

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Química Inorgánica

T. 3/9

Caracterización de carbones minerales españoles
y estudio de su comportamiento en los procesos
de gasificación con aire y dióxido de carbono

ANTONIO JOSÉ LÓPEZ PEINADO

~~Prov. T A-1333~~

BIBLIOTECA	LA FERIA
GRANADA	
Sala	C-d
Numero	153
Indice	54

t. 3/9

CARACTERIZACION DE CARBONES MINERALES ESPAÑOLES Y ESTUDIO
DE SU COMPORTAMIENTO EN LOS PROCESOS DE GASIFICACION CON
AIRE Y DIOXIDO DE CARBONO

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias.
Sección de Químicas

por

ANTONIO JOSE LOPEZ PEINADO

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica, Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y del Prof. Colaborador Dr. D. José Rivera Utrilla, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el 7 de Junio de 1984 en dicha Facultad por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: D. Juan de Dios López González, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad Nacional de Educación a Distancia de Madrid.

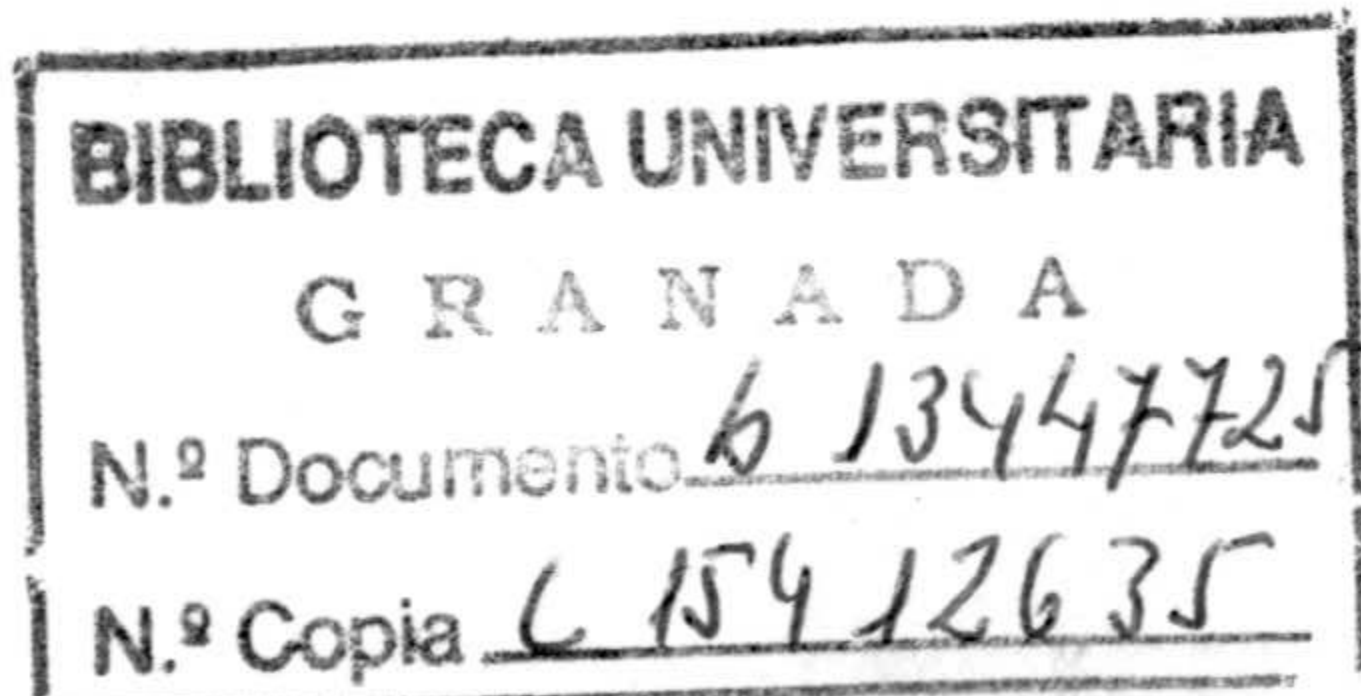
VOCALES: D. Fernando Camacho Rubio, Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Granada.

D. Andrés Mata Arjona, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada.

D. Cristóbal Valenzuela Calahorro, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura.

SECRETARIO: D. Carlos Moreno Castilla, Profesor Titular de la Facultad de Ciencias de Granada.

Calificación obtenida: SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"



A mis padres

A mis hermanos

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Juan de Dios López González y al Prof. Dr. D. José Rivera Utrilla por su acertada dirección y continuos consejos durante la realización de este trabajo.

Al Prof. Dr. D. Andrés Mata Arjona por su colaboración en la presentación de esta tesis.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y en especial a los Drs. Carlos Moreno, Francisco J. López e Inmaculada Fernández, por su inestimable ayuda.

A D. Arturo Molina, del Servicio de Soplado de Vidrio de esta Universidad y a D. Manuel Ruiz-Cabello por su colaboración en la construcción del equipo de medida de densidad con helio.

A D. Juan Rodríguez, de la Estación Experimental del Zaidín (C.S.I.C.), por el interés mostrado en la realización de los diagramas de difracción de rayos-X.

A D. Rosendo López Peinado por la ayuda prestada en la realización de las representaciones gráficas de esta memoria, y a la Srta. M^a Dolores Aceytuno por el interés y la eficiencia mostrada en los trabajos mecanográficos relativos a este trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca del Plan de Formación del Personal Investigador, sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

INDICE

INDICE

I.- INTRODUCCION	1
1.1.- ESTRUCTURA DEL CARBON MINERAL	2
1.1.1.- Estructura molecular	2
1.1.2.- Textura	10
1.2.- ASPECTOS GENERALES DE LOS PROCESOS DE GASIFICACION DEL CARBON	14
1.2.1.- Principales procesos de gasifi- cación	14
1.2.2.- Factores de los que dependen -- los procesos de gasificación .	16
1.3.- LA REACCION CARBONO-OXIGENO (AIRE) ...	19
1.4.- LA REACCION CARBONO-DIOXIDO DE CARBONO (C-CO ₂)	24
1.5.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO	28
II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	31
2.1.- CARBONES MINERALES	31
2.2.- ANALISIS DE LOS CARBONES	33
2.2.1.- Análisis Inmediato	33
2.2.1.1.- Humedad higroscópica	33
2.2.1.2.- Materia volátil	33
2.2.1.3.- Cenizas	34

2.2.2.-	Análisis Elemental	35
2.2.3.-	Análisis de la materia inorgánica	35
2.2.3.1.-	Análisis de cationes: espectrometría de adsorción atómica	36
2.2.3.2.-	Contenido en sílice	36
2.2.3.3.-	Análisis mineralógico: difracción de <u>ra</u> yos-X	36
2.3.-	TRATAMIENTOS PREVIOS	37
2.3.1.-	Desmineralización de las muestras	37
2.3.2.-	Pirólisis de las muestras	38
2.4.-	DETERMINACION DE LA SUPERFICIE	39
2.5.-	DETERMINACION DE LA DENSIDAD "VERDADERA" CON HELIO	40
2.5.1.-	Descripción del sistema experimental	40
2.5.2.-	Obtención de los datos de densidad	48
2.5.3.-	Calibrado del aparato	51
2.6.-	POROSIMETRIA DE MERCURIO	51
2.7.-	GASIFICACION DE LOS CARBONES CON AIRE SECO Y DIOXIDO DE CARBONO	53

2.7.1.- Descripción del sistema experi <u>mental</u>	53
2.7.2.- Método experimental	55
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	56
3.1. ANALISIS DE LOS CARBONES	56
3.1.1.- Análisis Inmediato	56
3.1.2.- Análisis Elemental	56
3.1.3.- Análisis de las cenizas	62
3.1.4.- Análisis de los minerales	62
3.2.- CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LOS CARBO <u>nes</u> Y SUS PIROLIZADOS	65
3.2.1.- Superficie equivalente	65
3.2.2.- Porosimetría de mercurio	66
3.2.3.- Densidad con helio	70
3.2.4.- Porosidad	70
3.3.- PROCESOS DE GASIFICACION DE LOS CARBO <u>nes</u>	74
3.3.1.- Gasificación con aire seco ...	74
3.3.2.- Gasificación con CO ₂	82
IV.- DISCUSION DE RESULTADOS	86
4.1.- CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS CARBO <u>nes</u>	86

4.2.- CARACTERISTICAS SUPERFICIALES	94
4.2.1.- Carbones originales	94
4.2.2.- Carbones pirolizados	105
4.2.3.- Carbones desmineralizados-pirolizados	112
4.3.- REACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS DE CARBON	117
4.3.1.- Reactividad en aire seco	117
4.3.2.- Reactividad en dióxido de carbono	143
V.- CONCLUSIONES	158
VI.- BIBLIOGRAFIA	164
VII.- APENDICE	183

INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

La crisis energética iniciada en 1973 ha venido provocando la subida de los precios del petróleo y de sus productos derivados y, previsiblemente, continuará haciéndolo de manera ininterrumpida. La Agencia Internacional de la Energía (A.I.E.), basándose en el hecho de que los hidrocarburos no serán suficientes para hacer frente a la creciente demanda mundial de los mismos, considera necesaria una estrategia internacional que potencie la utilización del carbón, ya que, mientras que las reservas de petróleo actuales pueden cubrir las necesidades de la humanidad durante veinticinco a treinta años, las reservas de carbón cubrirían las necesidades de consumo de energía durante unos trescientos años. Por ello, según la A.I.E., se debe replantear la política energética mundial, considerando al carbón como una fuente primaria de abastecimiento de energía y fomentando la producción, comercio y utilización racional del mismo (1,2).

En nuestro país, con unas reservas energéticas muy escasas, el carbón se muestra como el recurso más importante, en tanto que nuevas alternativas energéticas puedan ser desarrolladas adecuadamente. Por ello, resulta sorprendente la falta de conocimiento existente acerca de las características químicas y físico-químicas de nuestros carbones; ello queda reflejado en el escaso número de publicaciones relacionadas con este tipo de estudios. En consecuencia, consideramos de gran

interés el profundizar en el estudio de los carbones españoles, tanto desde el punto de vista de su caracterización como de su utilización en los procesos de obtención de combustibles de alto contenido energético, pues ello contribuirá al mejor aprovechamiento de nuestros propios recursos.

1.1.- ESTRUCTURA DEL CARBON MINERAL

1.1.1.- Estructura molecular

El carbón es una roca sedimentaria compuesta principalmente de dos tipos de materiales: unos de naturaleza inorgánica con estructuras cristalinas determinadas (minerales) y otros de naturaleza carbonosa (orgánica). La materia orgánica forma la parte combustible del carbón y presenta composiciones diferentes, dependiendo del origen del mismo. Así pues, el carbón, en su aspecto químico, es un compuesto heterogéneo. El gran problema, a la hora de conocer la estructura molecular de la parte orgánica del carbón, radica en el hecho de que esta estructura está formada por una mezcla compleja de moléculas que varía de acuerdo con el tipo de carbón.

Como es sabido, el carbón procede de los depósitos de plantas que se acumularon en un momento determinado de la historia y que, a través del tiempo, estuvieron sometidos a un proceso de carbonización, el cual tuvo lugar en unas condiciones de elevada presión y temperatura. Estas condiciones, junto con el tiempo de carbonización, van a influir

directamente en el rango del carbón, de modo que, a medida que las mismas son más drásticas, se obtendrán carbones de rango más elevado y, por tanto, de mayor contenido en carbono. Este contenido en carbono constituye un factor determinante de la estructura del carbón, hasta el punto de que los distintos tipos de carbones minerales están diferenciados de acuerdo con su contenido en carbono. En la Tabla 1.1 se expone la clasificación establecida por la "American Society for Testing Materials" para los carbones naturales (3).

En términos generales se puede decir que el carbón está formado, fundamentalmente, por compuestos aromáticos unidos por eslabones tales como: éter, azufre y metileno. En los anillos aromáticos se encuentran, principalmente, grupos hidroxilos, carboxilos, carbonilos, hidrógeno y oxígeno (4-8). Es extremadamente difícil definir el concepto de estructura del carbón ya que las macromoléculas del mismo no están compuestas por sucesivas unidades monoméricas; por ello, esta estructura se debe describir en términos de parámetros estructurales, tales como: distribución del tamaño de las macromoléculas, número y tipo de eslabones, aromaticidad del carbón, número de grupos hidroxílicos, etc.

En 1961 Van Krevelen (4) publicó una obra con la información básica acerca de la estructura del carbón donde quedan reflejadas las conclusiones siguientes:

- a) El carbón es un compuesto de muy elevado peso molecular que presenta una estructura no uniforme.

TABLA 1.1

CLASIFICACION DE LOS CARBONES POR EL RANGO,
SEGUN LA ASTM

Clase y grupo	Carbón fijo ^a (%)	Materia volátil ^a (%)	Capacidad calorífica (J/g)
Antracíticos			
1.- Metaantracita	> 98	≤ 2	
2.- Antracita	92-98	2- 8	
3.- Semiantracita	86-92	8-14	
Bituminosos			
1.- Bajo en volátiles	78-86	14-22	
2.- Medio en volátiles	69-78	22-31	
3.- Alto en volátiles A	≤ 69	> 31	> 32.500
4.- Alto en volátiles B			30.200-32.500
5.- Alto en volátiles C			24.400-30.200 ^b
Subbituminosos			
1.- Subbituminosos A			24.400-26.700 ^b
2.- Subbituminosos B			22.100-24.400
3.- Subbituminosos C			19.300-22.100
Ligníticos			
1.- Lignito A			14.600-19.300
2.- Lignito B			≤ 14.600

^a calculado sobre carbón seco y libre de materia mineral; corrección de cenizas a materia mineral, calculada mediante la ecuación de Parr.

^b Los carbones con capacidad calorífica entre 24.400 y 26.700 J/g son clasificados como bituminosos alto en volátiles C si poseen propiedades de aglutinación o como subbituminosos A si no las tienen.

- b) El carbón posee una gran aromaticidad. Esta aromaticidad aumenta con el rango, alcanzando su valor máximo para valores próximos al 94% de carbono.
- c) El carbón presenta una estructura polimérica.
- d) La unidad estructural de los carbones comprendidos entre los lignitos y los bituminosos de bajo contenido en volátiles contiene, por término medio, alrededor de 20 átomos de C y 4 ó 5 anillos, y su aromaticidad varía desde 0,70 hasta 0,90. Sin embargo, en las antracitas el número de anillos es bastante más elevado.

Estas consideraciones acerca de la estructura del carbón fueron de gran interés en su época y aún hoy siguen siendo válidas, aunque con ligeras modificaciones.

Otros autores, entre los que cabe destacar a Tingey y Morrey (5), Ignasiak (6), Bartle (7) y Elliott (8), han contribuido de un modo decisivo al conocimiento que se tiene actualmente de la estructura química del carbón.

Tomando como base las ideas dadas por los investigadores anteriormente citados, los aspectos más importantes en relación con la estructura química del carbón mineral son: peso molecular, aromaticidad del carbono, estructura de los anillos

aromáticos, estructuras alifáticas, compuestos de bajo peso molecular, radicales libres y grupos funcionales y heteroátomos. A continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

A) Peso molecular.

Es difícil establecer un criterio que defina exactamente el concepto de "peso molecular" del carbón. Así, este peso molecular puede ser considerado como, el correspondiente a cada macromolécula del carbón, o como el de los fragmentos comprendidos entre cada eslabón. De acuerdo con las ideas de Larsen (9) el peso molecular de un carbón no queda definido con el de la media de sus fragmentos, sino que se debe conocer la distribución relativa de éstos.

Los métodos utilizados generalmente para la obtención del peso molecular de los carbones tienen como base la solubilización del carbón en unas condiciones determinadas, que permitan solubilizarle sin que se modifiquen las moléculas que lo forman. Entre estos métodos merecen una especial mención los siguientes: despolimerización (10,11), reducción alcalina (10,12), acilación (13), reacción con determinadas bases en medio alcohólico (14,15) y métodos no químicos (16).

B) Aromaticidad del carbón.

Como se ha comentado anteriormente, el carbón está formado por compuestos de gran aromaticidad. Se pueden distinguir dos importantes valores de aromaticidad, como son: el porcentaje de átomos de hidróge-

no unidos directamente con carbonos aromáticos y el porcentaje de átomos de carbono aromáticos (este último parámetro es bastante más importante que el primero).

La aromaticidad del carbono es uno de los parámetros estructurales más importantes del carbón mineral. Debido a los grandes avances experimentados por la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) la aromaticidad del carbono se puede medir directamente en la muestra de carbón sólido (17).

Entre los métodos más usados en la determinación de la aromaticidad del carbono en el carbón mineral cabe destacar los siguientes: ^{13}C -RMN (18), espectrometría infrarroja (IR) (19), oxidación con hipoclorito sódico (20) y espectrometría de masas aplicada sobre los compuestos obtenidos en la reacción del fluor con el carbón (21).

C) Estructura de los anillos aromáticos.

El hecho de que los valores de aromaticidad encontrados en los carbonos nunca sean inferiores al 40% y que este parámetro alcance porcentajes próximos al 100% para carbonos de rango elevado (22), pone de manifiesto la gran cantidad de anillos aromáticos presentes en el carbón. Estos anillos varían desde simples moléculas de benceno hasta compuestos de gran peso molecular, formados por la condensación de numerosos anillos aromáticos. La complejidad de estos anillos aumenta con el rango del carbón (23).

El número de anillos aromáticos que forman la unidad estructural de cada carbón puede ser calcu-

lado degradando la porción alifática del carbón y manteniendo la estructura aromática intacta; para ello, se efectúa una "degradación oxidativa" de la muestra, la cual se puede llevar a cabo mediante dos métodos: oxidación con dicromato sódico (24) y oxidación fotoquímica (25,26).

D) Estructuras alifáticas.

La mayoría de los datos acerca de la naturaleza de los constituyentes alifáticos del carbón mineral se han obtenido por diferencia entre el análisis elemental y el porcentaje de carbono aromático. Se ha comprobado (27) que al menos el 17% del carbono total de un carbón de bajo rango está en forma de grupos CH_2 o CH_3 . Por otro lado, en 1974, Chakrabartty y Kretschmer (20) llegan a la sorprendente conclusión de que el 55 o 60% del carbono contenido en los carbones minerales presenta una hibridación sp^3 .

E) Compuestos de bajo peso molecular.

Los carbones contienen una determinada cantidad de materia volátil, que se encuentra en el interior de sus poros. Esta materia volátil está constituida, fundamentalmente, por metano u otros hidrocarburos de bajo peso molecular. Vahrman (28) observó que los carbones contienen un gran número de compuestos de peso molecular inferior a 1000. Raj (29) ha estudiado el contenido en pentano de los carbones en función de su contenido en carbono, observando que este porcentaje es máximo ($\sim 4\%$) para carbones cuyo contenido en carbono es alrededor del 83%.

F) Radicales libres.

Mediante estudios de resonancia de espín electrónico efectuados en los carbones se ha podido detectar la presencia de especies paramagnéticas en los mismos (17,30). La intensidad de la señal es una medida del número de radicales libres presentes en la muestra y la anchura de la línea espectral es debida a la interacción hiperfina entre los electrones desapareados y los protones. Se ha observado que la concentración de electrones desapareados es máxima para carbones cuyo contenido en carbono es próximo al 90% (30).

G) Grupos funcionales y heteroátomos.

Haciendo uso de la técnica de espectrometría infrarroja (IR) se ha podido observar que en los carbones minerales se encuentran presentes una gran variedad de grupos funcionales (17,31). Estos espectros muestran distintas bandas, que se han podido asignar a grupos tales como: $-OH$, $-CH_2-$, $-CH_3$, $-CH$ (aromático) y $C = C$.

Ruberto y Cronauer (32) han observado que el oxígeno orgánico presente en los carbones se encuentra, principalmente, formando parte de grupos: hidroxílicos ($-OH$), carboxílicos ($-COOH$), carbonílicos ($= C = O$) o éter ($-O-$). La proporción en que se encuentran estos grupos es una función del rango del carbón. Aunque en menor extensión que en el caso del oxígeno, también se han estudiado las diferentes formas en que se pueden presentar el S y el N_2 en los carbones minerales (24,25,33). Así, se ha observado la presencia

de grupos tales como: -SH, R-S-R y -NH₂. Asimismo, se ha detectado la existencia de algunos compuestos heterocíclicos, tanto de azufre como de nitrógeno (25).

A título ilustrativo, en la Figura 1.1 se representan esquemáticamente los grupos estructurales y sus puntos de conexión dados por Wisser (34) para carbones bituminosos.

1.1.2.- Textura

A la vista de la estructura molecular del carbón expuesta en el apartado anterior es lógico pensar que los carbones sean compuestos que presenten gran porosidad. Ya en 1954 Hirsch (35) efectuó un amplio estudio de la estructura física del carbón mediante la técnica de rayos-X. El modelo propuesto por Hirsch distingue tres tipos de estructuras:

a) Estructura abierta.- Esta estructura es característica de carbones de bajo rango (contenido en C < 85%). Estos presentan una gran porosidad debido al hecho de que sus láminas están conectadas por eslabones que se encuentran orientados al azar, en todas las direcciones.

b) Estructura líquida.- Esta es típica de los carbones bituminosos de rango comprendido entre 85 y 91% de carbono. En ella el número de eslabones disminuye considerablemente y las láminas muestran cierta orientación, presentando poca porosidad.

