxima de llenado de poro por DR.

Anexo Capítulo 3

Se observa la linealización de BET y Dubinin- Raduskevich para las pruebas de activación AC8SC9 y AC6PC9 para los carbones que fueron activados con CO_2 puro y finalmente una tabla resumen de algunos parámetros adicionales de caracterización con Ar a 87K para CA con gases de combustión y CO_2.

- **Linealización de BET y D-R para los CA con y sin pirólisis previa**

Figura A-9: Linealización de BET para los CA con y sin pirólisis previa con CO_2.

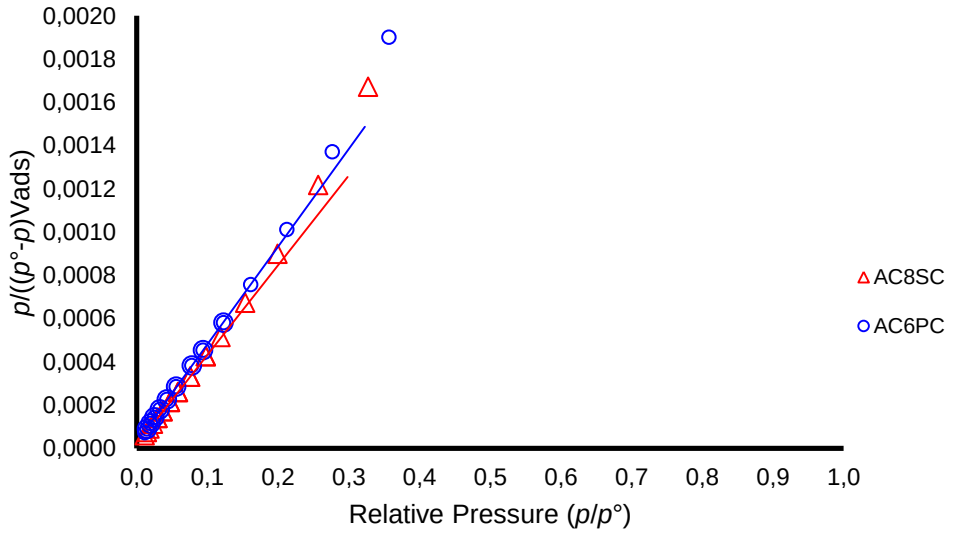


Figura A-10: Linealización de DR para los CA con y sin pirólisis previa con CO_2.

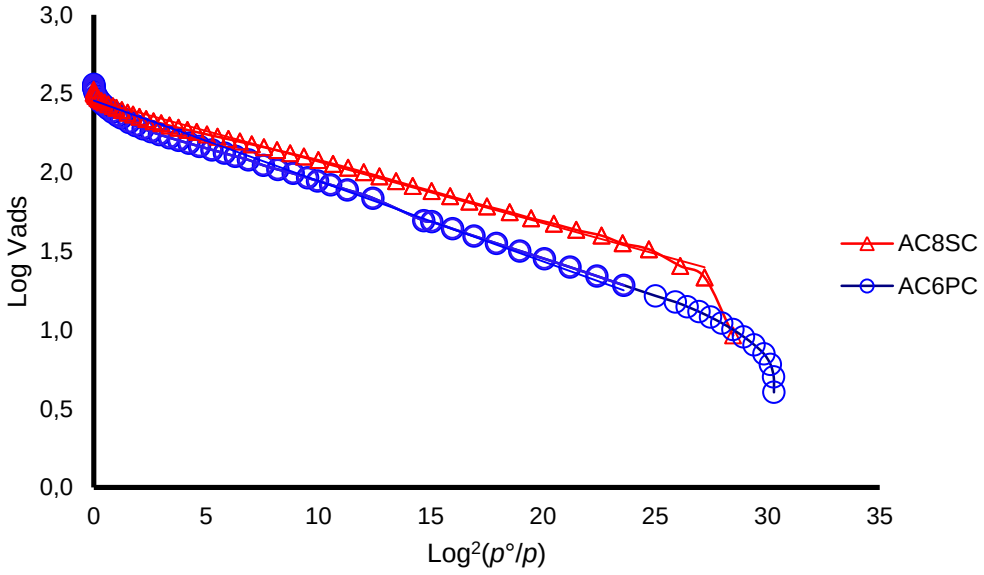


Tabla A-2: Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con CO_2.

PARÁMETROS	**MUESTRA**	
	AC8SC	AC6PC
$\mathbf{m_{BET}}$	0.004152	0.004519
$\mathbf{Y_{oBET}}$	0.000017	0.000029
$\mathbf{C_{BET}}$	243	171
$\mathbf{N_{monBET}}$**(STP)**	240	220
$\mathbf{m_{DR}}$	-0.050	-0.054
$\mathbf{Y_{oDR}}$	2.52	2.47
Wo (cc/g) (STP)	328.3	292.4

Dónde: m (Pendiente de la respectiva ecuación linealizada), Y_o (Intercepto de la respectiva ecuación linealizada), C_{BET} Parámetro de BET, Wo Capacidad máxima de llenado de poro por DR.

- **Parámetros de caracterización con Ar a 87K para CA con gases de combustión y CO_2**

Tabla A-3: Parámetros de caracterización por adsorción de los CA a 900°C con Ar 87K con gases de combustión y CO2.

PARÁMETROS	MUESTRA			
	AC8SG	**AC6PG**	**AC8SC**	**AC6PC**
m_{BET}	0.006420	0.00845	0.004152	0.004519
Y_{oBET}	0.000020	0.000024	0.000017	0.000029
C_{BET}	325	916	243	171
N_{monBET}(STP)	155	118	240	220
m_{DR}	-0.041	-0.056	-0.050	-0.054
Y_{oDR}	2.32	2.18	2.52	2.47
Wo (cc/g) (STP)	211	159.19	328.3	292.4

Anexo B: Capítulo 4

En el anexo B si ilustra información adicional que ayudan a profundizar en el entendimiento de procesos y técnicas realizados en el capítulo 4; se encuentra información relacionada con la técnica volumétrica de adsorción de gases, ecuación de estado de Bender usada para calcular fugacidad y densidad del gas metano, código en Matlab utilizado para la correlación de datos experimentales y modelos teóricos y finalmente isotermas de adsorción de la cantidad adsorbida (Exceso) vs la fugacidad.