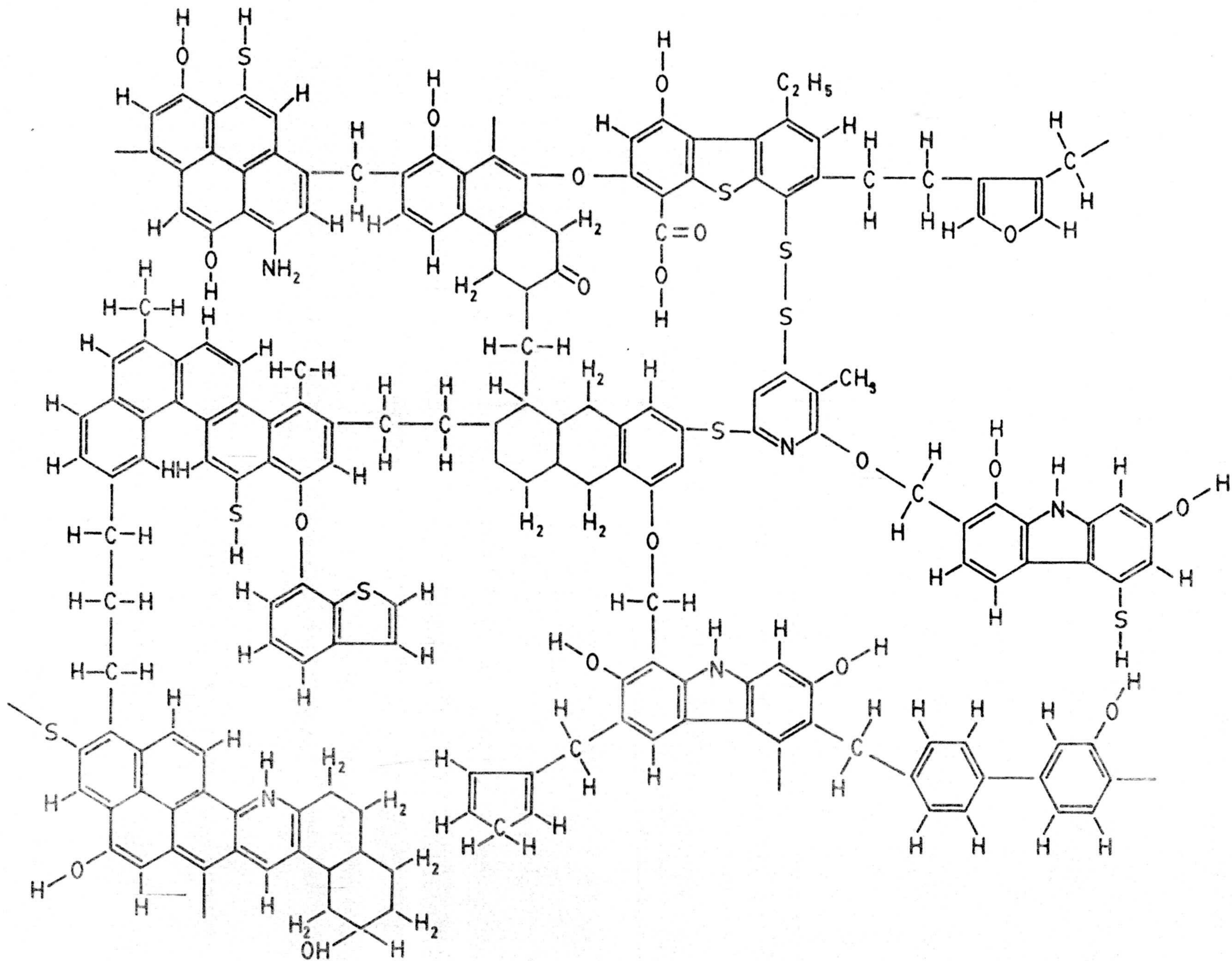


Figura 1.1.- Representación esquemática de un carbón bituminoso (34).

c) Estructura antracítica.- Esta estructura es muy frecuente en carbones de rango elevado (% C \geq 91%). En ella aumenta el grado de orientación de las láminas y los eslabones desaparecen casi por completo, presentando una gran porosidad.

Son muy numerosos los estudios acerca de las características físicas de los carbones (4,36,37,38); todos ellos ponen de manifiesto la estrecha relación existente entre la textura porosa de los mismos y su contenido en carbono.

El tipo de porosidad de los carbones es muy variado; así, se pueden encontrar poros de dimensiones próximas a los micrometros hasta otros que son inaccesibles incluso al átomo de helio ($\varnothing \geq 0,4\text{nm}$) (37). Otro parámetro a considerar en la caracterización de un carbón mineral es su superficie. Aunque esta magnitud está estrechamente relacionada con la porosidad del carbón, ello no implica que siempre que éste tenga un gran volumen de poros el valor de su superficie va a ser necesariamente elevado, pues este último valor va a depender, fundamentalmente, de la distribución del tamaño de poros del carbón. La clasificación del tamaño de poros que se acepta generalmente, aunque con bastantes reservas, para los carbones minerales y sus carbonizados es la establecida por Dubinin (39) y que es la siguiente: microporos, cuando su diámetro es menor de 0,2 nm; mesoporos o poros transicionales, con diámetros comprendidos entre 0,2 nm y 20 nm; y macroporos, cuando el diámetro de los mismos es superior a 20 nm.

Para caracterizar cuantitativamente la porosidad de los carbones es necesario conocer el volumen

total de poros y la superficie de los mismos. Son muchas las técnicas que se han utilizado para obtener los valores de los mencionados parámetros, aunque, en base a su importancia, caben destacar: medida de calores de imbibición de agua (36,40,41), adsorción de gases y vapores (42,43,44), difracción de rayos-X de ángulo pequeño (45,46,47), porosimetría de mercurio (42,48,49), medidas de densidad con helio (50,51,52), preadsorción de n-nonano (53) y medidas de densidad con líquidos apropiados (54,55). Mediante el uso complementario de algunas de estas técnicas se puede obtener una buena información acerca de la textura porosa de las muestras de carbón. No obstante, cabe destacar la gran dificultad que entraña la determinación de estas magnitudes. Esta dificultad surge, principalmente, como consecuencia de la viscoelasticidad del carbón, que hace que éste no se comporte como un sólido rígido. Por el contrario, el carbón puede deformarse hasta el punto de distorsionar los eslabones de su posición de equilibrio. Por tanto, la porosidad del carbón puede verse sensiblemente alterada por la adsorción de algunos líquidos usados en las medidas de densidad (54,56).

Es importante destacar la gran influencia de la textura porosa del carbón en sus tratamientos previos y en su comportamiento en un gran número de procesos de importancia tecnológica. Así, la porosidad del carbón juega un papel decisivo en su posible uso como materia prima en la obtención de carbones activos comerciales (57,58), o en su utilización como tamiz molecular (59,60). Además, los procesos de licuefacción y gasificación de un carbón están condicionados por las características superficiales y por la poro-

sidad que presente éste (61-65). Por ello, no es arriesgado asegurar que la porosidad de los carbones influye en su comportamiento más que cualquier otra propiedad de los mismos (56).

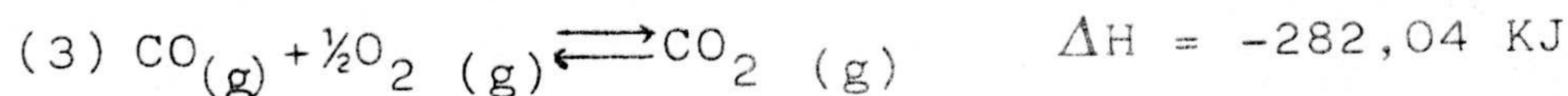
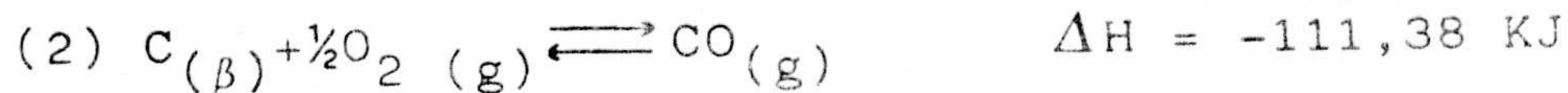
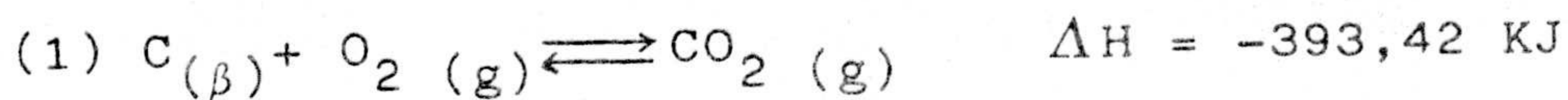
1.2.- ASPECTOS GENERALES DE LOS PROCESOS DE GASIFICACION DEL CARBON

1.2.1.- Principales procesos de gasificación

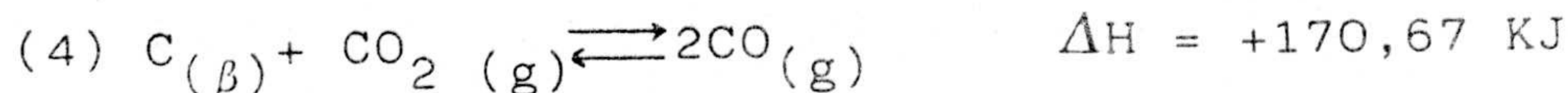
La gasificación del carbón con reactivos adecuados ofrece la posibilidad de obtener combustibles gaseosos de diferente contenido energético (66,67) que pueden sustituir al gas natural o al petróleo en diversas aplicaciones industriales (68). Por esta razón la gasificación de carbones es en la actualidad y seguirá siendo en los próximos años el proceso más importante de transformación del carbón en combustible líquido o gaseoso (31).

Las reacciones de gasificación que tienen mayor importancia técnica en este proceso de transformación del carbón son las siguientes (69-71):

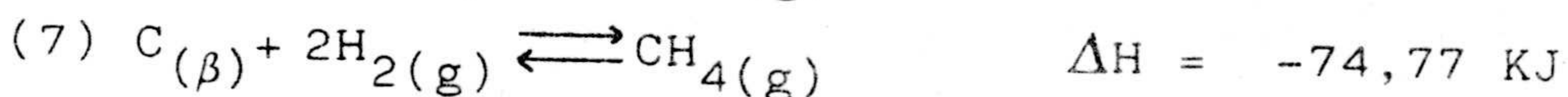
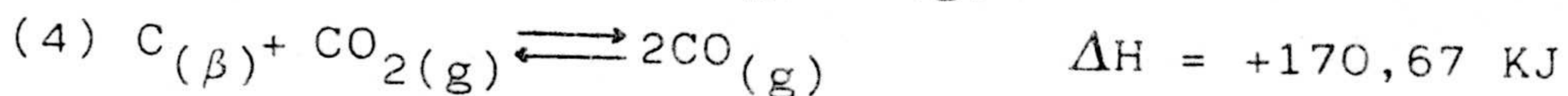
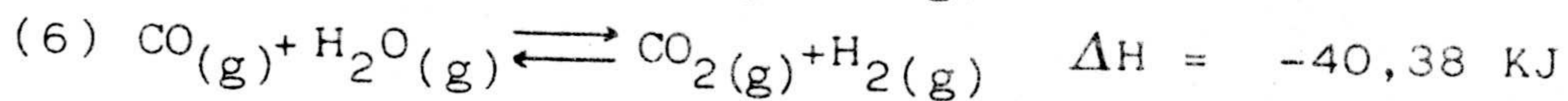
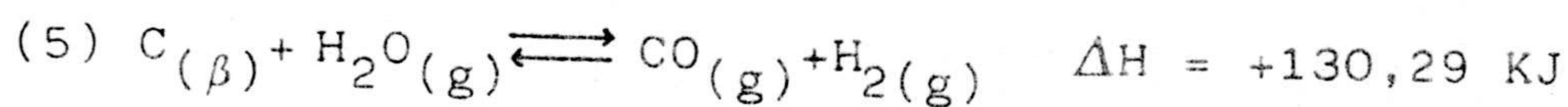
I.- Reacción C-O₂



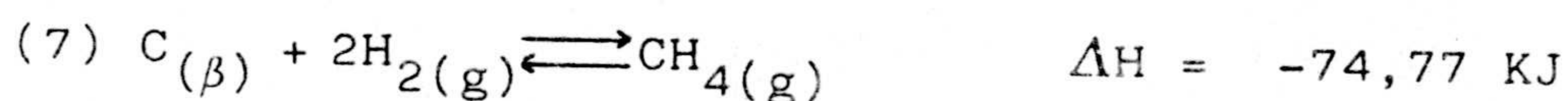
II.- Reacción C - CO₂



III.- Reacción C - H₂O



IV.- Reacción C - H₂



La reacción exotérmica del carbón con el oxígeno es una de las más importantes fuentes de energía disponibles actualmente. Pero esta reacción no solo es importante por la producción de calor y su consecuente uso en centrales térmicas, sino también como paso intermedio en la obtención de combustible gaseoso de bajo contenido energético (66-68).

El vapor de agua reacciona endotérmicamente con el carbón produciendo monóxido de carbono e hidrógeno, los cuales pueden usarse directamente como combustibles gaseosos o en reacciones catalizadas tales como las de Fischer-Tropsch para la obtención de gasolinas (72), así como en la síntesis de metanol y amoníaco o en la obtención de metano (72,73). El CO₂ es un producto que se obtiene directamente en la reacción C-O₂ e indirectamente en la reacción del carbón con el vapor de agua (C-H₂O); por ello, la reacción C-CO₂ tiene una gran importancia en el proceso global de la gasificación del carbón.

La reacción del carbón con el hidrógeno (C-H₂) para obtener metano actualmente no tiene una

gran importancia industrial, pero se está comenzando a utilizar para la producción de gas combustible de alto poder calorífico (74,75). En las tres primeras reacciones citadas no hay restricciones al equilibrio químico en el intervalo de temperaturas utilizado frecuentemente en la industria; sin embargo, en la reacción C-H₂ no sucede lo mismo y la reacción está favorecida a baja temperatura y elevada presión.

1.2.2.- Factores de los que dependen los procesos de gasificación

Los numerosos estudios realizados acerca del comportamiento del carbón en sus procesos de gasificación han puesto de manifiesto que estos procesos son muy complejos (70,71) estando primordialmente afectados por tres parámetros: a) concentración de centros activos, b) accesibilidad del gas de combustión a los centros activos y c) efecto catalítico de los minerales y elementos metálicos presentes en el carbón.

Estos centros activos van a influir directamente en los diferentes procesos de gasificación del carbón pues en ellos va a tener lugar las reacciones propiamente dichas. El número de centros activos de un carbón guarda una estrecha relación con el rango del mismo (76), pudiendo incrementarlo mediante tratamientos térmicos adecuados. Con objeto de eliminar la materia volátil del carbón, éste se somete a un proceso de desvolatilización o pirólisis (calentándolo en una atmósfera inerte), con lo que se obtiene su correspondiente carbonizado. Este carbo-

nizado siempre presenta un mayor número de centros activos que el carbón original (76); es decir, a medida que se está eliminando la materia volátil se crean nuevos centros activos en la superficie del carbón. El nuevo número de centros activos va a depender tanto del contenido en volátiles del carbón (tipo de carbón) como de las condiciones del proceso de pirólisis (76,77).

El proceso de gasificación de un carbón no solo depende del número de centros activos, sino también de la accesibilidad del gas de reacción a esos centros activos. Debido al hecho de que la mayor parte de la superficie de un carbón natural y de su correspondiente carbonizado, se encuentra formando los microporos, una gran proporción de sus centros activos se encontrarán en la superficie interior de los microporos; por ello, la velocidad de reacción va a estar supeditada a la mayor o menor accesibilidad de las moléculas del gas reactivo al interior de los microporos (77,78). De todo lo anteriormente expuesto se deduce que la reactividad de un carbón va a depender, en gran medida, de su textura porosa, y que los meso y macroporos (poros alimentadores) desempeñarán un importante papel en este proceso, comunicando, por una parte, el gas de reacción con el interior del carbón, y, por otra, los productos de reacción con el exterior, factores ambos que limitan la velocidad de gasificación (77).

El uso de catalizadores en las reacciones de gasificación de sólidos carbonosos ha sido objeto de un continuo estudio durante las últimas décadas, pero en los últimos años, por razones obvias, este

tema ha adquirido un extraordinario impulso (76, 79-82). El objetivo de estos estudios es analizar la posibilidad de hayar la temperatura de reacción sin que por ello disminuya la velocidad de la misma. Por otro lado, se ha observado que algunos de los compuestos inorgánicos que acompañan frecuentemente al carbón mineral actúan como catalizadores en sus procesos de gasificación (76, 83-86). Este hecho debe ser tenido en cuenta en los estudios encaminados a conocer el comportamiento de los carbones en los respectivos procesos de gasificación.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce la necesidad de efectuar una exhaustiva caracterización de los carbones, en su aspecto químico y físico, como etapa previa al estudio de los procesos de gasificación. Además, los resultados obtenidos en estos procesos deben ser analizados en base a los siguientes factores:

- a) Tipo (o rango) del carbón, de acuerdo con su contenido en carbono.
- b) Tamaño de partícula.
- c) Tratamientos ácidos para eliminar la materia mineral.
- d) Condiciones del proceso de carbonización (velocidad de calentamiento, máxima temperatura del tratamiento y tiempo de tratamiento térmico).
- e) Presión parcial del gas de combustión.

f) Flujo del gas de reacción.

g) Temperatura de gasificación.

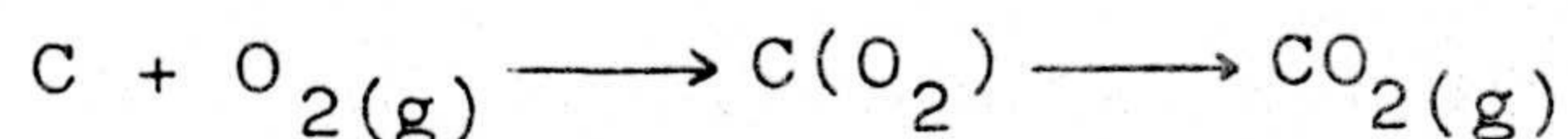
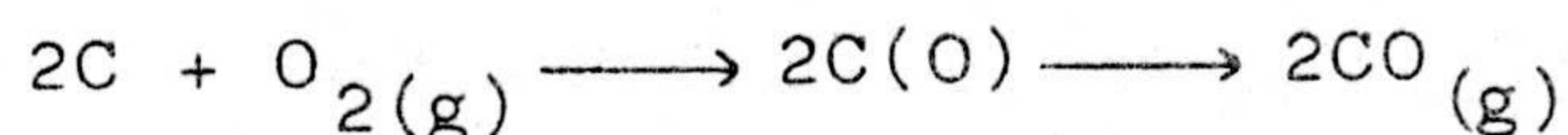
1.3.- LA REACCION CARBONO-OXIGENO (AIRE)

Uno de los temas que más interés ha despertado en relación con el mecanismo de la reacción $C-O_2$ ha sido el conocer si el dióxido de carbono es un producto primario de la reacción $C-O_2$ o un producto secundario que se obtiene de la oxidación del monóxido de carbono formado previamente. Las experiencias encaminadas a explicar este hecho han consistido, fundamentalmente, en retardar la fase de oxidación del monóxido de carbono mediante uno de estos tres procedimientos: (a) bajas presiones (87), (b) utilizando un flujo gaseoso muy rápido (88) y (c) adicionando determinados compuestos que inhiben el proceso de oxidación del monóxido de carbono (89-91). Otros investigadores (92,93) han usado temperaturas de reacción tan bajas que se puede considerar que en estas condiciones la velocidad de oxidación del CO es prácticamente despreciable. Walker y Wright (94) han puesto de manifiesto que el vapor de agua aumenta la velocidad de oxidación del CO, y Arthur y col. (95) han observado que los mejores vapores para inhibir este proceso de oxidación son los haluros de fosforilo, los cuales extraen el agua presente en la fase vapor. Por otra parte, al impregnar el carbón con haluros metálicos la razón CO/CO_2 experimenta un considerable aumento (96).

Casi todos estos investigadores llegan a la conclusión de que tanto el CO como el CO_2 son



compuestos que se obtienen directamente en la reacción de oxidación del carbón. Luego este hecho indica que en el proceso de gasificación C-O₂ tienen lugar las dos reacciones siguientes:

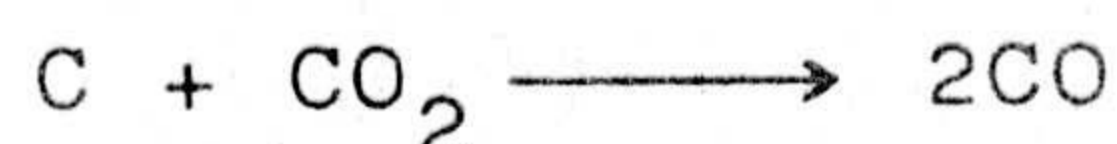


donde C(O) y C(O₂) representan la quimisorción de un átomo y una molécula de oxígeno, respectivamente, sobre un centro activo del carbón.

En una revisión bibliográfica se puede comprobar que un elevado número de trabajos relacionados con la reacción C-O₂ van encaminados hacia la obtención del valor de la razón CO/CO₂ y al análisis de los factores que influyen en esta razón. Siguiendo esta línea, Arthur (91) determinó la relación CO/CO₂ - para dos carbones de muy diferente reactividad, a presión atmosférica y para un intervalo de temperaturas comprendidas entre 733 y 1173K. Observó que esta razón venía dada por la expresión:

$$\frac{CO}{CO_2} = 10^{3,4} e^{-12400/RT} \quad (1)$$

la cual es aplicable en todo el rango de temperatura estudiado. Rossberg (92), usando un método muy diferente al de Arthur, utilizando temperaturas de reacción comprendidas entre 793 y 1693K, obtuvo unos resultados muy similares a los encontrados por Arthur. Ambos investigadores coinciden en la idea de que la reacción



no afecta al valor de la razón CO/CO_2 incluso a altas temperaturas.

Los resultados obtenidos por Lewis (97) ponen de manifiesto que la razón CO/CO_2 es prácticamente constante a las temperaturas de reacción inferiores a 793K. Este resultado difiere bastante de los encontrados por Arthur; asimismo, los valores obtenidos por Lewis son bastante más bajos que los calculados a partir de la ecuación (1). De acuerdo con los investigadores anteriormente citados, Lewis observó que la razón CO/CO_2 era independiente del tipo de carbón usado. Por el contrario, los resultados obtenidos por Day (98) ponen de manifiesto que el tipo de carbón tiene cierta influencia en el valor de la razón CO/CO_2 . Resultados análogos han sido obtenidos por Vastola y colaboradores (99), quienes apuntan la idea de que los resultados obtenidos por Arthur acerca de la no influencia del tipo de carbón en la fracción CO/CO_2 puede ser debida al hecho de que el POCl_3 usado para inhibir la oxidación del CO se quimi-sorbe en los centros activos del carbón, y por tanto, el proceso de combustión, posiblemente, queda también inhibido.

En resumen, y a la vista de todo lo expuesto en relación con este tema, se puede concluir destacando tres aspectos fundamentales:

- 1.- Tanto el dióxido de carbono, como el monóxido de carbono, son dos productos primarios del proceso de oxidación del carbón.
- 2.- La razón entre los productos primarios, CO/CO_2 , generalmente aumenta al aumentar

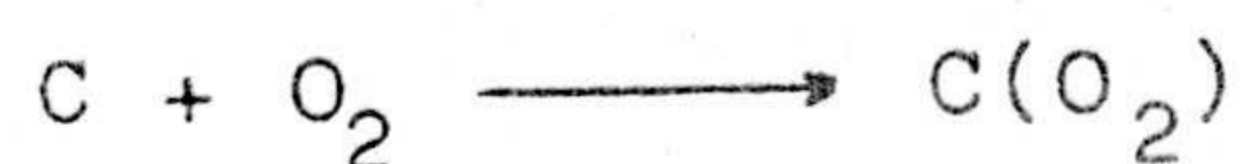
la temperatura.

- 3.- La influencia de la naturaleza del carbón sobre la relación CO/CO_2 no está bien establecida.

Son muy numerosos los estudios realizados acerca de la cinética de la reacción $C-O_2$ (99-105). Como resumen de todos ellos diremos que en la actualidad parece haber unanimidad en considerar que la velocidad de reacción viene dada por la expresión (106):

$$V = K \text{ (cm/s)} (C_{O_2} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3} \right) SA \text{ (cm}^2)) (1-\theta)$$

donde K es igual a $K_c = K_{O_2}$ (constante de equilibrio de la gasificación del carbón por el oxígeno); C_{O_2} , igual a la concentración de O_2 ; SA, igual a la superficie activa del carbón, es decir, a la superficie correspondiente a los centros activos; $(1-\theta)$ es igual a la fracción de SA no ocupada por un complejo de oxígeno estable. A la vista de esta ecuación se deduce que la etapa que controla el proceso de gasificación del carbón es la de transferencia de oxígeno. Lewis y Simons (107,108) y Laine y col. (99) han estudiado la transferencia de O_2 en la etapa de adsorción



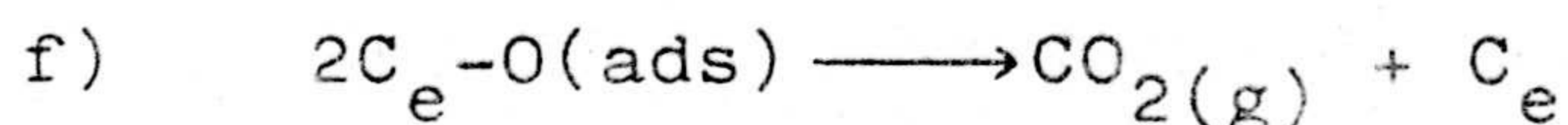
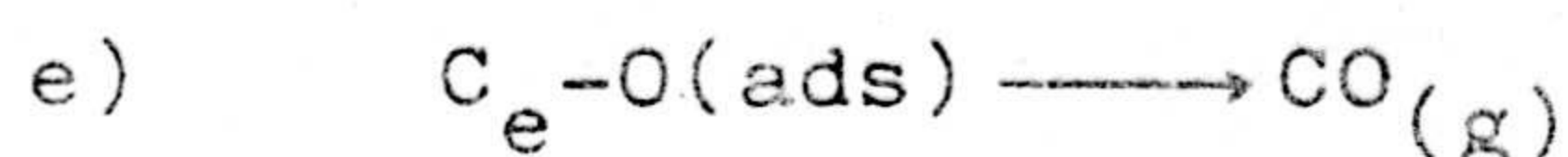
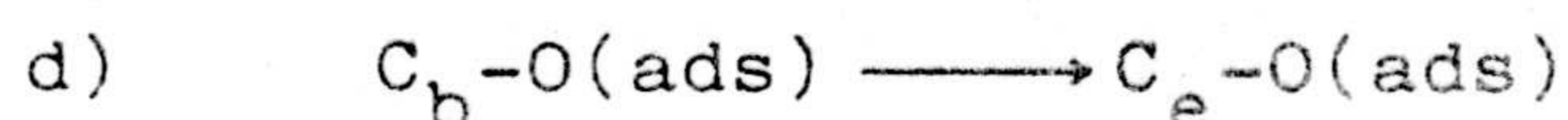
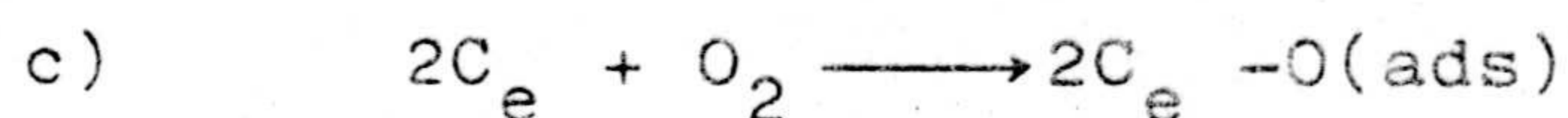
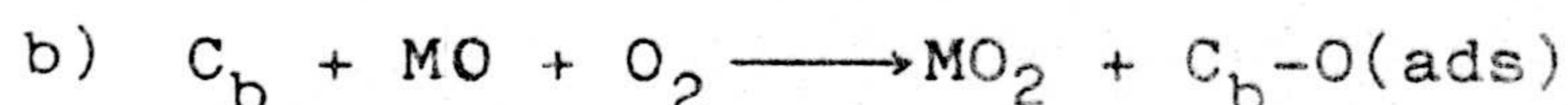
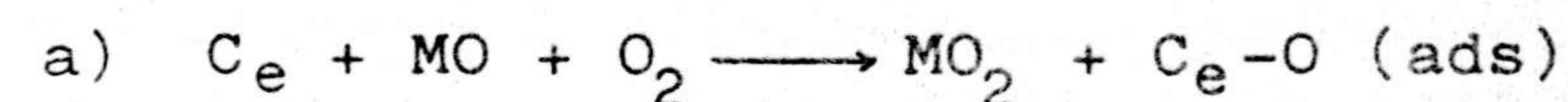
obteniendo una energía de activación de $158 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ y una constante de equilibrio, que viene dada por la expresión:

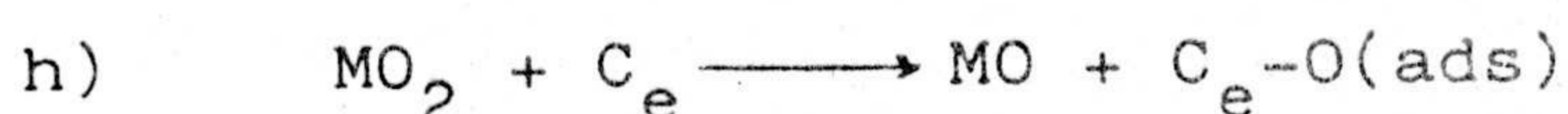
$$K_1 = 5,5 \times 10^6 \exp(-19000/T)$$

El orden de la reacción C-O₂ obtenido, usando diferentes tipos de carbón y muy diversas condiciones experimentales, ha sido, generalmente, próximo a la unidad.

Tanto el mecanismo de la reacción C-O₂ como su cinética pueden ser modificados mediante el uso de gasificadores apropiados. Este ha sido un tema que ha merecido la atención de los investigadores durante mucho tiempo (96, 109-112). En una detenida revisión bibliográfica se puede apreciar que esta reacción está catalizada en mayor o menor grado por un gran número de elementos, entre los que cabe destacar los siguientes: Na, K, Ca, Fe, Mg (83); Mn, V, Cr, Co (113); Au, Ag, Pb, Ni, Ta, Ti, Mo, B, Cu, Ba, Cd, Sr, Al, Be (70); W y Zn (114).

El mecanismo de los procesos de gasificación catalizados ha sido ampliamente estudiado (112,115-117). A título de ejemplo, a continuación se expone el establecido recientemente por Walker y col. (118) para la reacción C-O₂ catalizada por un óxido metálico:





En este mecanismo se postulan dos tipos de carbono: C_e , átomos de carbono activos, ya sean libres o en la interfase carbón-catalizador, situados en los bordes de los cristales de carbón; y C_b , átomos de carbón basal (inactivos) en la interfase carbón-catalizador. El mecanismo expuesto refleja el hecho experimental de que tanto la concentración de catalizador como de centros activos pueden influir en la reactividad global del carbón.

Las tres primeras etapas del mecanismo representan la oxidación del catalizador y la quimisorción disociativa del O_2 en un centro activo, ya sea propio del carbón o catalizado. La etapa d indica la difusión superficial del oxígeno de un átomo de carbono basal de la interfase carbón-catalizador a un carbono activo. Las etapas e y f ponen de manifiesto el hecho experimental de que tanto el CO como el CO_2 son productos primarios de la reacción (119). Las etapas restantes (g,h) representan la reducción del catalizador por el carbón y, por tanto, el final del ciclo de óxido-reducción.

1.4.- LA REACCION CARBONO-DIOXIDO DE CARBONO (C-CO₂)

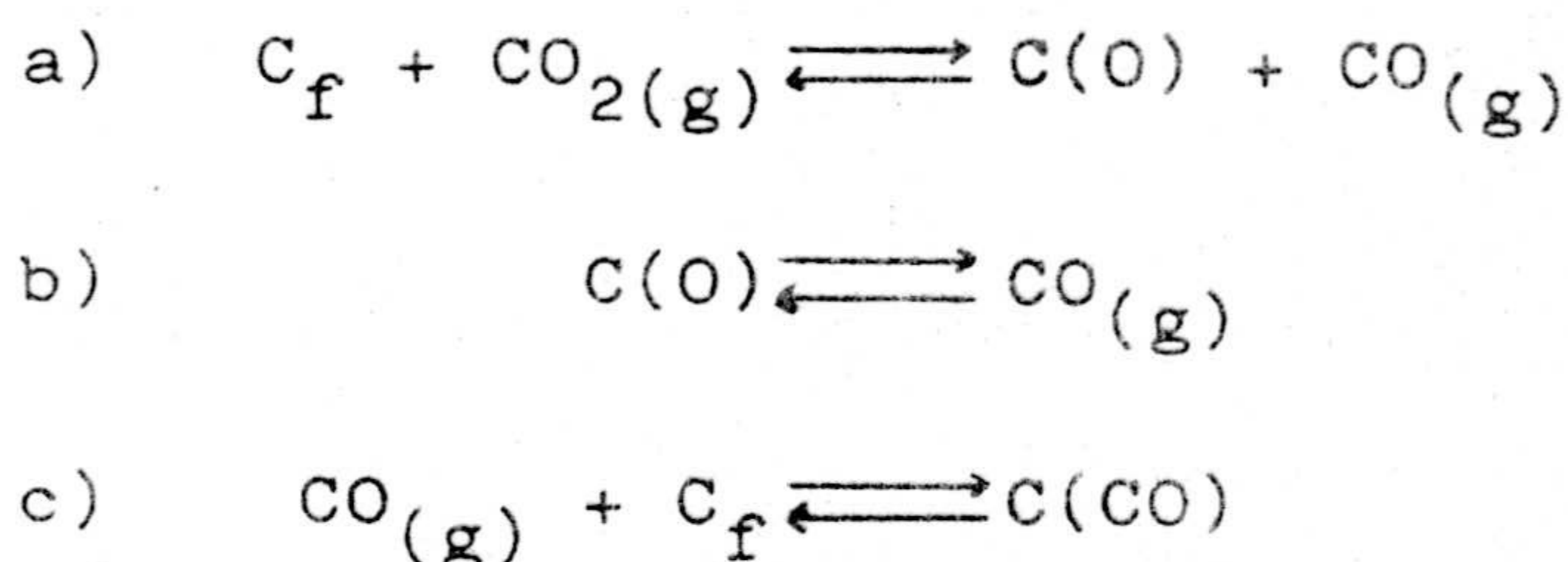
El resultado global de esta reacción es, como se ha visto anteriormente, la obtención de dos moléculas de monóxido de carbono a partir de una de carbono y otro de dióxido de carbono. Como es bien

conocido, un gran número de investigadores han seguido la teoría de Langmuir-Hinshelwood para explicar el comportamiento cinético de la reacción C-CO₂ (120-122). Walker y col. (71,123) han indicado que dicha teoría predice que la velocidad de reacción para el proceso C-CO₂ debe venir dada por la ecuación:

$$V = \frac{K_1 P_{CO_2}}{1 + K_2 P_{CO} + K_3 P_{CO_2}} \quad (2)$$

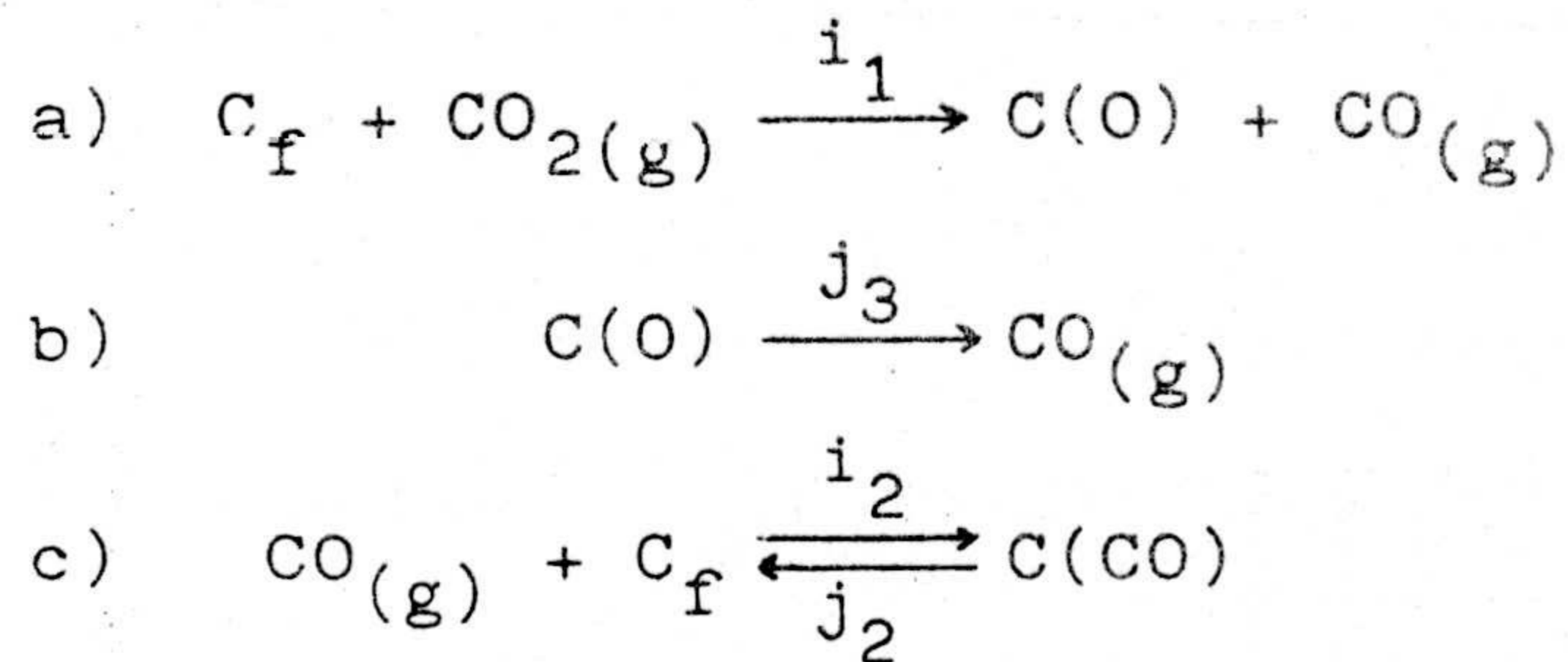
donde P_{CO₂} y P_{CO} son las presiones parciales del dióxido de carbono y monóxido de carbono, respectivamente; K₁, K₂ y K₃ son funciones de una o más constantes de equilibrio de las diferentes reacciones que tienen lugar en el proceso global.

Teniendo en cuenta esta expresión y los hechos experimentales observados en la reacción C-CO₂, Walker y col. (71) postularon el siguiente esquema:



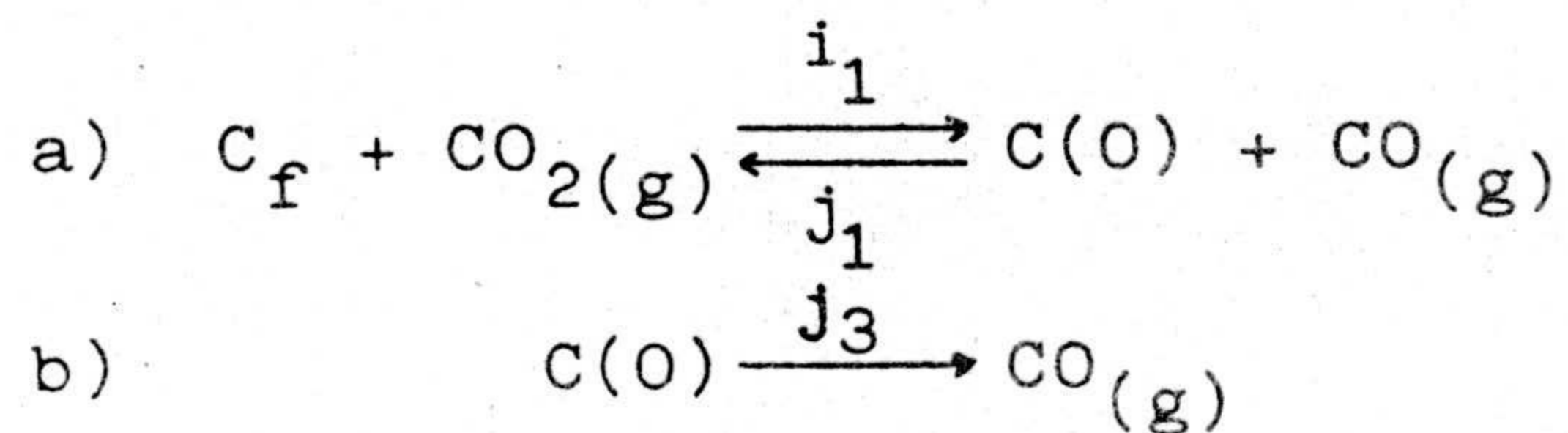
Se ha comprobado experimentalmente (71) que la ecuación (2) se ajusta, al menos, a dos mecanismos diferentes, que pueden obtenerse tomando como base el esquema anterior.

Mecanismo A.- Se aplica cuando las velocidades de las reacciones inversas a) y b) son despreciables; así quedaría:



En este caso, $K_1 = i_1$, $K_2 = i_2/j_2$ y $K_3 = i_1/j_3$.

Mecanismo B.- Se aplica cuando la velocidad de la reacción inversa b) es insignificante y la reacción c) no es importante.



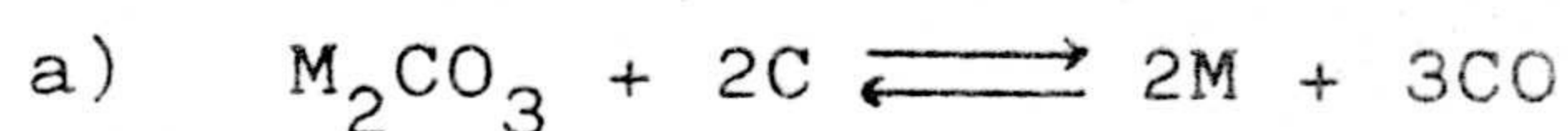
Ahora, $K_1 = i_1$, $K_2 = j_1/j_3$ y $K_3 = i_1/j_3$.