- **Técnica volumétrica de adsorción de gases**

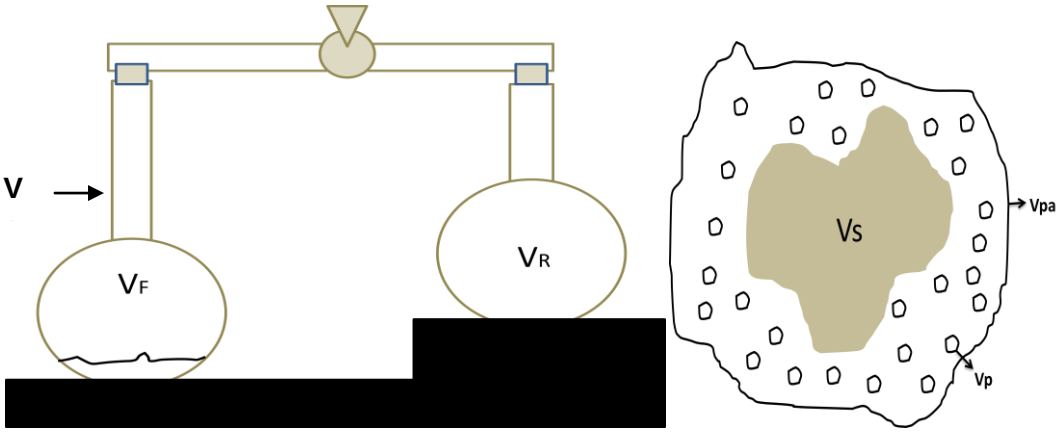
La técnica volumétrica que se lleva a cabo en el sistema de alta presión consiste en la dosificación mediante expansión de una cantidad conocida del gas adsorbato contenido en la cámara de gas (la cual fue medida conociendo previamente el volumen de la cámara o reservorio ver ecuación B.1) dentro de la cámara donde se deposita la muestra (ver figura B-1), permitiendo alcanzar el equilibrio entre la muestra y el gas adsorbato, la presión final en equilibrio es monitoreada para calcular la cantidad de gas remanente en el reservorio y el volumen libre en la cámara de la muestra mediante la ecuación B.2 y finalmente calcular exceso adsorbido en la muestra mediante ecuación B.3, repitiendo el anterior procedimiento para todo el rango de presiones de interés.

$$\mathrm{N_{ini}} = \frac{\mathrm{P_1 V_R}}{\mathrm{RT}} \qquad \textbf{(B.1)}$$

$$\mathrm{N_{fin}} = \frac{\mathrm{P_2(V_{R+}V_f)}}{\mathrm{RT}} \qquad \textbf{(B.2)}$$

$$\mathrm{N_{exc}} = \mathrm{N_{ini}} - \mathrm{N_{fin}} \qquad \textbf{(B.3)}$$

Figura B-1: Diagrama de expansión del gas del reservorio (V_R) a la cámara de la muestra Vc (izquierda), Partícula de carbón (derecha).



Dónde:

V_f Es el volumen libre de la cámara que contiene la muestra calculado al inicio del proceso con helio igualando las ecuaciones B.1 y B.2, dado que este gas a condiciones ambientales no se adsorbe en la muestra pero ocupa el espacio libre contenido en la cámara y la muestra. V_f es la diferencia entre el V_c y el V_s.

V_R Es el volumen del reservorio o cámara de gas

$N_{ini} - N_{fin}$ Son los moles antes y después del equilibrio respectivamente

$P_1 - P_2$ Son las presiones antes y después del equilibrio respectivamente

R Constante de gases

T temperatura del proceso

V_c Volumen de la cámara de la muestra

V_{pa} Volumen de la partícula

V_p Volumen de poro

V_s Volumen sólido

Nota: Los datos reales almacenados por el sistema están en función del factor de compresibilidad, la anterior explicación es el proceso físico que ocurre antes y después del equilibrio entre el gas y el sólido.

- **Factor de Almacenamiento**

Para hallar el factor de almacenamiento inicialmente se calculó la densidad de bulto del CA, la cual se halló usando la ecuación B.1;el volumen del sólido para hallar la densidad del sólido en la ecuación B.1 se calculó usando picnometría de Helio; esta técnica se basa en un método volumétrico cómo se explicó anteriormente y se fundamenta en el principio de llenado de los poros del material con helio pero sin adsorción a temperatura ambiente.

$$Vp = \frac{1}{\rho_{pa}} - \frac{1}{\rho_s} \qquad \textbf{B.1}$$

Donde

Vp es el volumen de poro en cc/g

ρ_{pa} es la densidad de la partícula (bulto) g/cc

ρ_s es la densidad del sólido g/cc

En la tabla B-1 se ilustran los resultados obtenidos para la densidad del sólido del material a partir de la picnometría de helio y la densidad de bulto del material usando la ecuación B.1

Tabla B-1: Densidades del CA por ambos método de síntesis

Muestra	Densidad Sólido (real g/cc)	Densidad de bulto (g/cc)	Factor de Almacenamiento (cc/cc)
AC8SG9	2.22	1.20	73
AC6SG9	1.95	1.17	67
AC8PG9	1.88	1.53	61
AC6PG9	2.22	1.46	82
AC6PC9	2.22	1.09	70
AC8SC9	2.41	1.18	112

Finalmente el factor de almacenamiento de metano se halla multiplicando: la cantidad máxima de metano adsorbida por el material poroso a la presión determinada (a partir de la isoterma de adsorción) por la densidad de bulto del material; los resultados para este factor se observan en la tabla B-1.