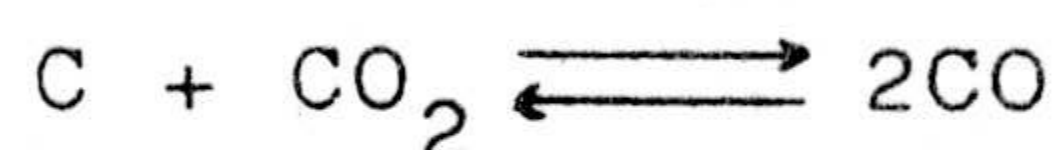
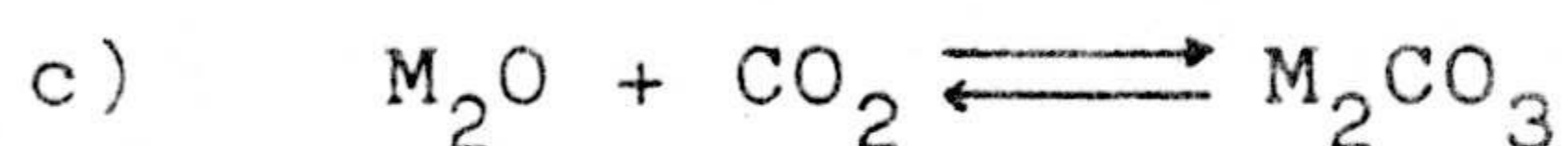
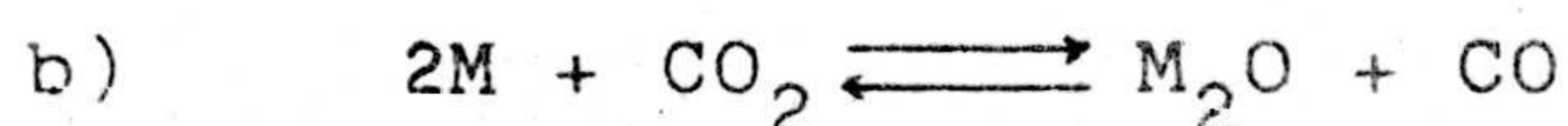
En ambos mecanismos se pone de manifiesto que el monóxido de carbono retrasa la reacción C-CO₂ al disminuir la fracción de superficie cubierta por átomos de oxígeno en las condiciones de equilibrio. La diferencia entre estos dos mecanismos estriba en el modo en que el CO retarda la reacción.

Los mecanismos A y B han sido aceptados indistintamente por un gran número de investigadores; así, mientras que los resultados encontrados por Gadsby (120) y Bonner y Turkevich (124) apoyan el mecanismo A, los obtenidos por Reif (122, 125), Ergun (126), Key (127) y Strieckland-Constable (128) justifican el mecanismo B.

De la ecuación (2) se deduce que la reacción C-CO₂ será de orden cero cuando $K_2P_{CO} \ll 1$ y $K_3P_{CO_2} \gg 1$. Estas dos condiciones se cumplen cuando se trabaja a bajas temperaturas y con una presión de CO₂ elevada. Por otra parte, esta reacción será de primer orden cuando $K_2P_{CO} \ll 1$ y $K_3P_{CO_2} \ll 1$; para que se cumplan estas dos condiciones se debe trabajar a baja temperatura y baja presión de CO₂. Estas consideraciones justifican el hecho de que los valores del orden de la reacción C-CO₂ encontrados en la bibliografía oscilen entre cero y uno. Este valor va a depender de la temperatura, presión, tipo de carbón, pureza del carbón y tamaño de partícula (129-132). En general, estos parámetros no solo van a afectar al orden de reacción, sino también a su energía de activación y reactividad.

Como han puesto de manifiesto muchos investigadores, la reacción C-CO₂ puede estar catalizada por un elevado número de elementos, tales como: Co, Fe (113); V, Na, Mn, Al, Si (70); Li, K (133); Mg, Ni y Pb (80); estos elementos pueden actuar sobre la reacción disminuyendo su energía de activación, o bien aumentando la reactividad del carbón, de tal modo que, aunque se disminuya la temperatura de reacción, los valores de reactividad pueden permanecer constantes. El mecanismo de la reacción también depende del tipo de catalizador. A título de ejemplo, a continuación se expone el mecanismo dado recientemente por McKee (133) que pone de manifiesto la acción catalítica de los carbonatos de los metales alcalinos sobre la reacción C-CO₂:





En general, el grado de actividad de estos catalizadores depende de tres factores: cantidad de catalizador presente, su composición química y el grado de dispersión del mismo (134,135).

1.5.- OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Como se ha puesto de manifiesto en los apartados anteriores, el estudio del carbón en general, y de su comportamiento en los procesos de gasificación en particular, es un tema que ha venido despertando la atención de los investigadores durante mucho tiempo. En la actualidad, este interés se ve incrementado como consecuencia de la repercusión que dichos estudios pueden tener en el campo de la energía, pues, como se mencionó anteriormente, el proceso de gasificación de los carbones minerales puede constituir una vía que, si bien no podrá solucionar totalmente el problema energético, si puede ayudar a aliviarlo.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, nos ha parecido de gran interés el estudiar el comportamiento de algunos carbones españoles en el proceso de gasificación con aire (O_2) y con dióxido de carbono (CO_2). Estos procesos van a permitir obtener CO_2 y CO a partir de nuestros propios carbones minerales, y dichos gases pueden utilizarse, junto

con el H_2 , como productos de partida en la obtención de hidrocarburos de diferente contenido energético. Este hecho abre una nueva vía de utilización de los mismos, que puede contribuir a disminuir nuestra dependencia energética del exterior.

Este aspecto presenta un gran interés, tanto científico como técnico, que justifica el esfuerzo realizado en el presente trabajo.

El objetivo primordial de este estudio es conocer las cualidades de gasificación de estos carbones con aire y CO_2 . Sin embargo, el proceso de gasificación de un sólido poroso, como es el carbón, es complejo y requiere simultáneamente de otros estudios paralelos, como son: caracterización química del carbón, estudio de la textura porosa de las muestras, modificaciones texturales experimentadas durante el proceso de pirólisis y estudio del efecto catalítico de la materia inorgánica que acompaña al carbón.

De acuerdo con lo expuesto, es también parte fundamental de este trabajo la caracterización tanto química como física de las muestras de carbón. La caracterización química nos va a permitir conocer los elementos presentes en cada una de las muestras, así como los porcentajes de materia orgánica e inorgánica en las mismas. Estos datos van a ser tomados como base para conocer el rango del carbón. Con objeto de conocer la influencia del rango del carbón en los procesos de gasificación se han seleccionado doce carbones cuyo rango oscila desde lignitos hasta antracitas.

Un gran apartado de esta memoria estará dedicado al estudio de la textura porosa de las diferentes series de muestras de carbón (originales, pirolizados y desmineralizados pirolizados). Las diferencias existentes entre los valores de los distintos parámetros superficiales de las distintas series nos van a indicar las modificaciones texturales experimentadas por cada una de las muestras en el proceso de pirólisis. Las características superficiales de las muestras pirolizadas van a influir muy directamente en los valores de reactividad.

La influencia de la materia inorgánica en el proceso de gasificación quedará reflejada al comparar los valores de reactividad, energía de activación y factor preexponencial de la muestra original con los correspondientes a la desmineralizada (libre de materia inorgánica). Los procesos de gasificación catalizados van a presentar un gran interés al permitir obtener un mayor rendimiento global del proceso, o una disminución en la temperatura de gasificación, sin modificar dicho rendimiento.

Los estudios efectuados en estos carbones nos proporcionarán una panorámica general de su comportamiento en los procesos de gasificación con aire y CO_2 , así como, una valiosa información acerca de sus características químicas y físicas. Todo ello contribuirá a ampliar el conocimiento sobre nuestros propios carbones y, por consiguiente, a poder utilizarlos más adecuadamente.

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II.- MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Para la realización del trabajo experimental contenido en esta memoria se han utilizado una serie de materiales y técnicas experimentales que pasamos a describir a continuación.

2.1.- CARBONES MINERALES

Los doce carbones seleccionados para este estudio proceden de las cuencas carboníferas más importantes de España. Estas doce muestras fueron elegidas entre más de cincuenta carbones representativos de las siguientes minas:

- Innominada, Teruel.
- Corta Alloza, Teruel.
- As Pontes de García Rodríguez, La Coruña.
- Ciñera Matallana, León.
- La Robla, León.
- Bembibre, El Bierzo (León).
- HUNOSA, Hulleras del Nalón, Candín, Caudal, Turón y Aller, Asturias.

Como paso previo a la selección se efectuó el análisis inmediato de todas las muestras, lo que nos ha permitido conocer, como se verá posteriormente, su contenido en materia volátil, cenizas y carbono fijo. Se han seleccionado doce muestras cuya nomenclatura, rango y procedencia se exponen en la Tabla 2.1. En esta elección se ha intentado que estén representados carbones de diferente procedencia y diferente rango.

TABLA 2.1.

NOMENCLATURA Y PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS DE CARBON

Nomenclatura	Rango	Procedencia
D5	Antracita	Bembibre. Capa γ -Marcelina.
D1	Antracita	Bembibre. Capa α 1-Marcelina.
A1	Antracita	Ciñera-Matallana. Mina Sta. Lucía.
C16	Bituminoso	Hullera del Aller. Pozo Santiago.
A	Subbituminoso	Teruel. Mina Innominada, lignito 1.
C2	Lignito	Hullera del Nalón. Pozo El Entrego.
D	Subbituminoso	Teruel. Mina Corta Alloza, lignito-1.
C4	Lignito	Hullera del Candin. Pozo Candin.
E	Lignito	Teruel. Mina Corta Alloza, lignito arcilloso-2.
K	Lignito	As Pontes de García Rodríguez, lignito pardo, paquete F.
B	Subbituminoso	Teruel. Mina Innominada, lignito arcilloso.
H	Lignito	As Pontes de García Rodríguez, lignito pardo, paquete E.

2.2.- ANALISIS DE LOS CARBONES

Con objeto de conocer las características químicas de los carbones se ha procedido a la realización de los siguientes análisis: inmediato, elemental y de la materia inorgánica. A continuación se describen brevemente cada uno de estos análisis.

2.2.1.- Análisis inmediato

2.2.1.1.- Humedad higroscópica

Para la determinación de la humedad se ha seguido la norma nº D 3173-73 de la ASTM (136). El método utilizado consiste en secar la muestra al aire a una temperatura comprendida entre 378 y 383K (105 y 110°C). La humedad se calcula por diferencia de pesada entre el carbón inicial y el correspondiente a la muestra seca.

2.2.1.2.- Materia volátil

La determinación de la materia volátil de un carbón se ha realizado siguiendo la norma nº D 3175-73 de la ASTM (137). Este método consiste en pesar en un crisol, previamente calcinado, y tarado, aproximadamente un gramo de carbón (en equilibrio higroscópico con la atmósfera del laboratorio y tamizado por un tamiz de 0,2 mm). El crisol tapado se introduce en un horno Hareaus tipo M 170, a la temperatura de $1173 \pm 10K$ y se mantiene a esta temperatura durante 7 minutos. Transcurrido este tiempo, el crisol tapado se saca del horno y se deja enfriar en un dese-

cador; una vez enfriado se vuelve a pesar. El contenido en materia volátil de la muestra se calcula por la fórmula siguiente:

$$\% \text{ m.v.} = (V-h) \frac{100}{100 - h}$$

siendo:

V: tanto por ciento de pérdida de peso en el horno.

h: tanto por ciento de humedad higroscópica de la muestra.

2.2.1.3.- Cenizas

Las cenizas de un carbón son los compuestos inorgánicos sólidos que resultan al quemar la parte orgánica de la muestra de carbón.

El análisis de cenizas se ha realizado siguiendo la norma nº D 3174-73 de la ASTM (138); para ello, cantidades pesadas de muestra comprendidas entre 1 y 2 g y tamizadas entre 0,15 y 0,25 mm se secaron al aire. La muestra se coloca en una cápsula sin tapa, en el horno frío (Hareaus tipo M 170), elevándose la temperatura de éste hasta 773K, en 30 min. Después se continúa el calentamiento para llegar a la temperatura final de $1085 \pm 10\text{K}$, en otro período adicional de 30 minutos, manteniendo esta temperatura durante un período de unas cuatro horas. Una vez terminada la incineración, se dejó enfriar la cápsula en el horno, pesándose de nuevo cuando ésta se había enfriado.

El tanto por ciento de cenizas, sobre la

muestra secada al aire, se calcula por la siguiente expresión:

$$\text{Cenizas (\%)} = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100$$

y el correspondiente a la muestra seca (desprovista de su humedad higroscópica), mediante la expresión siguiente:

$$\text{Cenizas (\%)} = \frac{10^4 G_1}{(100 - h)G_2}$$

siendo:

G_1 : peso del residuo de la incineración.

G_2 : peso de la muestra.

h : tanto por ciento de humedad higroscópica de la muestra.

El contenido en carbono fijo de los carbones se calculó restando al peso total de la muestra, la suma del contenido en humedad, volátiles y cenizas.

2.2.2.- Análisis elemental

Este apartado incluye la determinación de C, H, N, S y O (por diferencia). Dichos análisis se han realizado en el Instituto de Bio-Orgánica (C.S.I.C) de Barcelona.

2.2.3.- Análisis de la materia inorgánica

Con objeto de conocer la composición de la materia inorgánica presente en los carbones, se han realizado los análisis que se describen a continuación.



2.2.3.1.- Análisis de cationes: espectrometría de absorción atómica

Se ha realizado el análisis cuantitativo de los cationes presentes en las cenizas; para ello se ha empleado la técnica de espectrometría de absorción atómica en un equipo Pye Unicam Phillips, modelo SP 1900, instalado en el Dpto. de Mineralogía y Cristalografía de la Facultad de Ciencias de Granada.

Para ello, se disolvieron las cenizas mediante tratamientos alternativos con agua regia (HCl/HNO_3 , 3/1) y HF (50%), a la temperatura de 333-383K. Una vez disueltas totalmente las cenizas se enrasó el líquido hasta 100 ml y se fue diluyendo hasta conseguir que la concentración de cada uno de los cationes fuera la adecuada para efectuar la medida. Se han realizado dos análisis por cada muestra.

2.2.3.2.- Contenido en sílice

El contenido en SiO_2 de las cenizas se determinó como sigue: cantidades pesadas de cenizas se trataron con agua regia al baño maría durante aproximadamente 30 h. A continuación se filtró el residuo usando un papel de cenizas conocidas; éste fue lavado con agua destilada repetidas veces y posteriormente calcinado a 823K. Igualmente, se realizaron dos determinaciones por muestra.

2.2.3.3.- Análisis mineralógico: difracción de rayos-X

Con objeto de identificar los minerales que acompañan a cada uno de los carbones, se han efectuado los difractogramas de rayos-X, tanto de las muestras originales como de sus cenizas. Para ello se ha usado un equipo Phillips, modelo PW 1730, instalado en la Estación Experimental del Zaidin (C.S.I.C.) Se ha seguido la técnica de Debye-Sherrer, utilizando la radiación K_{α} del Cu, cuya longitud de onda es $\lambda = 1,5405$ nm. La radiación K_{β} fue eliminada mediante un filtro de Ni.

2.3.- TRATAMIENTOS PREVIOS

Como se ha mencionado en la Introducción, es muy interesante conocer la posible influencia catalítica de la materia inorgánica en los procesos de gasificación; para ello, es necesario eliminar la materia inorgánica de las muestras como paso previo a su gasificación. Las muestras desmineralizadas se denominarán con la letra D, situada después de la denominación original.

Antes de estudiar la reactividad de las muestras, todas ellas, originales y desmineralizadas, fueron sometidas a un proceso de pirólisis. Estas muestras pirolizadas se denominarán con una P colocada al final. Seguidamente vamos a describir brevemente cada uno de estos procesos.

2.3.1.- Desmineralización de las muestras

Para desmineralizar las muestras se ha seguido el método descrito por Bishop y Ward (139),

que consta de las siguientes etapas:

1.- A 50 g de carbón tamizado se le agregan 333 ml de ácido clorhídrico 5N. La mezcla se agita durante 1 hora, manteniendo la temperatura a 328-333K.

2.- Transcurrido este tiempo, se filtra el carbón y se le adicionan 300 ml de ácido fluorhídrico concentrado; el sistema se agita constantemente, manteniendo la temperatura a 328-333K durante una hora.

3.- Se filtra el carbón y se mezcla con 200 ml de HCl concentrado, manteniendo la mezcla a 328-333K durante unos 20 minutos.

4.- Se lava el carbón con agua destilada, sucesivas veces, hasta que las aguas de lavado den negativa la presencia de cloruros, mediante la adición de unas gotas de AgNO_3 .

El ácido clorhídrico ha sido suministrado por Carlo Erba y el ácido fluorhídrico acuoso (50%) por la Casa Probus; ambos son reactivos análisis.

2.3.2.- Pirolisis de las muestras

La eliminación de la materia volátil se ha realizado mediante la carbonización de las muestras en atmósfera inerte. Para ello, se calentó el carbón hasta la temperatura de 1133K a una velocidad de calentamiento de 10K/min, en una atmósfera dinámica de N_2 , de pureza 99,998% (flujo de 100 cm^3/min).

Una vez alcanzada la citada temperatura, ésta se mantuvo constante durante 30 min; transcurrido este tiempo, se dejó enfriar el horno, con el mismo flujo de N_2 , hasta la temperatura ambiente. La diferencia de pesada, antes y después de la pirolisis, ha permitido conocer el porcentaje de materia volátil de cada muestra; estos valores son prácticamente coincidentes con los obtenidos al aplicar la norma D 3175-73 de la ASTM (137), con unas diferencias inferiores al 3%. Las muestras pirolizadas se guardaron en un desecador con P_2O_5 .

2.4.- DETERMINACION DE LA SUPERFICIE

La superficie de las muestras se determinó mediante la técnica de adsorción física de gases y usando un aparato volumétrico convencional, que ha sido ampliamente descrito en publicaciones anteriores (140). Tanto el manejo del aparato como la obtención de los datos experimentales han sido expuestos en una tesis doctoral anterior (141).

La muestra de carbón, una vez pesada, se introducía en un bulbo de vidrio que se ajustaba al sistema volumétrico, procediéndose a la desgasificación de la misma durante 14 h a 383K y con un vacío del orden de 10^{-6} torr, el cual se conseguía mediante la acción combinada de una bomba rotatoria y una difusora de mercurio.

Los adsorbatos y las temperaturas de adsorción utilizadas han sido, N_2 a 77K y CO_2 a 298K, ambos suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno,

con una pureza del 99,998%. Para las lecturas de las presiones en el manómetro diferencial del sistema, se ha utilizado un catetómetro "The Precision Tool Instruments, Co. Ltd. Surrey (England)", el cual aprecia 1/100 mm.

El tiempo de equilibrio para la adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 298K ha sido de una hora para ambos adsorbatos.

2.5.- DETERMINACION DE LA DENSIDAD "VERDADERA" CON HELIO

Para este tipo de medidas hemos diseñado y construido un aparato que, usando helio como gas de medida, permite conocer el volumen ocupado por la unidad de masa de muestra. A continuación se describe dicho sistema experimental y el proceso a seguir para obtener los valores de densidad de las muestras de carbón.

2.5.1.- Descripción del sistema experimental

El aparato de densidad con helio se construyó en vidrio Pyrex, por el taller de soplado de vidrio de esta Universidad. Un esquema de dicho aparato se encuentra en la Figura 2.1. Para la descripción del sistema experimental lo dividiremos en las siguientes secciones:

- a) Sistema de alto vacío.
- b) Sistemas de medida de presión.

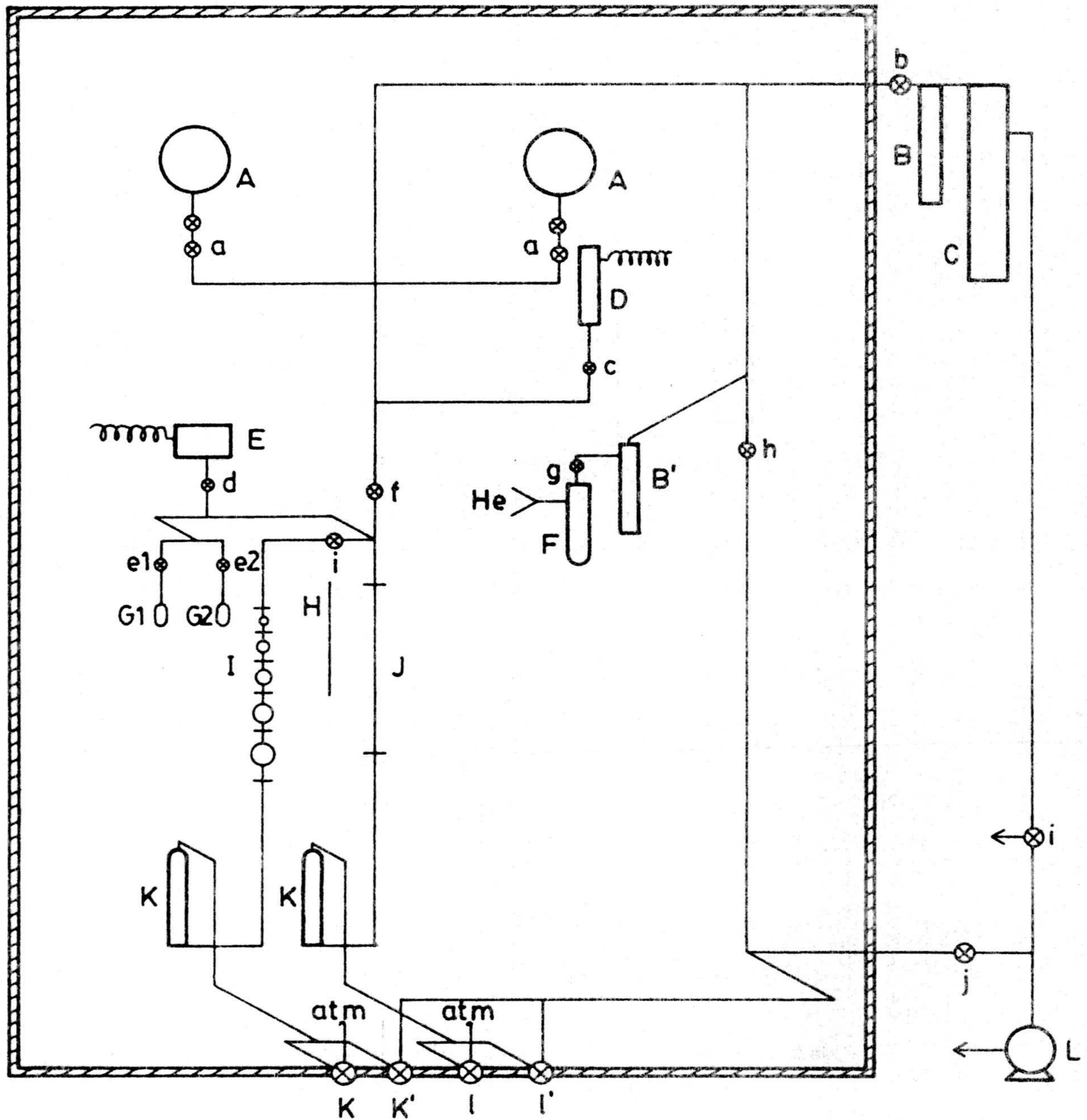


Figura 2.1.- Esquema del aparato de densidad con helio

A, Balones de almacenamiento de helio. B y B', trampas frías. C, Difusora de aceite. D, Pirani. E, Transductor de presión. F, Dosificador de mercurio. G1 y G2, Bulbos para las muestras. H, Sonda-termistor NTC. I, Bureta de gases. J, Tubo calibrado. K, Depósito de mercurio. L, Bomba rotatoria de vacío.