- **Ecuación de estado de Bender**[101, 102]

Presión (Para hallar densidad del gas)

$$P(\rho,T) = RT\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + D\rho^4 + E\rho^5 + F\rho^6 + (G + H\rho^2)\rho^3 \exp(-\mathbb{a}_{20}\rho^2)$$

Donde:

$$B = \mathbb{a}_1 T - \mathbb{a}_2 - \frac{\mathbb{a}_3}{T} - \frac{\mathbb{a}_4}{T^2} - \mathbb{a}_5/T^3$$

$$C = \mathbb{a}_6 T + \mathbb{a}_7 + \frac{\mathbb{a}_8}{T}$$

$$D = \mathbb{a}_9 T + \mathbb{a}_{10}$$

$$E = \mathbb{a}_{11} T + \mathbb{a}_{12}$$

$$F = \mathbb{a}_{13}$$

$$G = \frac{\mathbb{a}_{14}}{T^2} + \frac{\mathbb{a}_{15}}{T^3} + \frac{\mathbb{a}_{16}}{T^4}$$

$$H = \frac{\mathbb{a}_{17}}{T^2} + \frac{\mathbb{a}_{18}}{T^3} + \frac{\mathbb{a}_{19}}{T^4}$$

Fugacidad:

$$ln\frac{f(T,\rho)}{RT\rho} = \frac{1}{RT}\left\{2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^2 + \frac{4}{3}D\rho^3 + \frac{5}{4}E\rho^4 + \frac{6}{5}F\rho^5 + \frac{1}{2\mathbb{a}_{20}}\left(G + \frac{H}{\mathbb{a}_{20}}\right) + \left[G\left(\rho^2 - \frac{1}{2\mathbb{a}_{20}}\right) + H\left(\rho^4 - \frac{\rho^2}{2\mathbb{a}_{20}} - \frac{1}{2\mathbb{a}_{20}{}^2}\right)\right]\exp(-\mathbb{a}_{20}\rho^2\right\}$$

Coeficientes ecuación de estado de Bender[101, 102]

Tabla B-2: Coeficientes ecuación de Bender.

	methane	
a_1	1.760 806 483E+00	J cm^3 g^{-2} K^{-1}
a_2	9.162 746 503E+02	J cm^3 g^{-2}
a_3	−2.787 280 272E+04	J K cm^3 g^{-2}
a_4	1.150 646 605E+07	J K^2 cm^3 g^{-2}
a_5	−3.394 039 200E+08	J K^3 cm^3 g^{-2}
a_6	2.548 558 012E+00	J cm^6 g^{-3} K^{-1}
a_7	−4.104 365 068E+02	J cm^6 g^{-3}
a_8	2.091 952 347E+05	J K cm^6 g^{-3}
a_9	1.288 244 346E+01	J cm^9 g^{-4} K^{-1}
a_{10}	−6.064 318 910E+01	J cm^9 g^{-4}
a_{11}	2.865 879 680E+01	J cm^{12} g^{-5} K^{-1}
a_{12}	−2.412 023 071E+04	J cm^{12} g^{-5}
a_{13}	4.976 519 665E+04	J cm^{15} g^{-6}
a_{14}	6.165 565 115E+07	J K^2 cm^6 g^{-3}
a_{15}	−1.337 392 273E+10	J K^3 cm^6 g^{-3}
a_{16}	5.451 188 356E+11	J K^4 cm^6 g^{-3}
a_{17}	−3.744 259 946E+09	J K^2 cm^{12} g^{-5}
a_{18}	1.193 208 599E+12	J K^3 cm^{12} g^{-5}
a_{19}	−4.985 251 663E+13	J K^4 cm^{12} g^{-5}
a_{20}	3.801 626 806E+01	C m^6 g^{-2}
R	0.518 250 951	J g^{-1} K^{-1}

- ## Código Matlab

Función Langmuir-Freundlich

```
function y=LF(beta,x)
f=x(:,1);
rhob=x(:,2);
nmax=beta(1);
b=beta(2);
vads=beta(3);
t=beta(4);

y=nmax*(b*f).^t./(1+(b*f).^t)-rhob*vads;
```

Función Langmuir

```
function y=langmuir(beta,x)
f=x(:,1);
rhob=x(:,2);
nmax=beta(1);
b=beta(2);
vads=beta(3);

y=nmax*(b*f)./(1+b*f)-rhob*vads;
```

FunciónToth

```
function y=toth(beta,x)
f=x(:,1);
rhob=x(:,2);
nmax=beta(1);
b=beta(2);
vads=beta(3);
t=beta(4);

y=nmax*(b*f)./(1+(b*f).^t).^(1/t)-rhob*vads;
```