- c) Sistema de medida de densidad.
- d) Sistema de regulación de la temperatura.
- e) Sistema de almacenamiento de helio.
- f) Sistema de almacenamiento de mercurio y su enrase.

a) Sistema de alto vacío.

El sistema de alto vacío, con el que puede conseguirse un vacío dinámico inferior a 10^{-6} torr, está compuesto por: bomba rotatoria de aceite, difusora de aceite y trampa fría.

En la Figura 2.1 se puede observar la disposición de las distintas partes del sistema. La bomba rotatoria de aceite (L), tipo OD10 de la casa C. Oliveras, puede alcanzar un vacío próximo a 10^{-4} torr, con una capacidad de extracción de $10 \text{ m}^3/\text{h}$. La difusora de aceite (C) está construida de vidrio y utiliza aceite de silicona DC-704, suministrado por Balzers, cuya tensión de vapor es de $2 \cdot 10^{-8}$ torr a 298K. La trampa fría se consigue al introducir la parte B en un dewar que contiene nitrógeno líquido.

b) Sistemas de medida de presión.

Consta de dos sistemas de medida de presión:
1) un Baratron, que permite conocer la presión del helio usado en cada una de las medidas y 2) un Pirani,

que mide el vacío del aparato.

El Baratron, de la casa MKS, consta de los siguientes elementos: transductor de presión 310 BHS-1000 (E), que está conectado al sistema de vidrio a través de la llave d, unidad electrónica 170M-6B, selector de canales 170M-34B y unidad de lectura digital 170M-25B. Este sistema permite obtener directamente la lectura de las presiones desde 1 a 1000 torr con una precisión de 0,01 torr. Periódicamente se comprueba el funcionamiento del sistema, comparando las presiones de helio leídas en el Baratron con las que se obtienen con un manómetro diferencial y un catetómetro.

Para la medida del vacío en el sistema de vidrio se ha utilizado un Pirani, modelo 8/2 Speedivac de la casa Edwards High Vacuum Co; éste consta de los siguientes elementos: un transductor de presión G5C-2 (D), conectado al sistema de vidrio a través de la llave c, y una unidad de lectura analógica 8/2 Speedivac, que permite conocer las presiones en el sistema desde 10^{-4} a 1 torr.

c) Sistema de medida de densidad.

El sistema de medida de densidad se ha representado en detalle en la Figura 2.2. Los diferentes volúmenes que en ella aparecen fueron previamente calibrados. Para poder modificar a voluntad el volumen de la cámara de medida y, por tanto, variar la presión de helio en el sistema, se necesita una bureta de gases (I) perfectamente calibrada. Esta bureta,

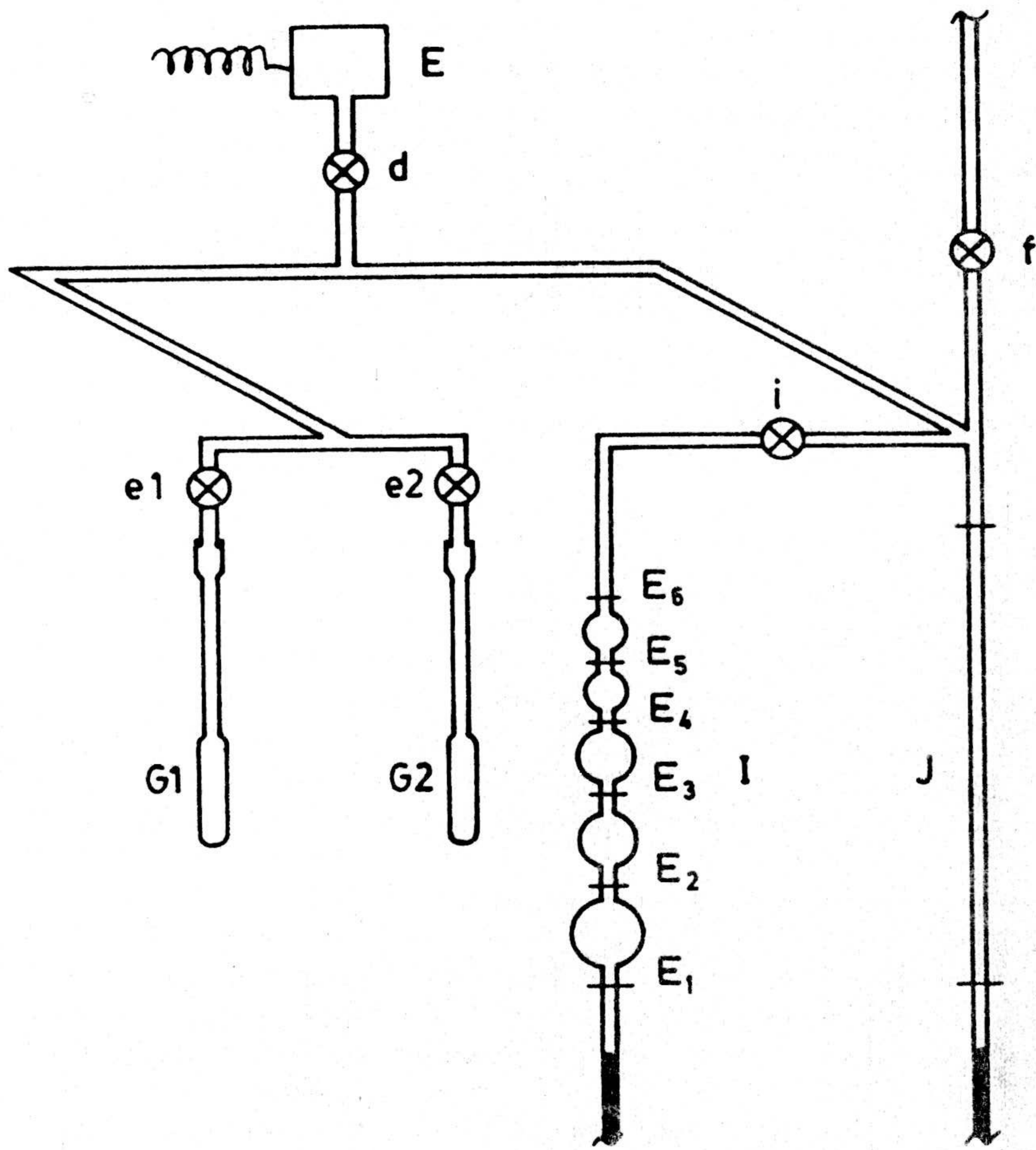


Figura 2.2.- Detalle de la zona de medida.

construida en vidrio Pyrex, consta de cinco bolas de distintos tamaños. El volumen de cada una de ellas se ha calculado por pesada del volumen correspondiente de mercurio bidestilado. El valor de la densidad del mercurio fue corregido adecuadamente, de acuerdo con la temperatura de la experiencia. Aun cuando operando de esta forma se obtienen valores bastante exactos, se han repetido ocho veces estas medidas, obteniéndose los valores medios expresados en la Tabla 2.4.

TABLA 2.4

CALIBRADO DE LA BURETA DE GASES

Bola n°	Volumen (ml)
1	0,565 ± 0,004
2	0,651 ± 0,004
3	1,421 ± 0,003
4	3,168 ± 0,003
5	8,657 ± 0,003

Igualmente, existe en el sistema un tubo calibrado (J), suministrado por la casa Pobel. Dicho tubo presenta una sección uniforme que corresponde a $0,21164 \text{ cm}^3/\text{cm}$. El tubo calibrado se emplea para variar ligeramente el volumen de la cámara de medida y, por tanto, la presión dentro de la misma.

El volumen V_{G1} , limitado por la llave e1, y el volumen V_{G2} por la e2, corresponden a los volúmenes de los tubos G1 y G2, respectivamente, siendo

éstos los bulbos donde se introducen las muestras de carbón. El calibrado de éstos se realizó a la temperatura de 307K (34°C); para ello se evacuó todo el sistema, incluidos los bulbos, y cuando la presión fue inferior a 10^{-4} torr se cerraron las llaves e1 y e2. A continuación se introdujo gas helio hasta una determinada presión; al expandirlo en G1 (abriendo la llave e1) ocasionó una disminución de la presión hasta el valor indicado por el Baratron. Tras un tiempo de equilibrio de 10 min, y con ayuda del sistema de control del mercurio, el volumen se fue disminuyendo hasta conseguir que la presión coincidiera con la inicial; así pues, el volumen V_{G1} , se puede identificar con el volumen que ha sido necesario llenar de mercurio para igualar ambas presiones. El volumen V_{G2} se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento.

Con objeto de cubrir un amplio margen de presiones, esta operación se repitió varias veces, introduciendo distintas presiones iniciales de gas. Los valores medios obtenidos en las diferentes determinaciones resultaron ser $V_{G1} = 6,733 \pm 0,002$ ml, $V_{G2} = 6,542 \pm 0,003$ ml.

d) Sistema de regulación de la temperatura.

El sistema experimental está construido dentro de una caja termostatzada de madera, en cuyo frente existe una ventana que cierra herméticamente. Para mantener la cámara a temperatura constante, se ha diseñado un sistema combinado compuesto por un regulador de temperatura con una sonda-termistor NTC, una resistencia de 500 W y un ventilador. Este sistema

ha permitido una regulación de temperatura con una precisión de $\pm 0,1K$. De este modo se puede obtener valores de densidades desde temperaturas ligeramente inferiores a la ambiente hasta próximas a las de fusión de la grasa usada.

e) Sistema de almacenamiento de gases.

El gas usado en la determinación de la densidad es helio de alta pureza (99,998%). El sistema de almacenamiento de helio, que está limitado por las llaves f y h, consta de tres partes fundamentales: 1) dosificador para la entrada de helio (F), 2) trampa fría (B') y 3) balones de almacenamiento del gas (A).

El helio se almacenó siguiendo el método que se describe a continuación: en primer lugar se procede a extraer el aire del sistema hasta llegar a una presión inferior a 10^{-6} torr, lo cual se consigue por la acción combinada de la bomba rotatoria (L) y la difusora de aceite (C). Una vez alcanzado este vacío se cierra la llave b que le une al sistema de alto vacío y se hace llegar al dosificador (F) el helio que se encuentra en una bala comercial. Con el fin de arrastrar todo el aire e impurezas de la conducción es necesario pasar He a través del mercurio del dosificador durante, al menos, 15 min.

Para introducir el helio en el aparato, se abre la llave g, con lo que el gas entra directamente al sistema. Los balones (A), reservados para almacenar el gas, se encuentran cerrados y el helio que va entrando en el sistema de gases, se va elimi-

nando, despues de haber cerrado la llave g, mediante la bomba rotatoria, a través de la llave h. Esta operación se repite varias veces para asegurarnos de que el helio que penetra en el aparato es idéntico al que se encuentra en la botella.

Una vez conseguido esto, se abren las llaves a que aislan las reservas (A) y se introduce el He hasta una presión igual a la atmosférica.

Como puede comprobarse en la Figura 2,1, entre el sistema de entrada y los balones de reserva hay situada una trampa fria (B'), que se introduce en nitrógeno líquido con el fin de atrapar el vapor de agua, dióxido de carbono y otros impurezas gaseosas que puedan acompañar al helio que se está introduciendo en la reserva de gases.

f) Sistema de almacenamiento de mercurio y su enrase.

Este sistema está localizado en la zona inferior del aparato (K) y en él se almacena el mercurio. Este es un sistema imprescindible para ascender-descender el mercurio de la bureta de gases (I) y del tubo calibrado (J) y, por tanto, como se verá posteriormente, es necesario a la hora de enrasar los niveles de mercurio de dichos sistemas. Esto se consigue mediante las llaves k, k', l y l'.

2.5.2.- Obtención de los datos de densidad

Dada la importancia de la exactitud en el

peso de muestra en la determinación de la densidad, se han realizado las pesadas con la máxima exactitud posible; para ello, los bulbos se calentaban a 383K durante 1 hora, y se dejaban enfriar en un desecador con P_2O_5 . Una vez frío, se pesaba y se anotaba su peso; a continuación se llenaban con las muestras y se introducían de nuevo en la estufa a 383K durante 1 hora, al igual que en la etapa anterior. Los bulbos conteniendo las muestras se dejaban enfriar en un desecador con pentóxido de fósforo, pesándose a continuación. La diferencia de pesadas nos permitió conocer con exactitud el peso de muestra m .

Con objeto de evitar que la muestra se proyectara hacia el sistema de medida al comenzar a desgasificar, en la boca de los bulbos se coloca una pequeña cantidad pesada de lana de vidrio (m_1). El volumen de la lana de vidrio V_1 viene dado por la expresión: $V_1 = m_1/\rho_1$, siendo ρ_1 la densidad de la lana de vidrio. En una revisión bibliográfica se ha encontrado valores de ρ_1 que oscilan entre 2,4 y 2,8 g/cm³ (142). En nuestras determinaciones se ha tomado el valor medio, 2,6 g/cm³.

A continuación se colocan los bulbos en el sistema experimental, desgasificando las muestras en vacío y a 373K durante toda la noche. Para comprobar que las muestras estaban perfectamente desgasificadas, se abre la llave c y se mide la presión con el Pirani, observando que el sistema mantiene el alto vacío. Conseguido esto, se cierran las llaves b , c , e_1 y e_2 y se abre la llave d ; de este modo se aíslan los bulbos con las muestras del resto del aparato.

Después se abre la llave a, introduciendo una dosis de gas helio, cuya presión se puede leer en el Baratron. Cuando la presión es la elegida, se cierran las llaves a y f. Con las llaves k y k' se ajusta la columna de mercurio en uno de los enrrases (V_i) de la bureta de gases (I) y con las l y l' el menisco de mercurio se sitúa entre los dos enrrases del tubo calibrado (J). Esta operación se repite hasta que se cumplan simultáneamente las dos condiciones. En este momento se anota la presión (P) y se mide con el catetómetro la altura de mercurio en J (h_1).

Ahora se pone el He en contacto con la muestra expandiéndose el gas en el bulbo G1; para ello se abre la llave e1, con lo que disminuye la presión en el sistema. Después de transcurrir un tiempo de equilibrio de 45 min., y haciendo uso simultáneo de las llaves k, k', l y l' se aumenta la presión dentro del sistema hasta que ésta se iguala a la presión P inicialmente medida. Al igual que en la etapa anterior, el mercurio ha de estar enrrasado en uno de los enrrases de la bureta de gases (V_f) y entre los dos enrrases del tubo calibrado, midiéndose a continuación con el catetómetro la altura (h_2) de la columna calibrada.

Para determinar la densidad de la muestra del bulbo G2, se cierra la llave e1 y se repiten las mismas etapas que se han realizado para el bulbo G1.

Durante toda la experiencia, la temperatura de la cámara se ha mantenido constante a 307K.

El valor de la densidad se obtiene mediante la expresión:

$$\rho_{\text{He}} = \frac{m}{V_{\text{bulbo}} - V_1 - ((h_2 - h_1) \cdot 0,21164 + (V_f - V_i))} \quad (\text{g/ml})$$

donde:

m: peso de muestra (g).

V_{bulbo} : volumen del bulbo (ml).

V_1 : volumen que ocupa la lana de vidrio (ml).

h_1, h_2 : altura inicial y final del mercurio en el tubo calibrado.

V_i, V_f : volumen ocupado por el mercurio en la bureta de gases al comienzo y al final de la experiencia.

2.5.3.- Calibrado del aparato

Con objeto de comprobar la exactitud de los datos de densidad obtenidos, así como la influencia de la cantidad de muestra y la presión del helio sobre los valores de la densidad, se procedió a determinar la densidad del grafito SP-1 de pureza espectroscópica, cuyo valor standard es de 2,26 g/cm³ (143). Estas experiencias han dado como resultado una densidad del SP-1 de 2,257 ± 0,006 g/cm³. Se eligieron como condiciones óptimas: una presión de trabajo aproximada de 250 torr y una cantidad de muestra de aproximadamente 3 g.

2.6.- POROSIMETRIA DE MERCURIO

La técnica de porosimetría de mercurio permite, generalmente, determinar el volumen de mercurio penetrado en los poros y espacios entre partículas,

bajo presiones determinadas. La presión externa ejercida está relacionada con el tamaño de poro, mediante la ecuación desarrollada por Washburn (144), en la que el radio del poro que se ha llenado (suponiéndolo cilíndrico), es inversamente proporcional a la presión ejercida.

Se ha utilizado un porosímetro de mercurio Carlo Erba, modelo 200, capaz de generar presiones de hasta 2000 Kg.cm^{-2} , lo que permite conocer el volumen de mercurio penetrado en los poros cuyo diámetro sea superior a 7,5 nm. Este porosímetro lleva incorporado un registro gráfico Speedomax, de forma que, automáticamente, se obtiene el volumen de mercurio penetrado en función de la presión ejercida.

Para la determinación experimental, aproximadamente 0,3 g de muestra se colocan en el dilatómetro, conectándose ésta a una bomba rotatoria de vacío para desgasificar el sistema hasta una presión próxima a 10^{-3} torr. Posteriormente, se llena el dilatómetro con mercurio y se introduce en el autoclave. Debido a que el mercurio tiene cierta compresibilidad es necesario hacer un ensayo en blanco, sin muestra, obteniéndose un volumen "aparente" que habrá de tenerse en cuenta posteriormente en los resultados obtenidos con las muestras.

Simultáneamente, se han determinado las densidades de las diferentes muestras, midiendo el volumen desplazado de mercurio, a la presión de una atmósfera, por unidad de masa de carbón.

2.7.- GASIFICACION DE LOS CARBONES CON AIRE SECO Y DIOXIDO DE CARBONO

Para el estudio de la reactividad de los carbones en las reacciones de gasificación con aire seco (O_2) y dióxido de carbono, se ha construido y puesto a punto un sistema experimental, el cual pasaremos a describir en este apartado.

2.7.1.- Descripción del sistema experimental

La reactividad de un carbón frente a un determinado gas se puede estudiar siguiendo la pérdida de peso que experimenta la muestra de carbón en una atmósfera de dicho gas. Esta pérdida de peso indicará el porcentaje de "quemado" que va experimentando la muestra a medida que transcurre el tiempo de reacción.

Para obtener estos datos es necesario utilizar una microbalanza. En nuestro caso se ha usado una termobalanza Mettler TG50, cuyo esquema se ha representado en la Figura 2.3. Consta de cuatro partes fundamentales: microbalanza, horno, microprocesador e impresora.

Este equipo permite trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura ambiente hasta 1273K, con una velocidad de calentamiento controlable que va desde 0,1 a 100 K/min. En él se puede trabajar con un flujo constante de gas regulable mediante un rotámetro incorporado a la termobalanza. Es de destacar en este equipo la existencia de una válvula automática, controlada por el microprocesador,

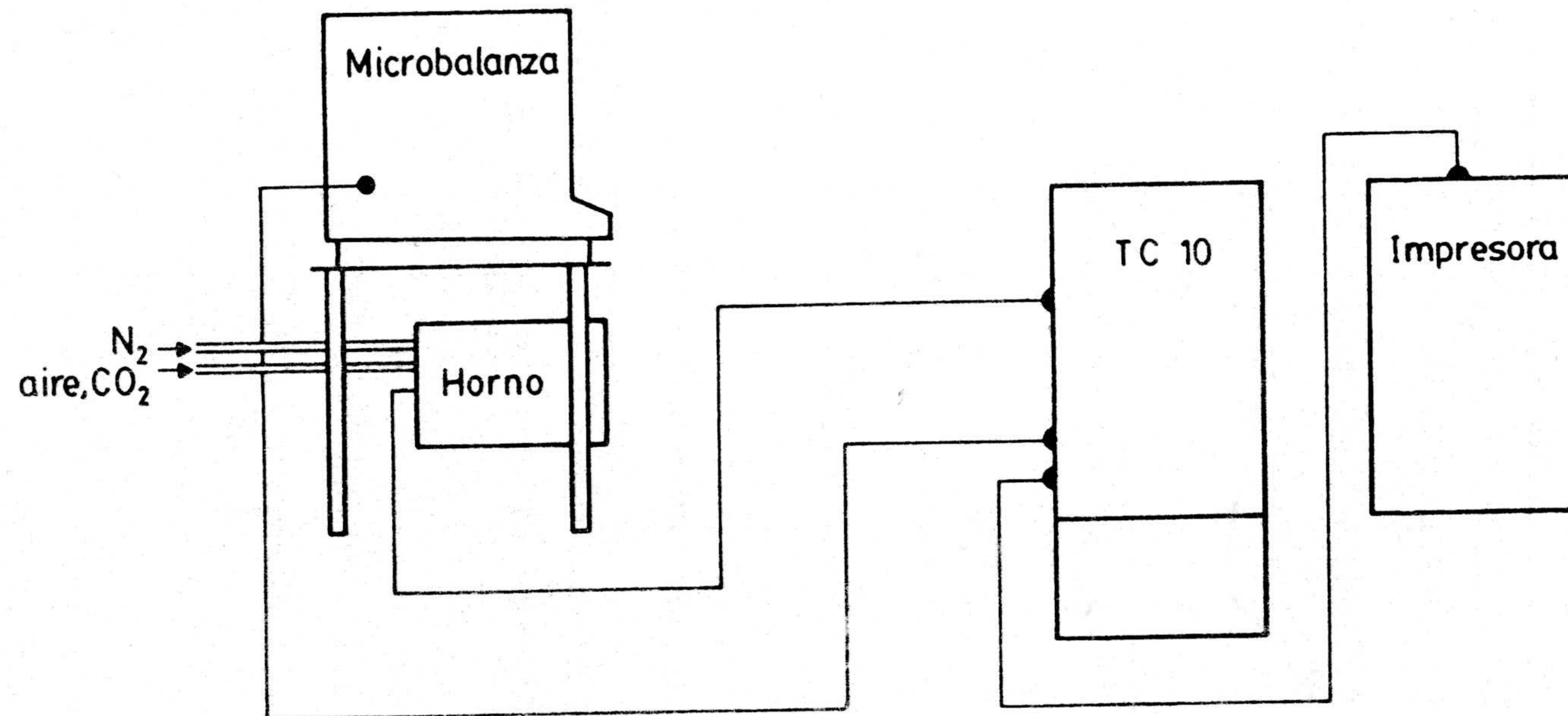


Figura 2.3.- Sistema experimental usado para el estudio de la gasificación de los carbones.

que permite cambiar de gas automáticamente. Todas las condiciones necesarias para realizar una experiencia se pueden programar y los datos almacenados durante la misma se obtienen finalmente en la impresora Mettler.