Código Principal

```
load('data.txt')
load('data2.txt')
xdata=[data(:,1),data(:,2)];
x2data=[data2(:,1),data2(:,2)];
ydata=data(:,3);
y2data=data2(:,3);

%Enter initial parameters for langmuir
x0_Lang=[4.01 0.46 0.03];%[Nmax b Vads]
x0_min_Lang=[0.0 0.0 0.0];
x0_max_Lang=[10.0 10.0 10.0];

x02_Lang=[4.01 0.46 0.03];%[Nmax b Vads]
x02_min_Lang=[0.0 0.0 0.0];
x02_max_Lang=[10.0 10.0 10.0];

%Enter initial parameters for Toth
x0_Toth=[4.01 0.46 0.03 0.35]; %[Nmax b Vads t]
x0_min_Toth=[0.0 0.0 0.0 0.0];
x0_max_Toth=[10.0 10.0 10.0 10.0];

x02_Toth=[4.01 0.46 0.03 0.35]; %[Nmax b Vads t]
x02_min_Toth=[0.0 0.0 0.0 0.0];
x02_max_Toth=[10.0 10.0 10.0 10.0];

%Enter initial parameters for Langmuir-Freundich
x0_LF=[4.01 0.46 0.03 0.35]; %[Nmax b Vads t]
x0_min_LF=[0.0 0.0 0.0 0.0];
x0_max_LF=[10.0 10.0 10.0 10.0];
```

```
x02_LF=[4.01 0.46 0.03 0.35]; %[Nmax b Vads t]
x02_min_LF=[0.0 0.0 0.0 0.0];
x02_max_LF=[10.0 10.0 10.0 10.0];

%Estimate Langmuir parameters
param_Lang =
lsqcurvefit(@langmuir,x0_Lang,xdata,ydata,x0_min_Lang,x0_max_Lang);

param2_Lang =
lsqcurvefit(@langmuir,x02_Lang,x2data,y2data,x02_min_Lang,x02_max_Lang);

%Estimate Toth parameters
param_toth =
lsqcurvefit(@toth,x0_Toth,xdata,ydata,x0_min_Toth,x0_max_Toth);

param2_toth =
lsqcurvefit(@toth,x02_Toth,x2data,y2data,x02_min_Toth,x02_max_Toth);


%Estimate L-F parameters
param_LF = lsqcurvefit(@LF,x0_LF,xdata,ydata,x0_min_LF,x0_max_LF);

param2_LF = lsqcurvefit(@LF,x02_LF,x2data,y2data,x02_min_LF,x02_max_LF);

% Evaluate the function
ypred_lang=feval(@langmuir,param_Lang,xdata);
ypred_toth=feval(@toth,param_toth,xdata);
ypred_lf=feval(@LF,param_LF,xdata);

y2pred_lang=feval(@langmuir,param2_Lang,x2data);
y2pred_toth=feval(@toth,param2_toth,x2data);
y2pred_lf=feval(@LF,param2_LF,x2data);

Atoth=(ypred_toth-ydata);
Alang=(ypred_lang-ydata);
Alf=(ypred_lf-ydata);

Rtoth=sum(Atoth).^2;
Rlang=sum(Alang).^2;
Rlf=sum(Alf).^2;

%Extrapolated data
ypred_lang(24)=feval(@langmuir,param_Lang,[3.5  1.5211]);
ypred_toth(24)=feval(@toth,param_toth,[3.5  1.5211]);
ypred_lf(24)=feval(@LF,param_LF,[3.5  1.5211]);
xnew=xdata;
xnew(24,1)=3.5; xnew(24,2)=1.5211;

y2pred_lang(22)=feval(@langmuir,param2_Lang,[3.5  1.5211]);
y2pred_toth(22)=feval(@toth,param2_toth,[3.5  1.5211]);
y2pred_lf(22)=feval(@LF,param2_LF,[3.5  1.5211]);
x2new=x2data;
x2new(22,1)=3.5; x2new(22,2)=1.5211;
```

```
%---------------------FIGURES

vf1=figure;
holdon

%-----------Firts set of plots
v1plots = plot(xdata(:,1),ydata,'r',xdata(:,1),ypred_lang
(1:23),'b',xdata(:,1),ypred_toth
(1:23),'m',xdata(:,1),ypred_lf(1:23),'k');
[v1leg,hobjs,hlinpatches,legtxt] =
legend(v1plots,'Exp','Langm.','Toth','L-F','location','SouthWest');

v1leg_copy = copyobj(v1leg,vf1);

%------------ Second set of plots

hplots2 = plot(x2data(:,1),y2data,'dr',x2data(:,1),
y2pred_lang(1:21),'+b',x2data(:,1),y2pred_toth(1:21),'om',x2data(:,1),y2
pred_lf(1:21),'*k');
[hleg2,hobjs2,hlinpatches2,legtxt2] =
legend(hplots2,'Exp','Langm','Toth','L-F','location','SouthEast');
xlabel('Fugacidad (MPa)'),ylabel('Cantidad adsorbida(mmol/g)')

text(2.5,1.4, 'AC8SG9')
text(2.5,0.8, 'AC6SG9')


yabslang=ypred_lang+param_Lang(3)*xnew(:,2);
yabst=ypred_toth+param_toth(3)*xnew(:,2);
yabslf=ypred_lf+param_LF(3)*xnew(:,2);

y2abslang=y2pred_lang+param2_Lang(3)*x2new(:,2);
y2abst=y2pred_toth+param2_toth(3)*x2new(:,2);
y2abslf=y2pred_lf+param2_LF(3)*x2new(:,2);


vf2 = figure;
holdon

%-----------Firts set of plots
vplots =
plot(xnew(:,1),yabslang,'b',xnew(:,1),yabst,'m',xnew(:,1),yabslf,'k');
[vleg,hobjs3,hlinpatches3,legtxt3] = legend(vplots,'Langm.','Toth','L-
F','location','SouthWest');

vleg_copy = copyobj(vleg,vf2);

%------------ Second set of plots

hplots3 =
plot(x2new(:,1),y2abslang,'+b',x2new(:,1),y2abst,'om',x2new(:,1),y2abslf
,'*k');
```

```
[hleg3,hobjs4,hlinpatches4,legtxt4] =
legend(hplots3,'Langmuir','Toth','L-F','location','SouthEast');
xlabel('Fugacidad (MPa)'),ylabel('Cantidad absorbida absoluta (mmol/g)')

text(2.2,1.4, '')
text(2.2,0.8, '')
```

- **Correlación datos experimentales con modelos teóricos**

En las figuras B-2 a B-5 se ilustran la correlación realizada con los datos experimentales de la adsorción de metano (exceso adsorbido) a altas presiones con los modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich y Toth para los dos procesos de síntesis utilizados con gases de combustión y CO2 puro, con las metodologías de activación con y sin pirólisis previa.

Figura B-2: Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con gases de combustión sin pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C.