2.7.2.- Método experimental

Una cantidad comprendida entre 7 y 11 mg de carbón pirolizado se colocó en un crisol de alúmina, el cual se suspende en el platillo de la microbalanza, ajustándose el flujo de gas a 200 ml/min. A continuación, todos los parámetros que controlan la experiencia son introducidos en el microprocesador. En este momento se empieza a calentar la muestra en un flujo de N_2 (99,998%) a una velocidad de 20K/min, hasta la temperatura de reacción. Una vez alcanzada esta temperatura, automáticamente se cambia el flujo de nitrógeno por el del gas reactante (aire purificado o dióxido de carbono (99,998%)), manteniéndose la temperatura del sistema constante durante un período que, dependiendo de la muestra, ha oscilado entre 5 y 280 min. Este intervalo de tiempo debe ser el necesario para alcanzar la máxima pérdida de peso de la muestra por unidad de tiempo.

Todos los datos de la experiencia son almacenados y tratados por el microprocesador, de forma que éste nos proporciona las representaciones de pérdida de peso (TG) y pérdida diferencial de peso (DTG) en función del tiempo de reacción. Como se describirá posteriormente, de estos resultados se han obtenido los valores de los distintos parámetros característicos del proceso de gasificación.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Haciendo uso de los métodos experimentales y de los materiales descritos en el apartado anterior, se ha procedido a la obtención de los datos experimentales que se indican a continuación.

3.1.- ANALISIS DE LOS CARBONES

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 2.2 se ha procedido a la obtención de los datos correspondientes a los análisis de los carbones.

3.1.1.- Análisis inmediato

Tal como se ha indicado en el apartado 2.2.1 se ha procedido a la determinación del contenido en humedad, cenizas y materia volátil de las muestras de carbón y de sus correspondientes desmineralizadas. Los resultados obtenidos aparecen expuestos en las Tablas 3.1 y 3.2, respectivamente. En estas Tablas también se han incluido el porcentaje en carbono fijo, que se ha calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ C fijo} = 100 - \% \text{ Cenizas} - \% \text{ Materia volátil}$$

3.1.2.- Análisis elemental

Con objeto de conocer el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los carbones,

TABLA 3.1.

ANALISIS INMEDIATO DE LAS MUESTRAS DE CARBON ORIGINAL (%)

Muestra	Humedad	Mat. Volátil*	Cenizas*	Cfijo*
D5	8,2	1,7	16,1	82,2
D1	7,4	4,7	53,2	42,1
A1	1,4	12,2	9,0	78,8
C16	0,9	12,4	16,9	70,7
A	15,9	36,3	8,1	55,6
C2	1,4	23,3	44,2	32,5
D	17,8	35,4	18,3	46,3
C4	1,5	16,1	61,9	22,0
E	13,5	30,9	32,7	36,4
K	19,6	46,2	10,3	43,5
B	14,8	45,3	13,7	41,0
H	13,9	49,3	18,4	32,3

* Referidos a muestra seca.

TABLA 3.2

ANALISIS INMEDIATO DE LAS MUESTRAS DE CARBON DESMINERALIZADAS

(%)*

Muestra	Materia Volátil	Cenizas	Cfijo
D5D	3,3	2,9	93,8
D1D	3,0	2,4	94,6
A1D	9,5	1,4	89,1
C16D	10,2	2,7	87,1
AD	38,5	0,8	60,7
C2D	28,9	1,5	69,6
DD	38,4	3,9	57,7
C4D	30,2	8,5	61,3
ED	36,3	14,2	49,5
KD	46,6	1,4	52,0
BD	37,4	1,4	61,2
HD	50,1	1,1	48,8

* Referidos a muestra seca.

se ha realizado el análisis elemental de los mismos. Los resultados de estos análisis están incluidos en la Tabla 3.3. El contenido en O se ha calculado haciendo uso de la expresión (145):

$$\% O = 100 - \% \text{ Cenizas} - (\% C + \% N + \% H + \% S)$$

en esta determinación se ha utilizado el % C total; sin embargo, en las muestras D5, D1 y C4 debido a la presencia de carbonatos en cantidades significativas, ha sido necesario utilizar el % C fijo de las mismas.

Se ha calculado el contenido en materia mineral de las muestras, para lo que se ha usado la ecuación dada por Parr (146):

$$\% \text{ Materia mineral} = 1,08 (\% \text{ cenizas}) + 0,55 (\% S)$$

Los datos así obtenidos se han expuesto en la Tabla 3.4. Asimismo, se ha calculado el porcentaje de carbono respecto a la muestra seca y libre de materia mineral, % C (SLMM).

Igualmente, se ha determinado el poder calorífico teórico (PC) de las muestras, usando la fórmula obtenida por el "Institute for Gas Technology", de Chicago (147)

$$PC = 340,39xC + 1320,83xH + 68,3xS - 15,28x(\% \text{ cenizas}) - 118,50x(O+N)$$

donde C, H y S representan los porcentajes de C, H y S respecto a la muestra seca; (O + N) se obtiene por diferencia (100 - %(cenizas + C + H + S)). El

TABLA 3.3

ANALISIS ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS DE CARBON ORIGINAL

(%)*

Muestra	C	H	N	S	O(dif)
D5	86,99	1,28	0,60	0,85	--
D1	71,08	1,16	0,59	0,00	2,96 ^a
A1	82,37	3,64	1,85	1,05	2,09
C16	74,83	3,32	1,25	2,02	1,71
A	56,14	4,62	0,66	4,43	26,02
C2	48,56	3,68	1,22	1,04	17,37
D	48,80	4,65	0,75	5,09	22,43
C4	39,03	2,88	1,03	2,52	9,65 ^a
E	36,07	3,44	0,53	9,22	18,37
K	45,79	4,55	0,60	2,26	36,53
B	55,29	4,51	0,63	3,80	22,04
H	38,42	4,98	0,67	2,95	34,58

* Referidos a muestra seca.

a Calculado a partir del %Cfijo

TABLA 3.4

CLASIFICACION DE LOS CARBONES, SEGUN SU RANGO

Muestra	Materia mineral (%)	%C (SLMM)*	Poder calorífico (cal/g)	Rango
D5	17,9	97,9	7034	Metaantracita
D1	57,4	88,9	3501	Semiantracita
A1	10,3	86,4	7729	Semiantracita
C16	19,2	84,6	7029	Bituminoso, bajo en volátiles
A	12,2	58,7	5310	Subbituminoso B
C2	48,3	54,9	3133	Lignito B
D	22,5	54,3	4796	Subbituminoso C
C4	68,3	49,3	2209	Lignito B
E	40,4	48,2	3513	Lignito A
K	12,3	47,3	4103	Lignito A
B	16,9	45,5	5290	Subbituminoso B
H	21,5	37,4	3674	Lignito A

* SLMM: Seco y libre de materia mineral.

poder calorífico viene expresado en J/g.

Una vez conocido el %C(SLMM) y el poder calorífico, se procedió a determinar el rango de los carbones, según la clasificación de la ASTM (3). Tanto el % C (SLMM) como el poder calorífico y rango de las muestras se incluyen en la Tabla 3.4. Las muestras de carbón se han ordenado en todas las Tablas de esta Memoria, tomando como base el contenido en % C (SLMM) de las mismas.

3.1.3.- Análisis de las cenizas

Como se ha expuesto en el apartado 2.2.3, se ha efectuado el análisis de diversos cationes presentes en las cenizas, correspondientes a las diferentes muestras de carbón. Los resultados, expresados en % respecto a la muestra original, están incluidos en la Tabla 3.5.

3.1.4.- Análisis de los minerales

Haciendo uso de la técnica de difracción de rayos-X, tal como se mencionó en el apartado 2.2.3.3, se ha realizado el análisis cualitativo de las diferentes especies minerales que acompañan a los carbones. En la Tabla 3.6 se incluyen las especies que se han detectado. Además de los minerales expuestos se ha observado en todas las muestras la presencia de geles de hierro.

TABLA 3.5

ANALISIS DE SiO₂ Y DE LOS ELEMENTOS MAS IMPORTANTES EN LAS MUESTRAS* (%)

Muestra	SiO ₂	Fe	Ca	Mg	Na	K	Al	Ti	Mn	Crx10 ⁴	Pbx10 ⁴	Cux10 ⁴	Znx10 ⁴
D5	8,05	2,33	0,48	0,45	0,65	0,21	1,53	0,05	0,07	11,0	8,7	24,8	49,4
D1	39,27	3,65	0,38	0,59	0,48	1,15	6,26	0,28	0,09	54,5	80,0	61,5	176,6
A1	0,49	0,96	3,63	0,13	0,06	0,03	0,18	--	0,02	2,4	4,9	12,4	5,6
C16	8,77	1,05	1,54	0,16	0,44	1,84	6,89	--	0,01	15,6	9,5	10,7	17,9
A	2,63	0,83	0,95	0,11	0,05	0,03	0,40	--	--	6,5	8,1	4,9	18,7
C2	32,16	2,21	0,44	0,36	1,02	3,09	10,16	--	0,01	45,1	45,1	24,6	51,8
D	8,76	5,10	0,74	0,05	0,12	0,21	1,26	--	--	14,6	20,1	22,8	28,3
C4	43,72	3,58	0,70	0,51	0,41	2,12	9,61	0,43	0,03	82,1	54,9	47,1	16,0
E	15,68	9,85	0,88	0,14	0,04	0,27	3,27	0,08	0,02	23,7	22,7	47,8	32,2
K	0,42	1,62	1,76	0,42	0,04	0,01	0,42	0,01	0,03	15,3	9,7	33,7	54,2
B	7,43	1,62	1,24	0,13	0,05	0,04	0,93	--	--	13,7	9,6	9,6	9,6
H	5,78	1,89	2,25	0,61	0,07	0,06	1,86	0,02	0,04	26,5	7,8	64,2	80,7

* Porcentajes referidos a las muestras de carbón original.

TABLA 3.6

MINERALES DETECTADOS EN LOS CARBONES POR DIFRACCION DE
RAYOS-X

Muestra	Minerales
D5	Cuarzo, Caolinita, Clorita, Siderita y Calcita
D1	Cuarzo, Ilita-montmorillonita, Caolinita, Siderita y Calcita.
A1	Cuarzo, Caolinita, Pirita, Calcita y Dolomita.
C16	Cuarzo, Caolinita y Calcita.
A	Cuarzo, Caolinita y Anhidrita.
C2	Cuarzo, Ilita-montmorillonita y Caolinita.
D	Cuarzo, Caolinita y Hematites.
C4	Cuarzo, Ilita-montmorillonita, Caolinita y Calcita.
E	Cuarzo, Caolinita, Hematites y Marcasita.
K	Cuarzo, Caolinita, Siderita y Dolomita.
B	Cuarzo, Montmorillonita, Feldespatos y Dolomita.
H	Cuarzo, Caolinita, Yeso y Dolomita.

3.2.- CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LOS CARBONES Y DE SUS PIROLIZADOS

Para la caracterización textural de las muestras de carbón se han determinado los siguientes parámetros texturales:

3.2.1.- Superficie equivalente

Los valores de la superficie de las muestras de carbón se han calculado, tal como se mencionó en el apartado 2.4, a partir del proceso de adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 298K. Los valores del volumen de gas adsorbido en estos procesos en función de la presión relativa de gas, para cada una de las muestras estudiadas, pueden observarse en el Apéndice de esta Memoria (Tablas A-1 a A-18).

El análisis de los datos de adsorción de estos gases permite calcular la superficie de las muestras mediante la determinación previa del volumen de la monocapa, V_m , y el conocimiento de la superficie ocupada por cada molécula de adsorbato, A_m . En este trabajo, los valores de V_m han sido determinados aplicando la ecuación de BET (148) a los datos de adsorción de N_2 . También se han determinado los valores equivalentes a V_m para la adsorción de CO_2 a 298K siguiendo el criterio de Kaganer (149) aplicado a la ecuación de Dubinin-Radushkevich (150,151), es decir, utilizando la ecuación de Dubinin-Radushkevich-Kaganer:

$$\log V = \log V_m - 2,303 D R^2 T^2 \log^2(P/P_0)$$

en la que, D es una constante característica y los demás símbolos tienen el significado habitual, bien conocido. Como valores de A_m se han utilizado aquellos que son más generalmente aceptados: $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ para N_2 a 77K y $0,253 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ para CO_2 a 298K (152-154).

Los valores de las superficies obtenidas con nitrógeno (S_{N_2}), así como los obtenidos a partir de la adsorción de dióxido de carbono (S_{CO_2}) puede observarse en la Tabla 3.7 (carbones originales), Tabla 3.8 (originales pirolizados) y Tabla 3.9 (desmineralizados - pirolizados). En estas Tablas también se han incluido los valores del cociente $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{N}_2}$ correspondiente a cada una de las muestras.

3.2.2.- Porosimetría de mercurio

Mediante esta técnica se ha obtenido el volumen total de poros de diámetro superior a $7,5 \text{ nm}$, así como el volumen correspondiente a poros de distintos radios, comprendidos entre $3,7$ y 7500 nm . Todos estos resultados se muestran en el Apéndice (Tablas A-19 hasta A-54).

La densidad con mercurio (ρ_{Hg}) de todas las muestras se ha medido siguiendo el método anteriormente descrito en el apartado 2.6. Los valores obtenidos se exponen en las Tablas 3.7 (originales), Tabla 3.8 (pirolizados) y Tabla 3.9 (desmineralizados pirolizados).

TABLA 3.7

VALORES DE LA SUPERFICIE EQUIVALENTE Y DE LAS DENSIDADES CON MERCURIO Y HELIO DE LAS MUESTRAS ORIGINALES DE CARBON

Muestra	S_{N_2} (m ² /g)	S_{CO_2} (m ² /g)	$\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}$	ρ_{Hg} (g/cm ³)	ρ_{He} (g/cm ³)
D5	1,2	550	458,3	1,699	1,971
D1	6,2	387	62,4	1,747	2,152
A1	0,5	276	552,0	1,325	1,482
C16	1,2	161	134,2	1,444	1,624
A	5,6	196	35,0	1,209	1,510
C2	4,0	124	31,0	1,553	1,714
D	5,6	183	32,7	1,312	1,686
C4	4,2	97	23,1	1,849	2,091
E	1,8	113	62,8	1,558	1,924
K	0,6	279	465,0	1,180	1,600
B	6,3	204	32,4	1,363	1,669
H	1,4	179	127,9	1,163	1,564

TABLA 3.8

VALORES DE LA SUPERFICIE EQUIVALENTE Y DE LAS DENSIDADES CON
MERCURIO Y HELIO DE LAS MUESTRAS DE CARBON PIROLIZADAS

Muestra	S_{N_2} (m^2/g)	S_{CO_2} (m^2/g)	$\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}$	ρ_{Hg} (g/cm^3)	ρ_{He} (g/cm^3)
D5P	0,4	566	1415,0	1,575	1,943
D1P	1,9	440	231,6	1,613	2,091
A1P	6,0	621	102,5	1,560	1,857
C16P	0,8	571	713,7	1,603	1,982
AP	191	607	3,2	1,333	2,050
C2P	18,8	394	21,0	1,628	2,243
DP	13,1	668	51,0	1,292	2,059
C4P	21,2	161	7,6	1,898	2,409
EP	181	398	2,2	1,315	2,511
KP	287	657	2,3	1,164	2,192
BP	157	552	3,5	1,183	2,044
HP	2,1	187	89,0	1,123	1,611

TABLA 3.9

VALORES DE LA SUPERFICIE EQUIVALENTE Y DE LAS DENSIDADES CON
MERCURIO Y HELIO DE LAS MUESTRAS DE CARBON
DESMINERALIZADAS-PIROLIZADAS

Muestra	S_{N_2} (m^2/g)	S_{CO_2} (m^2/g)	$\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}$	ρ_{Hg} (g/cm^3)	ρ_{He} (g/cm^3)
D5DP	8,0	424	53,0	1,551	1,953
D1DP	15,9	522	32,8	1,415	1,913
A1DP	20,9	695	33,3	1,548	1,967
C16DP	8,2	1007	122,8	1,457	1,924
ADP	72	669	9,2	1,270	1,896
C2DP	13,3	677	50,9	1,344	1,900
DDP	81	619	7,6	1,260	1,994
C4DP	16,5	572	34,7	1,195	2,152
EDP	104	516	5,0	1,242	2,178
KDP	326	917	2,8	1,046	2,032
BDP	129	592	4,6	1,148	2,230
HDP	117	670	5,7	1,069	2,035

3.2.3.- Densidad con helio

Como se ha puesto de manifiesto, usando esta técnica se puede conocer la densidad más real de los carbones (ρ_{He}). En nuestro caso se ha seguido el método descrito en el apartado 2.5 y se han obtenido los resultados que se incluyen en las Tablas 3.7 a 3.9.

3.2.4.- Porosidad

A partir de los valores de las densidades obtenidas con mercurio (ρ_{Hg}) y con helio (ρ_{He}), se ha determinado el volumen total de poros (V_{T}). Para ello se ha utilizado la expresión:

$$V_{\text{T}} = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}}$$

V_{T} se corresponde con el volumen de poros accesibles al átomo de helio y, por tanto, a poros de diámetro superior a 0,4 nm. Los valores de V_{T} de cada una de las muestras se exponen en la Tabla 3.10 (carbones originales), Tabla 3.11 (originales pirolizados) y Tabla 3.12 (desmineralizados-pirolizados).

A partir de los valores de V_{T} y de los obtenidos mediante la porosimetría de mercurio, se han calculado los volúmenes de poros de diferente tamaño, los cuales se han incluido en las Tablas 3.10 a 3.12. Así, V_1 representa la fracción de poros de diámetros comprendidos entre 0,4 y 7,5 nm; V_2 corresponde a los poros de diámetro comprendido entre 7,5 y 20 nm; y V_3 , es el volumen de poros de diámetro comprendido

TABLA 3.10

DATOS DE POROSIDAD DE LAS MUESTRAS DE CARBON ORIGINALES

Muestra	V_T (cm ³ /g)	V_1 (cm ³ /g)	V_2 (cm ³ /g)	V_3 (cm ³ /g)	V_1 (%)	V_2 (%)	V_3 (%)	P (%)
D5	0,081	0,058	0,002	0,021	71,6	2,5	25,9	13,8
D1	0,108	0,059	0,002	0,047	54,6	1,9	43,5	18,9
A1	0,080	0,040	0,007	0,033	50,0	8,7	41,3	10,6
C16	0,077	0,028	0,019	0,029	36,4	24,7	37,9	11,1
A	0,148	0,050	0,018	0,080	33,8	12,2	54,0	17,9
C2	0,060	0,015	0,009	0,036	25,0	15,0	60,0	9,3
D	0,148	0,026	0,035	0,087	17,6	23,6	58,8	19,4
C4	0,063	0,014	0,007	0,042	22,2	11,1	66,7	11,6
E	0,122	0,008	0,021	0,093	6,6	17,2	76,2	19,0
K	0,222	0,013	0,030	0,179	5,9	13,5	80,6	26,2
B	0,135	0,003	0,027	0,105	2,2	20,0	77,8	18,4
H	0,220	0,005	0,019	0,196	2,3	8,7	89,0	25,6

TABLA 3.11

DATOS DE POROSIDAD DE LAS MUESTRAS DE CARBON PIROLIZADAS

Muestra	V_T (cm^3/g)	V_1 (cm^3/g)	V_2 (cm^3/g)	V_3 (cm^3/g)	V_1 (%)	V_2 (%)	V_3 (%)	P (%)
D5P	0,120	0,084	0,004	0,032	70,0	3,3	26,7	18,9
D1P	0,142	0,077	0,003	0,062	54,2	2,1	43,7	22,3
A1P	0,103	0,080	0,000	0,023	77,7	0,0	22,3	16,1
C16P	0,119	0,072	0,000	0,047	60,5	0,0	39,5	19,1
AP	0,262	0,130	0,012	0,120	49,6	4,6	45,8	34,9
C2P	0,168	0,081	0,006	0,081	48,2	3,6	48,2	27,3
DP	0,288	0,227	0,000	0,061	78,8	0,0	21,2	37,2
C4P	0,112	0,031	0,006	0,075	27,7	5,4	66,9	21,3
EP	0,342	0,126	0,026	0,190	36,8	7,6	55,6	46,2
KP	0,403	0,202	0,011	0,191	50,1	2,7	47,2	46,9
BP	0,356	0,164	0,003	0,189	46,1	0,8	53,1	42,1
HP	0,271	0,024	0,013	0,234	8,9	4,8	86,3	30,4

TABLA 3.12

DATOS DE POROSIDAD DE LAS MUESTRAS DE CARBON DESMINERALIZADAS – PIROLIZADAS

Muestra	V_T (cm^3/g)	V_1 (cm^3/g)	V_2 (cm^3/g)	V_3 (cm^3/g)	V_1 (%)	V_2 (%)	V_3 (%)	P (%)
D5DP	0,134	0,111	0,004	0,019	82,8	3,0	14,2	20,8
D1DP	0,184	0,132	0,007	0,045	71,7	3,8	24,5	26,0
A1DP	0,138	0,114	0,004	0,020	82,6	2,9	14,5	21,4
C16DP	0,167	0,119	0,002	0,046	71,3	1,2	27,5	24,3
ADP	0,260	0,144	0,010	0,106	55,4	3,8	40,8	33,0
C2DP	0,218	0,131	0,004	0,083	60,1	1,8	38,1	29,3
DDP	0,292	0,125	0,006	0,161	42,8	2,1	55,1	36,8
C4DP	0,372	0,092	0,023	0,257	24,7	6,2	69,1	44,5
EDP	0,346	0,083	0,009	0,254	24,0	2,6	73,4	43,0
KDP	0,464	0,243	0,013	0,208	52,4	2,8	44,8	48,5
BDP	0,423	0,207	0,009	0,207	48,9	2,2	48,9	48,6
HDP	0,444	0,180	0,004	0,260	40,5	0,9	58,6	47,5

entre 20 y 15000 nm. Los porcentajes de cada uno de estos volúmenes también se exponen en dichas Tablas.