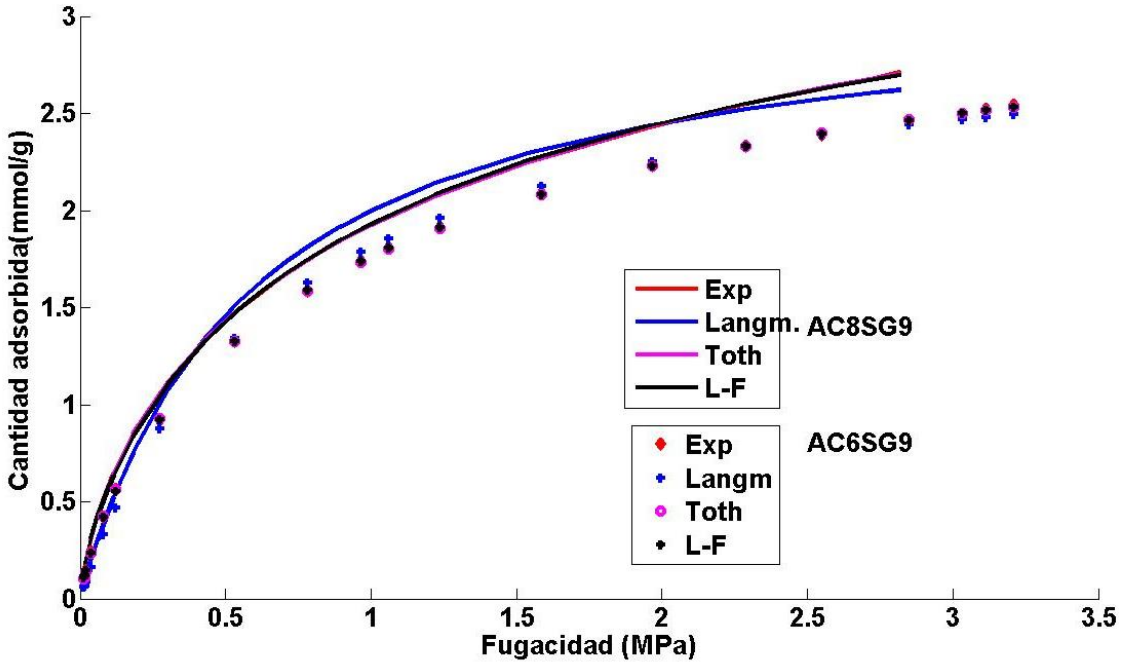


Figura B-3: Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con gases de combustión con pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C.

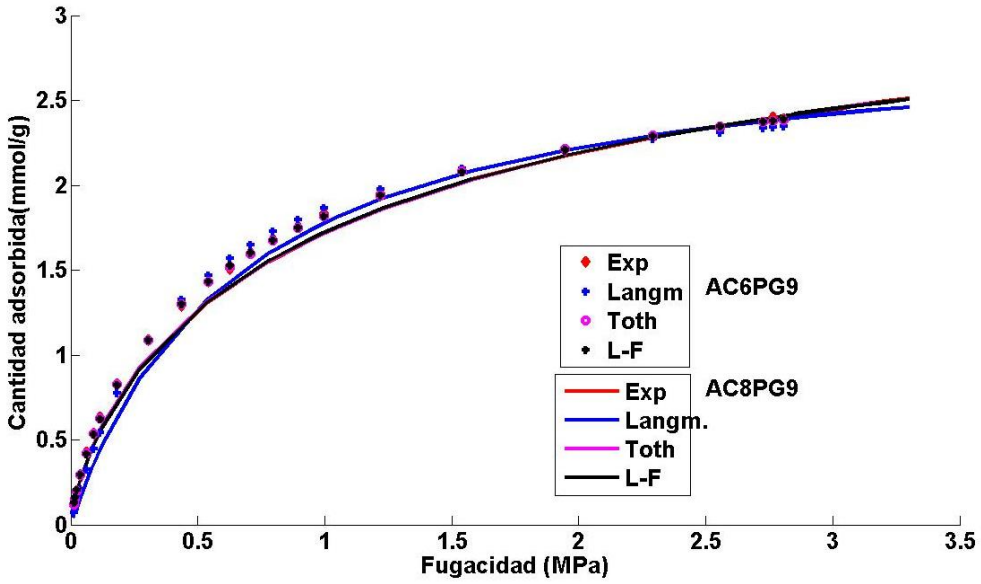


Figura B-4: Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con CO2 puro sin pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C.

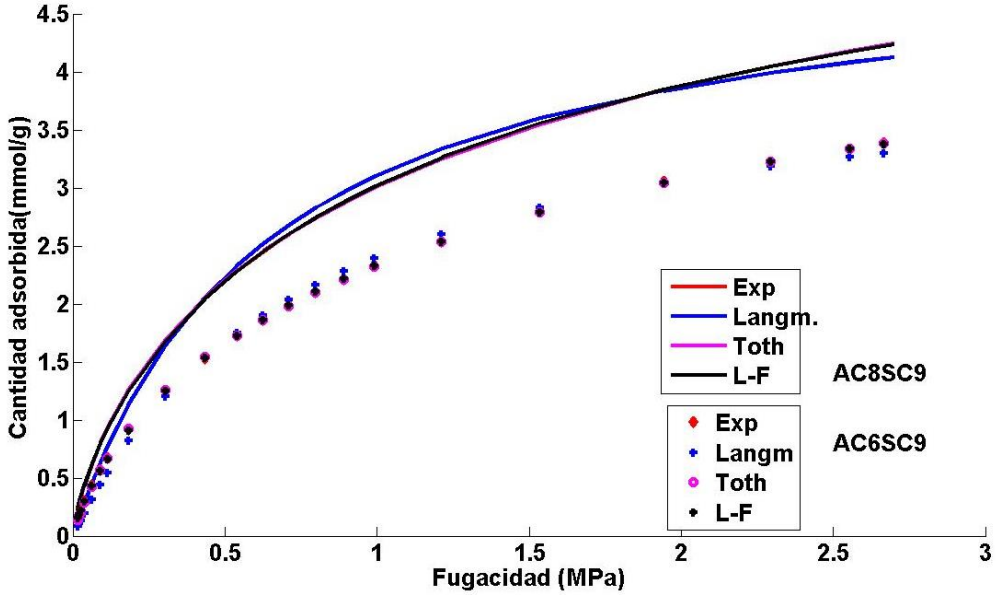
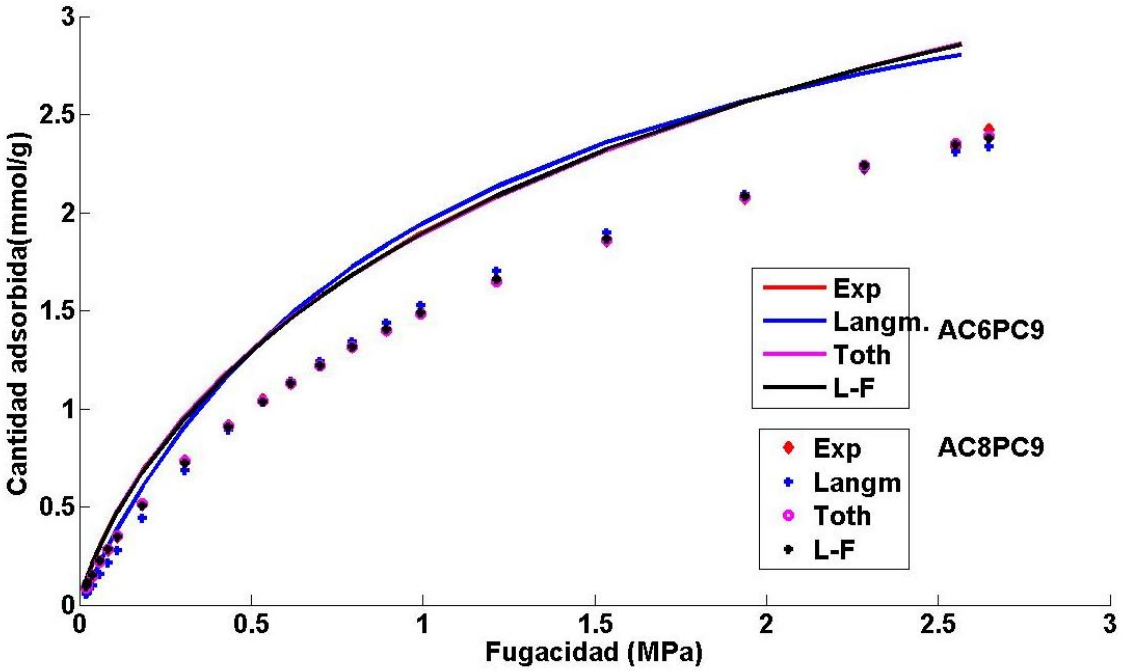


Figura B-5: Correlación datos experimentales con modelos teóricos de la adsorción de metano a altas presiones para CA con CO2 puro con pirólisis bajo las condiciones de 6 y 8 horas a 900°C.



Bibliografía

1. Thiruvenkatachari, R., et al., *Post combustion CO< sub> 2</sub> capture by carbon fibre monolithic adsorbents.* Progress in Energy and Combustion Science, 2009. 35(5): p. 438-455.
2. Haywood, H., J. Eyre, and H. Scholes, *Carbon dioxide sequestration as stable carbonate minerals–environmental barriers.* Environmental Geology, 2001. 41(1-2): p. 11-16.
3. Metz, B., *Carbon Dioxide Capture and Storage: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2005: Cambridge University Press.
4. Zhang, T., W.P. Walawender, and L. Fan, *Grain-based activated carbons for natural gas storage.* Bioresource technology, 2010. 101(6): p. 1983-1991.
5. Biloé, S., V. Goetz, and A. Guillot, *Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system.* Carbon, 2002. 40(8): p. 1295-1308.
6. Prauchner, M.J. and F. Rodríguez-Reinoso, *Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas.* Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 109(1): p. 581-584.
7. Brunauer, S., *The adsorption of gases and vapors*. Vol. 1. 1943: Princeton University Press.
8. Patrick, J.W., *Porosity in carbons: characterisation and applications*. 1995, London: Edward Arnold.
9. Bagreev, A., et al., *Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide.* Carbon, 2004. 42(3): p. 469-476.
10. Hsieh, C.T. and H. Teng, *Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions.* Carbon, 2000. 38(6): p. 863-869.
11. Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*. 2006, Oxford: Elsevier.

12. Valladares, D.L., G. Zgrablich, and F. Rodríguez Reinoso, *On the determination of the micropore size distribution of activated carbons from adsorption isotherms*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier. p. 391-400.
13. *Adsorption by carbons*. 2008, Amsterdam: Elsevier.
14. El-Akkad, T., et al., *Surface and structural properties of 3, 5 and 10A synthetic zeolites.* Thermochimica Acta, 1982. 52(1): p. 19-30.
15. Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. 2005, Boca Raton: Dekker/CRC Press.
16. Arenas, E. and F. Chejne, *The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars.* Carbon, 2004. 42(12): p. 2451-2455.
17. Sun, J., et al., *Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal.* Gas separation & purification, 1996. 10(2): p. 91-96.
18. Teng, H., et al., *Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO2 activation. 1. Effects of oxygen content in raw coals.* Industrial & engineering chemistry research, 1996. 35(11): p. 4043-4049.
19. Chejne Janna, F., *Carbon, Diamante Colombiano.* 2011.
20. Aguirre Jaime, O.A., Espinel Jorge, *Simulación diseño y operación de una planta de producción de carbón activado.*Dyna, 1997: p. 51-61.
21. Dubinin, M., *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures.*Carbon, 1989. 27(3): p. 457-467.
22. Yamada, D., Faculty of Engineering 1959. 8(125).
23. Duque, G., *Caracterización de los productos gaseosos y balance de materiales de una planta piloto de producción de carbón activado. .*1992: p. 3-24.
24. Wigmans, T., *Fundamentals and practical implications of activated carbon production by partial gasification of carbonaceous materials.* NATO ASI series. Series E, Applied sciences, 1986. 105: p. 559-599.
25. Walker, P.L., F. Rusinko, and L. Austin, *Gas reactions of carbon.*Advances in Catalysis, 1959. 11: p. 133-221.

26. Zapata Benabithe, Z., et al., *Producción de carbón activado a partir de carbón subbituminoso en reactores de lecho fluidizado por proceso autotérmico.* Dyna, 2008. 72(147): p. 46-56.

27. Burrage, L., *Studies on adsorption. Part I. Mechanism of the activation of charcoal.* Transactions of the Faraday Society, 1933. 29(140): p. 445-457.

28. Yang, K., et al., *Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating.* Bioresource technology, 2010. 101(15): p. 6163-6169.

29. Builes, J.F.H., W.A.M. Yepes, and J.D.P. Schile, *Selección de un método para producir carbón activado utilizando cuatro especies forestales.* Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín, 2004. 57(2).