Por último, se ha determinado el porcentaje de porosidad abierta, % P, de las muestras. Para ello, se ha utilizado la expresión:

$$\% P = 100 \rho_{\text{Hg}} V_T$$

Este dato, que se expone también en las mencionadas Tablas, nos da una idea de la porosidad global de cada muestra de carbón.

3.3.- PROCESOS DE GASIFICACION DE LOS CARBONES

Se ha determinado la reactividad de las muestras pirolizadas y desmineralizadas pirolizadas en las reacciones $C-O_2$ y $C-CO_2$.

3.3.1.- Gasificación con aire seco

Se ha estudiado el comportamiento de los carbones originales y desmineralizados en su gasificación con aire seco en el intervalo de temperaturas comprendido entre 733 y 773K. Para ello se han seleccionado las siguientes temperaturas de reacción: 733, 743, 753, 763 y 773K. De los datos experimentales obtenidos en la termobalanza, siguiendo el método descrito en el apartado 2.7, se ha determinado el porcentaje de quemado de los carbones en función del tiempo, para cada una de las temperaturas de reacción, el cual ha sido representado en las Figuras A-1 a A-21 del Apéndice de esta Memoria.

La reactividad máxima, R_T , se ha calculado de acuerdo con la siguiente expresión:

$$R_T = \frac{1}{w(\text{slc})} \left(-\frac{dw}{dt} \right)_{\text{max}} \quad (\text{mg/mg.h})$$

donde $w(\text{slc})$ es el peso de la muestra seca y libre de cenizas (slc), al comenzar la experiencia, y $\left(-\frac{dw}{dt} \right)_{\text{max}}$, es la máxima pérdida de peso por unidad de tiempo. Este valor se ha obtenido del máximo de la curva DTG dada por el propio sistema experimental durante el proceso de gasificación. Los valores de R_T de cada muestra, para las diferentes temperaturas de reacción, se dan en las Tablas 3.13 y 3.14.

Los valores de reactividad (R_T) del proceso de gasificación están relacionados con la energía de activación aparente del mismo (E_a) mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\ln R_T = \ln K_0 - \frac{E_a}{R_T}$$

donde $\ln K_0$ es el factor preexponencial y T la temperatura absoluta de reacción. Así pues, al representar $\ln R_T$ en función de $\frac{1}{T}$ se obtiene una línea recta de pendiente $-\frac{E_a}{R}$ y ordenada $\ln K_0$. Estas representaciones, denominadas de Arrhenius, pueden observarse en las Figuras 3.1 y 3.2. Los valores de las energías de activación aparente y de sus respectivos factores preexponenciales se incluyen en las Tablas 3.15 y 3.16.

Asimismo, se han determinado los errores cometidos en la determinación de las energías de activación aparente y de los factores preexponenciales.

TABLA 3.13

VALORES DE LA REACTIVIDAD DE LOS CARBONES PIROLIZADOS
EN AIRE SECO

Muestra	R_T (mg/mg.h)				
	733K	743K	753K	763K	773K
D5P	0,08	0,12	0,17	0,25	0,37
D1P	0,14	0,19	0,26	0,32	0,42
A1P	0,25	0,30	0,36	0,43	0,52
C16P	0,26	0,34	0,42	0,50	0,61
AP	1,21	1,66	2,28	3,18	4,31
C2P	0,73	0,88	1,08	1,25	1,48
DP	3,92	4,47	4,78	5,41	5,64
C4P	0,69	0,85	1,08	1,49	1,85
EP	5,24	5,73	6,17	6,67	7,20
KP	6,01	6,67	7,06	7,60	8,20
BP	1,95	2,76	4,07	5,20	5,66
HP	13,02	13,19	13,81	13,99	14,42

TABLA 3.14

VALORES DE LA REACTIVIDAD DE LOS CARBONES DESMINERALIZADOS
PIROLIZADOS EN AIRE SECO

Muestra	R_T (mg/mg.h)				
	733K	743K	753K	763K	773K
D5DP	0,14	0,18	0,23	0,31	0,41
D1DP	0,12	0,15	0,19	0,25	0,33
A1DP	0,18	0,22	0,29	0,37	0,44
C16DP	0,24	0,30	0,42	0,51	0,69
ADP	0,33	0,45	0,60	0,80	1,06
C2DP	0,36	0,46	0,60	0,77	1,00
DDP	0,34	0,48	0,67	0,87	1,17
C4DP	0,60	0,81	1,06	1,34	1,74
EDP	0,54	0,74	1,00	1,30	1,64
KDP	0,35	0,48	0,64	0,88	1,15
BDP	0,33	0,45	0,60	0,82	1,12
HDP	0,57	0,75	0,98	1,40	1,78

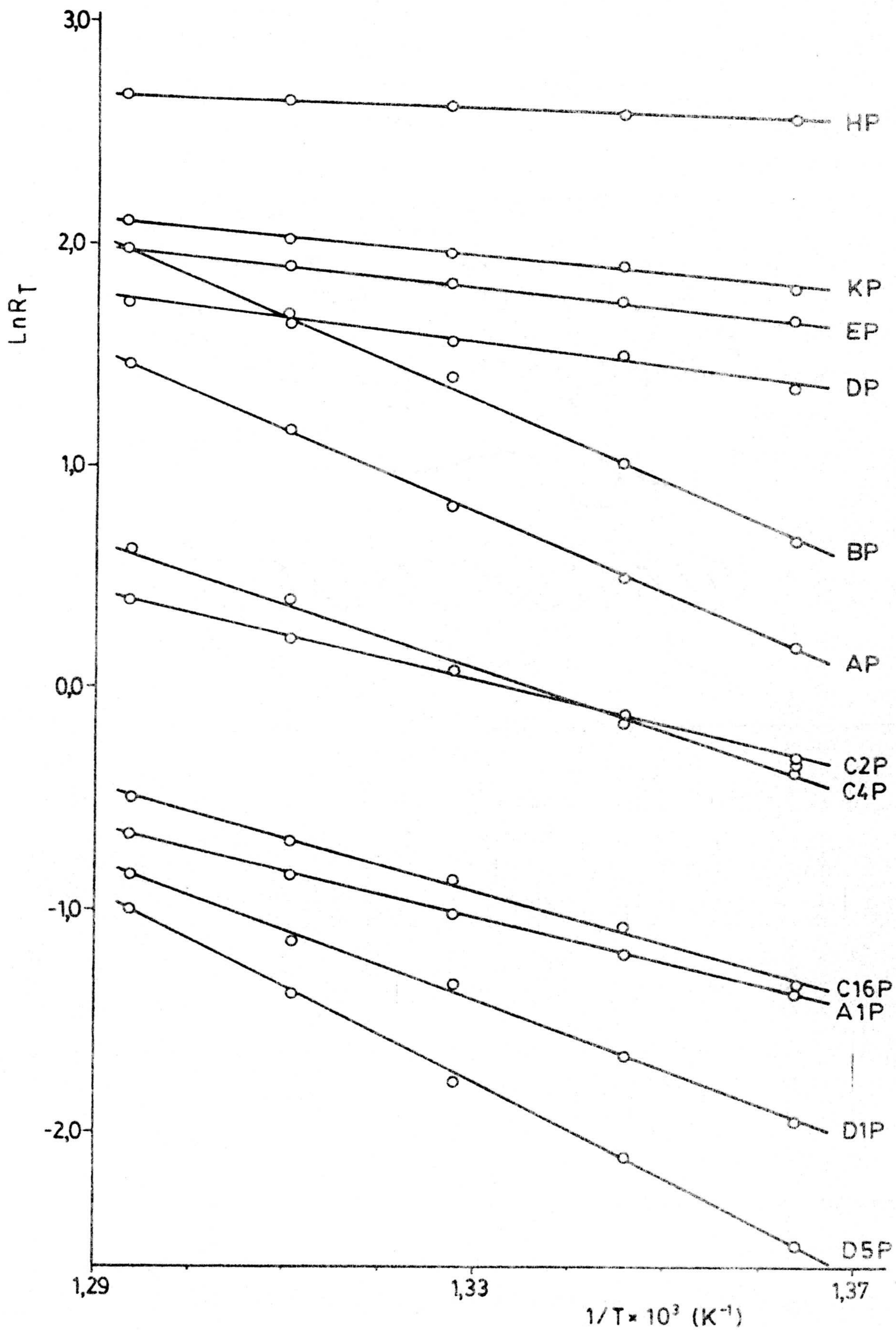


Figura 3.1.- Representaciones de Arrhenius para la reacción de las muestras pirolizadas con aire.

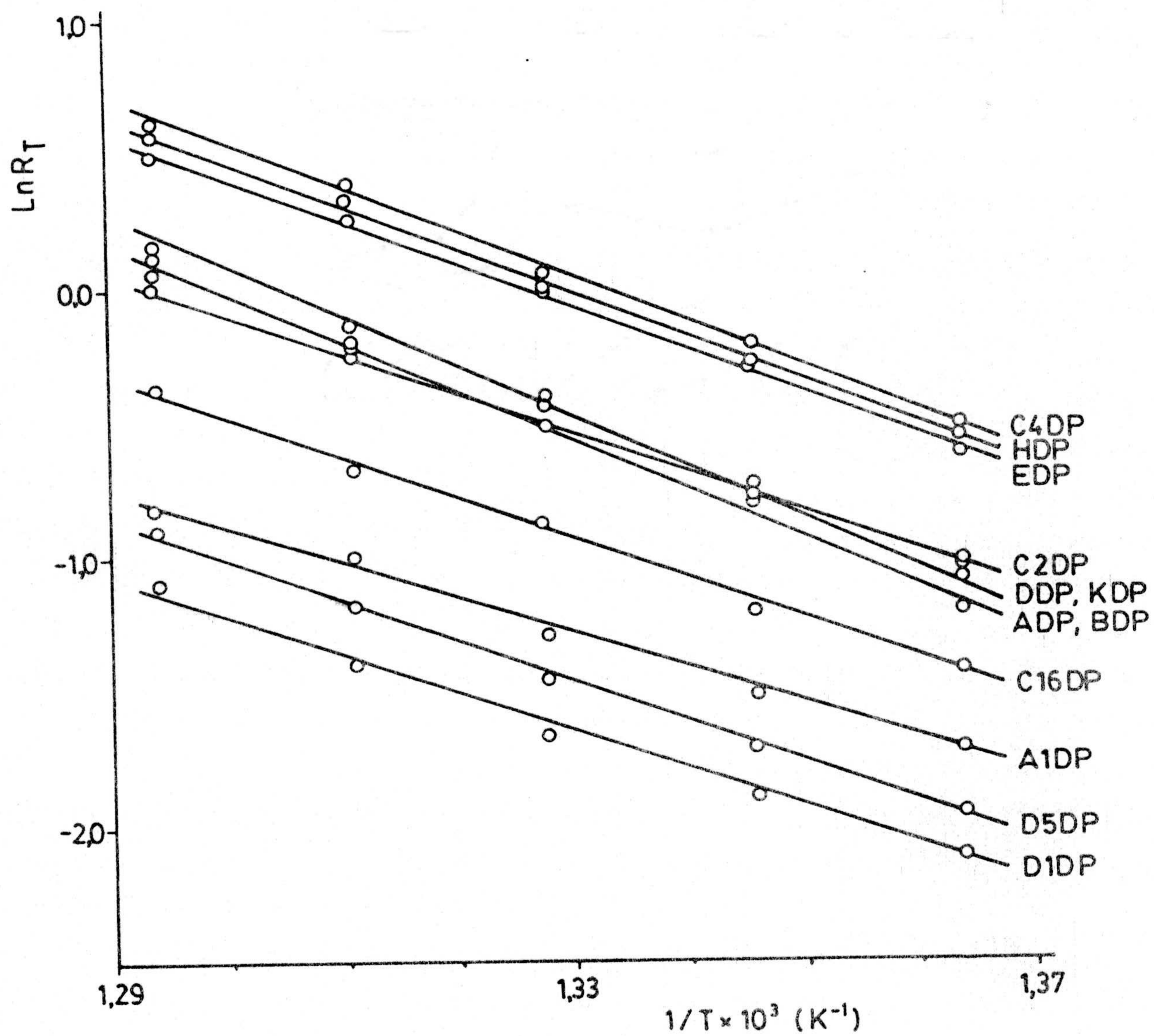


Figura 3.2.- Representaciones de Arrhenius para la reacción de las muestras desmineralizadas-pirolizadas con aire.

TABLA 3.15

VALORES DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION APARENTE Y DE LOS RESPECTIVOS FACTORES PRE-EXPONENCIALES DE LAS MUESTRAS DE CARBON PIROLIZADAS, EN SU GASIFICACION EN AIRE SECO

Muestra	E_a (KJ/mol)	$\ln K_o$
D5P	183 ± 3	28 ± 1
D1P	129 ± 8	19 ± 2
A1P	85 ± 6	12,5 ± 0,5
C16P	96 ± 4	14 ± 1
AP	152 ± 4	25,1 ± 0,5
C2P	84 ± 5	13,5 ± 0,8
DP	44 ± 9	9 ± 1
C4P	120 ± 12	19 ± 2
EP	37 ± 1	7,8 ± 0,2
KP	36 ± 4	7,7 ± 0,6
BP	157 ± 24	26 ± 5
HP	13 ± 2	4,6 ± 0,3

TABLA 3.16

VALORES DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION APARENTE Y DE LOS RESPECTIVOS FACTORES PREEXPONENCIALES DE LAS MUESTRAS DE CARBON DESMINERALIZADAS — PIROLIZADAS, EN SU GASIFICACION EN AIRE SECO

Muestra	E_a (KJ/mol)	$\ln K_0$
D5DP	129 ± 9	19 ± 1
D1DP	120 ± 10	18 ± 2
A1DP	106 ± 11	16 ± 2
C16DP	128 ± 14	20 ± 2
ADP	$137,1 \pm 0,7$	$21,4 \pm 0,2$
C2DP	122 ± 4	$18,9 \pm 0,6$
DDP	145 ± 7	23 ± 1
C4DP	126 ± 5	$20,1 \pm 0,8$
EDP	132 ± 8	21 ± 1
KDP	144 ± 6	$22,5 \pm 0,8$
BDP	145 ± 5	$22,6 \pm 0,9$
HDP	138 ± 11	22 ± 2

Para ello, se ha seguido un método de regresión lineal, asignando a cada valor de la variable dependiente un peso estadístico igual a la inversa de éste al cuadrado. Los valores de los citados errores se incluyen con los datos de las Tablas 3.15 y 3.16.

3.3.2.- Gasificación con CO₂

El proceso de gasificación en CO₂ ha sido estudiado en seis de los carbones originales y en sus correspondientes desmineralizados.

Tanto el método experimental como la obtención de los datos del proceso han sido análogos a los utilizados en el caso del aire. Sin embargo, el proceso con CO₂ necesita temperaturas más elevadas; por ello, el intervalo de temperaturas usado ha sido el comprendido entre 1073 y 1113K.

Las curvas del porcentaje de quemado en función del tiempo se exponen en el Apéndice (Figuras A-22 a A-32). Los valores de la reactividad se han incluido en la Tabla 3.17 y los de las energías de activación aparente, así como los de los correspondientes factores preexponenciales, en la Tabla 3.18. - Las representaciones de Arrhenius se incluyen en la Figura 3.3.

TABLA 3.17

VALORES DE LA REACTIVIDAD DE LOS CARBONES PIROLIZADOS Y
DESMINERALIZADOS-PIROLIZADOS EN DIOXIDO DE CARBONO

Muestra	R_T (mg/mg.h)				
	1073K	1083K	1093K	1103K	1113K
AP	1,74	1,74	1,91	2,08	2,25
DP	1,79	1,81	1,85	1,87	1,89
EP	0,80	1,07	1,30	1,62	2,01
KP	2,03	2,50	2,99	3,54	4,07
BP	2,04	2,20	2,53	2,75	2,95
HP	7,23	8,20	9,33	10,23	11,67
ADP	0,10	0,11	0,17	0,20	0,24
DDP	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13
EDP	0,16	0,20	0,26	0,32	0,40
KDP	0,11	0,14	0,17	0,20	0,24
BDP	0,13	0,15	0,16	0,19	0,21
HDP	0,15	0,18	0,21	0,26	0,31

TABLA 3.18

VALORES DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION APARENTE Y DE LOS RESPECTIVOS FACTORES PREEXPONENCIALES DE LAS MUESTRAS DE CARBON PIROLIZADAS Y DESMINERALIZADAS-PIROLIZADAS, EN SU GASIFICACION CON DIOXIDO DE CARBONO

Muestra	E_a (KJ/mol)	$\ln K_o$
AP	86 ± 5	$10,1 \pm 0,6$
DP	14 ± 2	$2,2 \pm 0,3$
EP	223 ± 11	25 ± 2
KP	172 ± 13	20 ± 2
BP	89 ± 12	11 ± 1
HP	117 ± 6	$15,5 \pm 0,9$
ADP	121 ± 3	$11,3 \pm 0,5$
DDP	120 ± 8	$10,9 \pm 0,9$
EDP	228 ± 7	$23,7 \pm 0,7$
KDP	183 ± 4	$18,4 \pm 0,6$
BDP	116 ± 3	$11,0 \pm 0,5$
HDP	184 ± 6	$18,8 \pm 0,7$

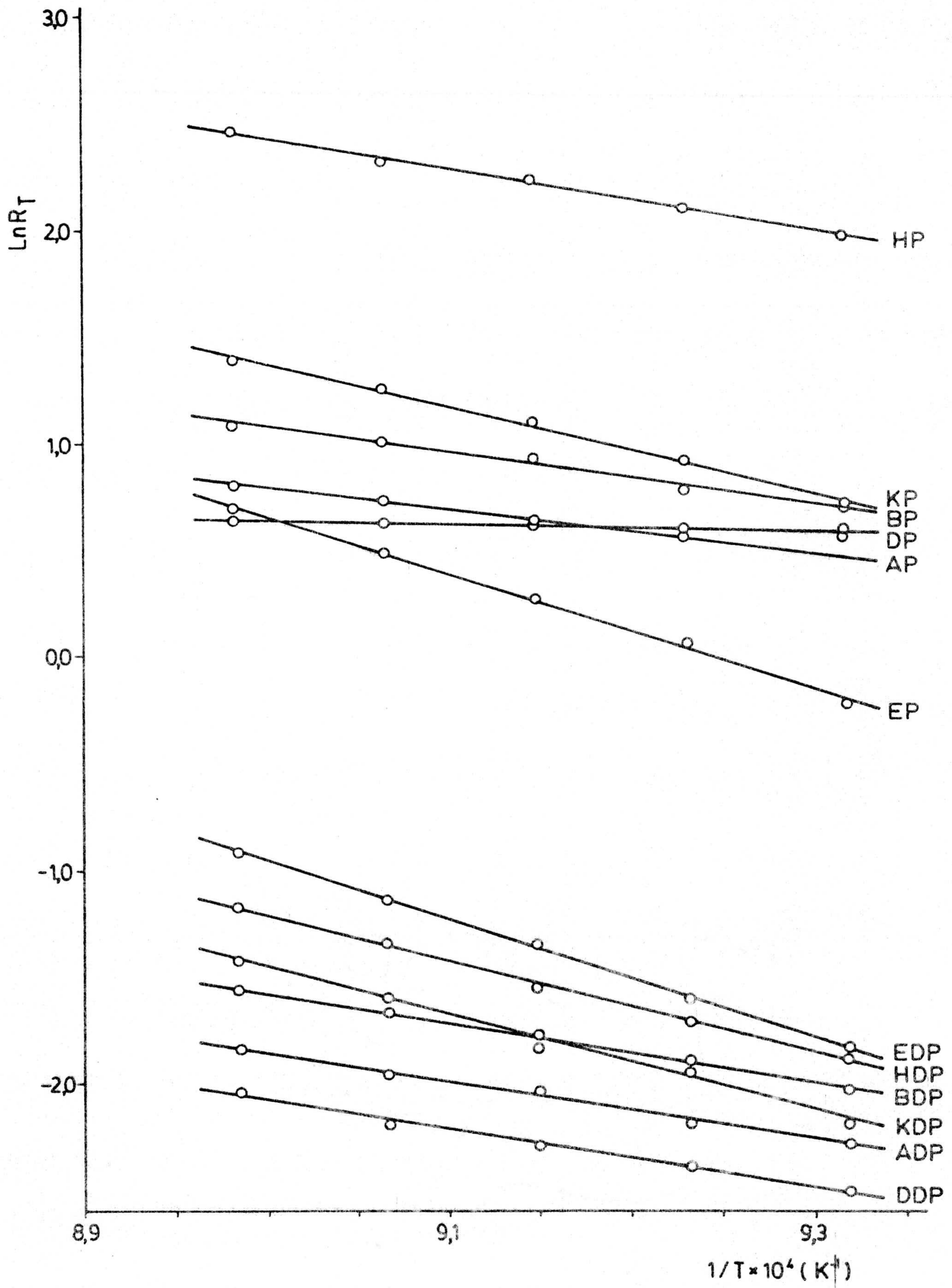


Figura 3.3.- Representaciones de Arrhenius para la reacción de las muestras pirolizadas y desmineralizadas-pirolizadas con CO_2 .