30. Linares-Solano, A., et al., *Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content.* Fuel, 2000. 79(6): p. 635-643.

31. Sun, J., et al., *Activated carbon produced from an Illinois basin coal.* Carbon, 1997. 35(3): p. 341-352.

32. Parra, J., et al., *Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons.* Carbon, 1996. 34(6): p. 783-787.

33. WANG, Q., et al., *Effect of Pre-oxidation on the Properties of Crushed Bituminous Coal and Activated Carbon Prepared Therefrom.* Journal of China University of Mining and Technology, 2007. 17(4): p. 494-497.

34. Daud, W.M.A.W., W.S.W. Ali, and M.Z. Sulaiman, *The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon.* Carbon, 2000. 38(14): p. 1925-1932.

35. Cagnon, B., et al., *The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons.* Microporous and Mesoporous Materials, 2003. 57(3): p. 273-282.

36. Molina, A. and F. Mondragón, *Reactivity of coal gasification with steam and CO2.* Fuel, 1998. 77(15): p. 1831-1839.

37. Teng, H., J.A. Ho, and Y.F. Hsu, *Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO2 activation - Influence of coal oxidation.* Carbon, 1997. 35(2): p. 275-283.

38. Shim, W.G., H. Moon, and J.W. Lee, *Performance evaluation of wash-coated MCM-48 monolith for adsorption of volatile organic compounds and water vapors.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006. 94(1–3): p. 15-28.
39. Zhang, L., et al., *Layer-by-layer self-assembly of films of nano-Au and Co(bpy)33+ for the determination of Japanese B encephalitis vaccine.* Biochemical engineering journal, 2006. 28(3): p. 231-236.
40. Oda, H. and Y. Nakagawa, *Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes.* Carbon, 2003. 41(5): p. 1037-1047.
41. Alcañiz-Monge, J., et al., *Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons.* Microporous and Mesoporous Materials, 2009. 124(1): p. 110-116.
42. Wang, X.L., et al., *Adsorption Measurements of Methane on Activated Carbon in the Temperature Range (281 to 343) K and Pressures to 1.2 MPa.* Journal of Chemical and Engineering Data, 2010. 55(8): p. 2700-2706.
43. Linares-Solano, A., et al., *Controlling Porosity to Improve Activated Carbon Applications.* Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security, 2008: p. 97-106.
44. Zhou, Y., et al., *Methane storage in wet activated carbon: Studies on the charging/discharging process.*Carbon, 2005. 43(9): p. 2007-2012.
45. Lillo, C., *Fibras de carbón y carbones activados: caracterización y aplicaciones en separación y almacenamiento de gases*. 2003.
46. Bae, J.S. and S.K. Bhatia, *High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal.* Energy & Fuels, 2006. 20(6): p. 2599-2607.
47. Bhatia, S.K. and A.L. Myers, *Optimum conditions for adsorptive storage.* Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2006. 22(4): p. 1688-1700.
48. Cotoruelo, L.M., et al., *Activated carbons from lignin: Their application in liquid phase adsorption.* SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2007. 42(15): p. 3363-3389.
49. Haney, P.D., *The Use of Activated Carbon in Water Purification.* Transactions of the Kansas Academy of Science (1903-), 1935. 38(Journal Article): p. 153-156.
50. *Adsorption Capacity of Activated Carbon for Water Purification*, 2005, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ. p. 381-384.

51. Eguchi, Y. and Y. Uda, *Waste Water Treatment by Granular Activated Carbon.* Journal of the Textile Machinery of Japan, Journal Article U8 - FETCH-crossref_primary_10_4188_transjtmsj1965a_24_P5551, 1971. 24(8): p. P555-P561.
52. Amankwah, R.K. and E.K. Asiam, *Recovery of gold from waste activated carbon.* MINERALS AND METALLURGICAL PROCESSING, 1996. 13(3): p. 131-134.
53. Bryson, A.W., *Gold Adsorption by Activated Carbon and Resin.* Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1995. 15(1-4): p. 145-151.
54. Anonymous, *Activated carbon for VOC control.* Pollution Engineering, 2003. 35(10): p. 46.
55. Graham, J.R. and M. Ramaratnam, *Recover VOCs using activated carbon.* Chemical Engineering, 1993(Journal Article): p. 6.
56. *Activated carbon technology.* NUCLEAR PLANT JOURNAL, 2002. 20(5): p. 7-7.
57. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Potential of activated carbon adsorption processes for the remediation of nuclear effluents: a recent literature.* DESALINATION AND WATER TREATMENT, 2012. 41(1-3): p. 72-78.
58. Andrade, J.D., et al., *Coated adsorbents for direct blood perfusion: HEMA-activated carbon.* Transactions - American Society for Artificial Internal Organs, 1971. 17(Journal Article): p. 222.
59. Tripisciano, C., et al., *Characterization of different activated carbon beads for blood purification: adsorption properties and biocompatibility analysis.* International journal of artificial organs, 2011. 34(8): p. 621-622.
60. Li, J., N. Kobayashi, and Y. Hu, *The activated coke preparation for SO< sub> 2</sub> adsorption by using flue gas from coal power plant.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008. 47(1): p. 118-127.
61. Gomis Yagües, V., *Tema 3. Cromatografía de gases.* Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial, 2008.
62. Grob, R.L. and E.F. Barry, *Modern practice of gas chromatography*. 2004: Wiley-Interscience.
63. Keller, J.U. and R. Staudt, *Adsorption Isotherms*. 2005, Springer US: Boston, MA. p. 359-413.
64. Martínez, M. and J. Miguel, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. 1990: Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.

65. Duong, D.D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Vol. 2. 1998, London: Imperial College Press.

66. Rouquerol, J., F.o. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 1999, San Diego, Calif: Academic Press.

67. Bottani, E.J. and J.M.D. Tascón, *Adsorption by carbons*. 2008, Amsterdam: Elsevier.

68. Vyas, R.K. and S. Kumar, *Determination of micropore volume and surface area of zeolite molecular sieves by DR and DA equations: A comparative study.* Indian journal of chemical technology, 2004. 11: p. 704-709.

69. Teng, H., T.-S. Yeh, and L.-Y. Hsu, *Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation.* Carbon, 1998. 36(9): p. 1387-1395.

70. Do, D.D. and H.D. Do, *Refined method of potential enhancement in the equilibria characterization of activated carbon. Comparison with GCMC and DFT.* Langmuir, 2003. 19(20): p. 8302-8315.

71. Dombrowski, R.J., D.R. Hyduke, and C.M. Lastoskie, *Pore size analysis of activated carbons from argon and nitrogen porosimetry using density functional theory.* Langmuir, 2000. 16(11): p. 5041-5050.

72. Badalyan, A., et al., *An assessment of activated carbon cloth microporosity change due to chemical activation.* Carbon, 2010. 48(4): p. 1004-1011.

73. Stoeckli, F., et al., *Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques.* Carbon, 2000. 38(6): p. 929-941.

74. Stoeckli, F., et al., *The characterization of microporosity in carbons with molecular sieve effects.* Microporous and Mesoporous Materials, 2002. 51(3): p. 197-202.

75. Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation.*Microporous and Mesoporous Materials, 2003. 63(1): p. 113-124.

76. ALZATE, C., *Aprovechamiento de Residuos Madereros Peletizados en un Proceso de Co-gasificación*, 2007, Universidad Nacional de Colombia. Medellin.

77. Wang, K. and D.D. Do, *Characterizing the micropore size distribution of activated carbon using equilibrium data of many adsorbates at various temperatures.* Langmuir, 1997. 13(23): p. 6226-6233.

78. Paulsen, P.D., B.C. Moore, and F.S. Cannon, *Applicability of adsorption equations to argon, nitrogen and volatile organic compound adsorption onto activated carbon.* Carbon, 1999. 37(11): p. 1843-1853.

79. Hsu, L.Y. and H. Teng, *Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal.* Fuel processing technology, 2000. 64(1): p. 155-166.

80. Mochida, I., et al., *Removal of SOx and NOx over activated carbon fibers.* Carbon, 2000. 38(2): p. 227-239.

81. Do, D.D. and H.D. Do, *Isotherm and heat of adsorption in porous solids with defective pores—adsorption of argon and nitrogen at 77 K in Saran activated carbon.* Molecular Simulation, 2007. 33(9-10): p. 821-837.

82. Alcañiz-Monge, J., D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, *Production of activated carbons: use of CO2 versus H2O as activating agent. A reply to a letter from PL Walker, Jr.* Carbon, 1997. 35(10-11): p. 1665-1668.

83. Do, H.D. and D.D. Do, *Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density.* Carbon, 2003. 41(9): p. 1777-1791.

84. Guan, C., C. Yang, and K. Wang, *Methane storage in a commercial activated carbon.* Carbon : Science and Technology, 2008. 1(1): p. 16-17.

85. Idrus Alhamid, N., et al., *1. Adsorption Isotherms of CH4 on Activated Carbon from Indonesian Low Grade Coal.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. 56(3): p. 361-367.

86. Himeno, S., T. Komatsu, and S. Fujita, *High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons.* Journal of Chemical and Engineering Data, 2005. 50(2): p. 369-376.

87. Paulsen, P.D. and F.S. Cannon, *Polytherm model for methylisobutylketone adsorption onto coconut-based granular activated carbon.* Carbon, 1999. 37(2): p. 249-260.

88. ZHANG, T., *Preparation and characterization of carbon molecular sieves and activated carbons*, in *chemical engineering* 2004, Kansas State University: Manhattan, Kansas. p. 182.

89. Talu, O., *An overview of adsorptive storage of natural gas.* Studies in Surface Science and Catalysis, 1993. 80: p. 655-662.

90. Sircar, S., T.C. Golden, and M.B. Rao, *Activated carbon for gas separation and storage.* Carbon, 1996. 34(1): p. 1-12.

91. Jiang, S., J.A. Zollweg, and K.E. Gubbins, *High-pressure adsorption of methane and ethane in activated carbon and carbon fibers.* The Journal of physical chemistry, 1994. 98(22): p. 5709-5713.

92. Aukett, P.N., et al., *Methane adsorption on microporous carbons—A comparison of experiment, theory, and simulation.*Carbon, 1992. 30(6): p. 913-924.

93. Lillo, M.A.d.l.C., *Fibras de carbon y carbones activado: Caracterizacion y aplicaciones en separacion y almacenamiento de gases* in *Quimica Inorganica*1999, Universidad de Alicante: Alicante. p. 232.

94. García, A., et al., *Contribucion al estudio de materiales monoliticos de carbon activado para almacenamiento de metano, 2008.*

95. García, A.A., et al., *Evaluación del calculo del volumen de microporos en el estudio de la adsorción de metano sobre carbones activados.* Revista Colombiana de Química, 2007. 36(1): p. 109-120.

96. Castello, D.L., *Preparacion y caracterizacion de materiales carbonosos avanzados para la separacion de gases y el almacenamiento de gases y energia*, in *Qumica Organica*2001, Universidad de Alicante: Alicante. p. 460.

97. Do, D.D., et al., *The role of accessibility in the characterization of porous solids and their adsorption properties.* Adsorption, 2010. 16(1): p. 3-15.

98. Nguyen, T.X., S.K. Bhatia, and D. Nicholson, *Prediction of high-pressure adsorption equilibrium of supercritical gases using density functional theory.* Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2005. 21(7): p. 3187-3197.

99. Zhou, L., et al., *Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface activated carbon.* Langmuir, 2000. 16(14): p. 5955-5959.

100. Lozano-Castello, D., D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, *Powdered activated carbons and activated carbon fibers for methane storage: a comparative study.* Energy & Fuels, 2002. 16(5): p. 1321-1328.

101. Puziy, A.M., et al., *Modeling of high-pressure adsorption using the bender equation of state.* Langmuir, 2003. 19(2): p. 314-320.

102. Sievers, U. and S. Schulz, *An equation of state for methane in the form of Bender's equation for temperatures between 91 K and 625 K and pressures up to 500 bar.* Fluid Phase Equilibria, 1980. 5(1): p. 35-54.