DISCUSION DE RESULTADOS

IV.-- DISCUSION

4.1.- CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS CARBONES

Los resultados expuestos en la Tabla 3.1 ponen de manifiesto que los carbones objeto de estudio presentan un contenido en carbono fijo que oscila entre el 22,0% (muestra C4) hasta un 82,2% (muestra D5), así como que el contenido en materia volátil varía entre el 1,7% (muestra D5) hasta el 49,3% de la muestra H. Es de destacar la gran diferencia en el contenido en cenizas de unas muestras con relación a otras; así, mientras el carbón A presenta un 8,1%, el C4 contiene un 61,9%. Las cenizas obtenidas proceden del contenido inorgánico no volátil que se encuentra presente en las muestras. Como pone de manifiesto la Tabla 3.2, al quemar las muestras de carbón previamente desmineralizadas se obtiene una cantidad variable de cenizas que detecta la permanencia de algunos minerales en estas muestras. Este hecho indica que el proceso normalizado de desmineralización, al que han sido sometidos los carbones, no ha eliminado totalmente la materia mineral de los mismos; sin embargo, comparando los datos de la Tabla 3.1 con los de la 3.2 se puede apreciar que, exceptuando la muestra E, en la que solo se extrajo el 56,6%, en todos los demás casos, se han extraído cantidades de minerales entre un 78,6% de la cantidad original presente en el carbón D hasta un 96,5% en la muestra C2.

El análisis elemental de las muestras originales (Tabla 3.3) permite conocer el contenido en

C, H, N y S total, es decir, el correspondiente a la parte orgánica y a la inorgánica; por ello, el porcentaje de carbono obtenido en este análisis es superior al porcentaje de carbono fijo orgánico, que permanece después de eliminar la materia volátil, obtenido mediante el análisis inmediato. Las diferencias entre los dos porcentajes de carbono determinan el porcentaje de este elemento que está formando parte de la materia volátil o de los compuestos inorgánicos que acompañan al carbón.

Esta diferencia en carbono varía de unas muestras a otras; así, mientras que en las muestras A y E es menor del 1%, en las C2, C4 y B es alrededor del 15%. La máxima diferencia se alcanza en la muestra D1, en la que es próxima al 30%. Es evidente que este carbono debe estar formado por carbonatos o, lo que es más importante, por compuestos orgánicos de bajo peso molecular que, como se verá posteriormente, se eliminan como volátiles durante el proceso de pirólisis. Como pone de manifiesto la Tabla 3.6, en las muestras D1 y C4 el mencionado exceso de carbono estará en parte formando siderita y calcita (muestra D1) y calcita (muestra C4); sin embargo, en las muestras C2 y B la diferencia en carbono alcanza valores de 16,0% y 14,3%, respectivamente, debiéndose íntegramente esta diferencia a compuestos orgánicos que se pueden extraer del carbón por simple calentamiento y que tienen un gran interés desde el punto de vista energético (155), como veremos mas adelante.

En la Tabla 3.3, además del carbono total de las muestras, se expone el contenido de los elementos que, junto con el C, pueden formar la parte

orgánica de las muestras, como son: H, N, S y O. Es interesante destacar que los valores dados en dicha Tabla corresponden a la suma de la porción orgánica más la inorgánica. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados en carbones de diferentes países (156-158), en los que se han observado que muy raramente se alcanzan contenidos de N superiores al 1%. En lo que respecta al contenido en S (orgánico), aunque ocasionalmente varíe entre 4 o 5%, lo más frecuente es que oscile entre 0,2 y 1,5%.

En el caso de nuestros carbones, el contenido en N está comprendido entre 0,53 y 1,85%; no obstante, la mayoría de ellos presentan valores inferiores al 1%. Por otra parte, en algunas de las muestras se ha observado la presencia de minerales compuestos por azufre (Tabla 3.6). Así, se han detectado minerales tales como: pirita (muestra A1), anhidrita (muestra A), marcasita (muestra E) y yeso (muestra H). Este hecho, junto con la presencia de S elemental en las muestras, hace que los valores expresados en la Tabla 3.3 sean relativamente elevados.

No obstante, hay datos bibliográficos que ponen de manifiesto la existencia de carbones cuyo contenido en azufre orgánico es próximo al 11%; estos carbones se encuentran localizados principalmente en Yugoslavia y en la India (159). Todas estas consideraciones inducen a pensar que probablemente, excepto en las muestras en las que se ha detectado la presencia de minerales de S, todo el azufre presente (Tabla 3.3) puede estar en la parte orgánica, formando compuestos tales como: tioles, sulfuros de alquilo y heterociclos (159). Es de destacar el hecho

de que en la muestra D1 no se encuentre presente dicho elemento, lo cual favorece su utilización industrial, ya que, como es sabido, el S presente en el carbón es uno de los elementos más problemáticos a la hora de la utilización tecnológica del carbón.

Así, durante la carbonización o combustión del carbón el S puede ser absorbido entre las paredes del recipiente que contiene la muestra con el consiguiente deterioro del mismo (160). Además, en los procesos de gasificación este elemento da lugar a la formación de SO_2 y H_2S que contaminan la atmósfera (161, 162). Por otra parte, el azufre puede pasivar considerablemente las distintas reacciones del carbón (163). Todo ello hace que la cotización de un carbón esté estrachamente ligada con su contenido en S, y que los procesos de desulfuración estén adquiriendo un gran auge (160, 164).

A diferencia de lo que ocurre con los contenidos de N y S en las muestras, los cuales no guardan una relación apreciable con el rango del carbón, los contenidos en H y en O de nuestros carbones guardan cierta relación con dicho parámetro, al igual que han observado otros investigadores (67, 165). En algunas de las muestras esta relación puede quedar enmascarada por su alto contenido en materia mineral (Tabla 3.4).

La relación existente entre el contenido en H (SLMM) y el %C (SLMM) puede apreciarse en la Figura 4.1, en la que se observa que el porcentaje de H aumenta al disminuir el rango del carbón, llegando a alcanzar un valor del alrededor del 6%

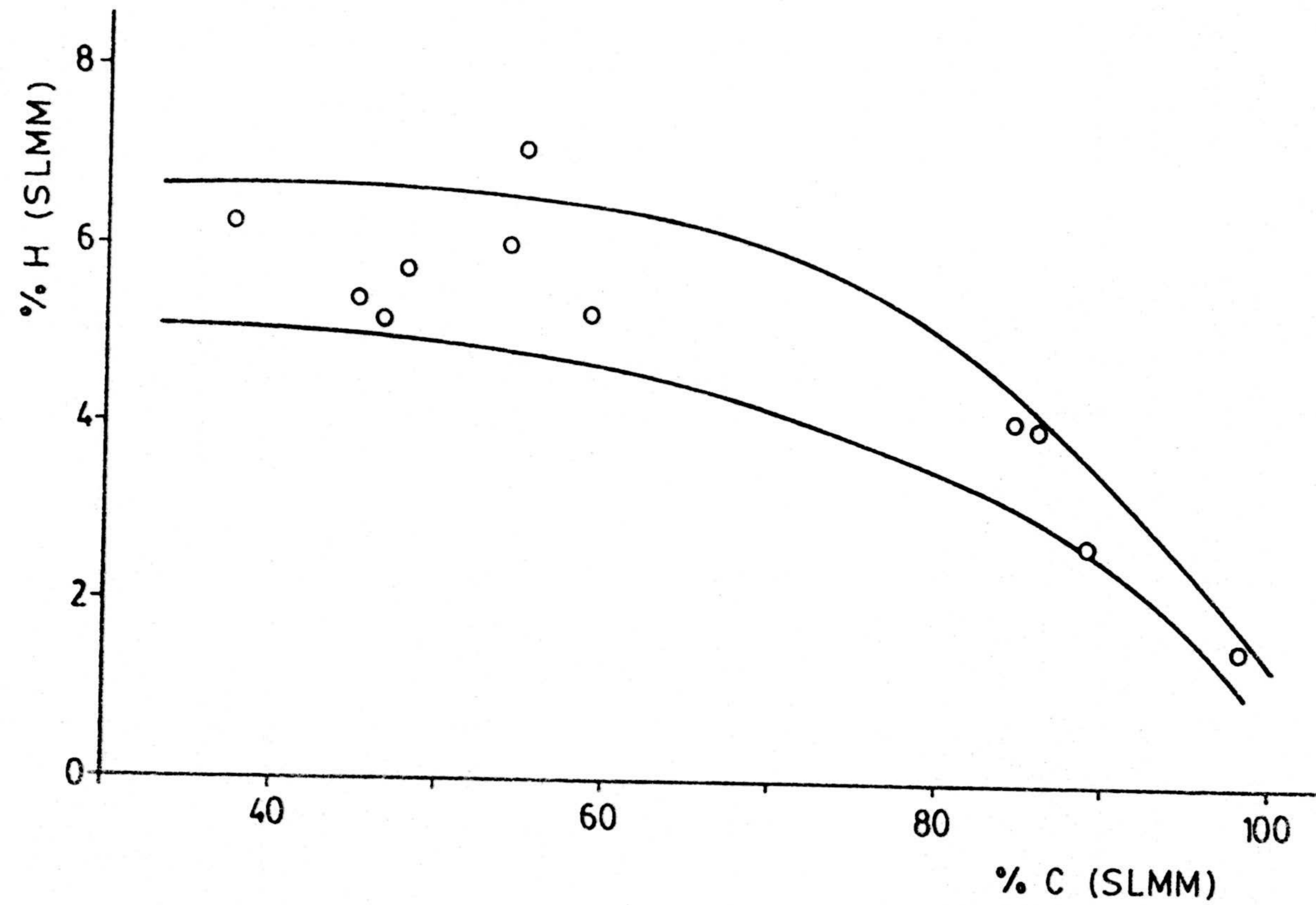


Figura 4.1.- Variación del porcentaje de hidrógeno (SLMM), de las muestras originales, en función del porcentaje de carbono (SLMM).

para las muestras cuyo contenido en carbono es inferior al 60%. Estos resultados son análogos a los obtenidos por Seyler (166), quien, sin embargo, obtiene el máximo contenido de H ($\sim 5,5\%$) para carbones con un porcentaje de C inferior al 87%. El contenido en O, en general, disminuye al disminuir el rango del carbón, obteniéndose el valor máximo de 36,5% para la muestra K. Todos estos elementos, que forman la parte orgánica de un carbón, como se verá posteriormente, van a jugar un importante papel en el proceso de pirólisis del mismo (67).

En la Tabla 3.4 se ha expuesto el porcentaje de materia mineral que acompaña al carbón. Es de destacar el elevado contenido en minerales que presentan las muestras D1, C2, C4 y E en las se alcanzan valores que van desde el 40% al 68%. Se ha calculado el contenido en C fijo de las muestras secas y libres de materia mineral, %C (SLMM). Este parámetro, junto con el poder calorífico de las muestras, nos va a permitir conocer el rango de cada carbón (3). Todas las características químicas citadas se han incluido en la Tabla 3.4, en la que se puede apreciar que el porcentaje de C (SLMM) oscila desde el 37,4% (muestra H) hasta el 97,9% (muestra D5). Los valores del poder calorífico de los carbones recogidos en la Tabla 3.4 se han obtenido mediante la ecuación dada por el Institute of Gas Technology (147). Asimismo, dicho parámetro ha sido también determinado a partir de la ecuación de Dulong (67). Los valores obtenidos con ambas ecuaciones son prácticamente coincidentes, siendo sus diferencias inferiores al 5%.

De acuerdo con estos valores, el rango de nuestros carbones varía desde lignitos hasta antracitas. Este parámetro, como se verá posteriormente, va a influir directamente en las propiedades físicas del carbón, así como en su comportamiento en los diferentes procesos de gasificación.

Un aspecto muy importante dentro de la caracterización química de las muestras de carbón ha sido la identificación de los minerales presentes en las mismas, así como el análisis de sus elementos metálicos. La caracterización de los minerales y elementos que impurifican a los carbones tiene un gran interés para el posible uso industrial de los mismos; en primer lugar, debido a la estrecha relación existente entre gasificación y materia inorgánica (167-169) y, en segundo término, debido a que este conocimiento permitirá reducir al máximo los problemas ocasionados por los residuos de los carbones en los tubos de las calderas y en la contaminación atmosférica y de aguas (170-173).

Uno de los minerales que con mayor frecuencia acompaña al carbón es la sílice (67); así se pone también de manifiesto en todas las muestras, en las cuales se ha detectado la presencia de este mineral (Tabla 3.6). La cantidad de SiO_2 no es constante sino que varía muy drásticamente de unas muestras a otras, de tal modo que, según queda reflejado en la Tabla 3.5, mientras que la muestra C4 contiene un 43,72%, la cantidad presente en las muestras A1 y K es inferior al 0,5%. El SiO_2 tiene cierta influencia en los procesos de gasificación (67).

En la Tabla 3.5 también se ha incluido el contenido en los elementos metálicos más característicos de las muestras de carbón (67). En ella se puede apreciar que, en general, hay una serie de elementos como son Fe, Al, Ca, Mg, Na y K que se encuentran presentes en cantidades bastante significativas; sin embargo, otros, como son Cr, Pb, Cu y Zn se encuentran en cantidades de trazas. Analizando simultáneamente los resultados incluidos en las Tablas 3.5 y 3.6, se puede apreciar lo siguiente: un elevado contenido en hierro de la muestra E, el cual se encuentra formando hematites y marcasita; la muestra D también contiene una gran cantidad de Fe, el cual se encuentra en la forma de hematites. Respecto al Ca, cabe destacar su elevado contenido en las muestras A1, formando calcita y dolomita, y en las muestra H, como yeso y dolomita. El Mg se encuentra, fundamentalmente, formando dolomita y clorita y el Na ilita-montmorillonita o feldespatos. Es importante destacar el gran contenido en K de las muestras C2 y C4, que forma parte de la ilita-montmorillonita presente en el carbón mineral. Respecto al Al, merece especial mención su alto contenido en las muestras D1, C16 y C4, en los que forma la caolinita y la ilita-montmorillonita de las mismas.

De acuerdo con Goldschmidt (174), los elementos trazas pueden dividirse en dos grupos: a) aquellos que se encuentran formando los silicatos, entre los que estaría el Ti, y b) los que forman sulfuros, de los que podemos destacar el Pb y Cu. Estudios más recientes (175-177) han puesto de manifiesto que algunos de estos elementos, como el Ti se pueden

encontrar asociados con la fase orgánica, y otros tales como Cr, Mn, Pb y Zn, con la fase inorgánica. Como se ha comentado anteriormente, el conocimiento de los elementos presentes en las muestras de carbón tiene una gran importancia; este interés se acentúa muy particularmente en el estudio de los elementos trazas, entre otras muchas razones, por los efectos tan perjudiciales que pueden producir como contaminantes (178-182).

Es importante destacar que en la Tabla 3.6 se exponen solo los minerales que se encuentran presentes en cantidades significativas, pero posiblemente existan otros minerales que, al encontrarse en cantidades más pequeñas, sea difícil detectarlos con el método utilizado por nosotros. En dicha Tabla se puede observar que, a pesar de que estas muestras de carbón proceden de zonas geográficas muy diferentes, la mayoría de los minerales característicos que se encuentran presentes en ellas son idénticos y, a su vez, coinciden con los detectados más frecuentemente, en carbones de distintos países (176, 183, 184).

4.2.- CARACTERISTICAS SUPERFICIALES

4.2.1.- Carbones originales.

Siguiendo el método expuesto en un apartado anterior se ha calculado el valor de la superficie equivalente de los carbones; los resultados obtenidos se incluyeron en la Tabla 3.7. En ella se

observa que los valores de superficie obtenidos a partir de los datos de adsorción de CO_2 a 298K (S_{CO_2}) son mucho más elevados que los obtenidos a partir de la adsorción de N_2 a 77K (S_{N_2}). Este hecho, que ha sido observado por un gran número de investigadores (38, 44, 157, 185, 186) puede ser debido a que la difusión del N_2 y CO_2 hacia el interior de los microporos de dimensiones más pequeñas es activada y la energía de activación para la difusión del N_2 es siempre superior a la correspondiente al CO_2 (42, 187), máxime teniendo en cuenta que la adsorción de N_2 se ha llevado a cabo a temperatura mucho más baja (77K) que la del CO_2 (298K).

En general, la difusión activada tiene lugar, cuando la distancia entre los planos basales del sustrato es igual o inferior que la suma del diámetro cinético del adsorbente más 0,16 nm. Por tanto, para N_2 y CO_2 , moléculas cuyo diámetro cinético es mínimo es 0,36 y 0,33 nm, respectivamente, se puede estimar que la difusión activada se produce cuando los planos basales distan como máximo 0,52 y 0,49 nm, respectivamente (188). Estas consideraciones ponen de manifiesto que la mayor parte de la superficie de nuestros carbones corresponde a poros de diámetro inferior a 0,50 nm. Por otra parte, puesto que la velocidad de difusión depende de la temperatura (188), es lógico pensar que la difusión de N_2 a 77K hacia el interior de estos poros es bastante más lenta que la de CO_2 a 298K y, consecuentemente, tomando períodos razonables de tiempo, con el proceso de adsorción de N_2 a 77K solo se mide la superficie correspondiente a las macroporos, mesoporos y microporos de dimensiones mayores (185, 189).

La relación S_{CO_2} / S_{N_2} incluida en la Tabla 3.7 suministra información acerca de la fracción de superficie accesible a las moléculas de N_2 en relación con la accesible a las de CO_2 . Los valores tan elevados de esta fracción en algunas de las muestras, como son la A1, K y D5, ponen de manifiesto que en dichas muestras prácticamente toda su superficie está constituida por poros de diámetro inferior a 0,50 nm. Además, estas grandes diferencias entre los valores de S_{N_2} y S_{CO_2} solo se pueden explicar considerando que la difusión activada del N_2 y CO_2 en estos carbones y en sus pirolizados (Tabla 3.8) posiblemente tiene lugar entre los espacios interlaminares pseudografíticos basales de los mismos, de modo que, al no poder acceder la moléculas de N_2 a dichos espacios solo se mida una pequeña parte de la superficie de las muestras.

En estudios recientes se ha comprobado que los valores de la superficie de los carbones obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos-X de ángulo pequeño son prácticamente coincidentes con los determinados a partir del proceso de adsorción de CO_2 a 298K (45-47, 190). Este hecho, junto con todas las consideraciones expuestas, justifica la tendencia actual de considerar estos valores de superficie como los "más representativos" de la superficie real de los carbones. No obstante, se ha observado que en algunos carbones existen poros de dimensiones tan pequeñas que son incluso inaccesibles al átomo de He (56); por tanto, es evidente que los valores de superficie obtenidos con CO_2 , en estos casos, han de ser inferiores a los reales.

De acuerdo con todo lo expuesto, conside-

ramos que el valor de S_{CO_2} es más representativo (157, 189) de la superficie del carbón que el obtenido mediante la adsorción de N_2 (S_{N_2}). Por ello, en lo que sigue, al hablar del valor de la superficie de las muestras de carbón se considerará solo el valor de S_{CO_2} .

Los valores de la Tabla 3.7 y la representación de la Figura 4.2 ponen de manifiesto que la superficie de los carbones guarda cierta relación con el contenido en carbono de los mismos. Así, se puede apreciar que estos valores disminuyen desde $550 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra D5 (antracita), que es la de mayor rango, hasta $97 \text{ m}^2/\text{g}$ en la C4 (lignito), para posteriormente ir aumentando a medida que sigue disminuyendo el contenido en carbono, hasta llegar a valores próximos a $300 \text{ m}^2/\text{g}$. La Figura 4.2, que relaciona S_{CO_2} con el porcentaje de C (SLMM), es similar a la obtenida por Gan y col. (157) para carbones de Estados Unidos; en nuestro caso, la zona de mínimos de la curva no queda tan bien definida por no disponer de muestras que cubran el rango comprendido aproximadamente entre el 60 y el 85% de carbono seco y libre de materia mineral. De acuerdo con los datos de Gan, este mínimo parece corresponder a las muestras cuyo contenido en carbono es próximo al 78%. Estos resultados apoyan la hipótesis de Hirsch (35), que considera que los carbones de rango medio son los menos porosos y, por consiguiente, deben poseer la mínima superficie.

Los valores de densidad de los carbones determinados con mercurio (ρ_{Hg}) y con helio (ρ_{He}) expuestos en la Tabla 3.7 son también similares a los obtenidos para carbones de rango similar de dis-

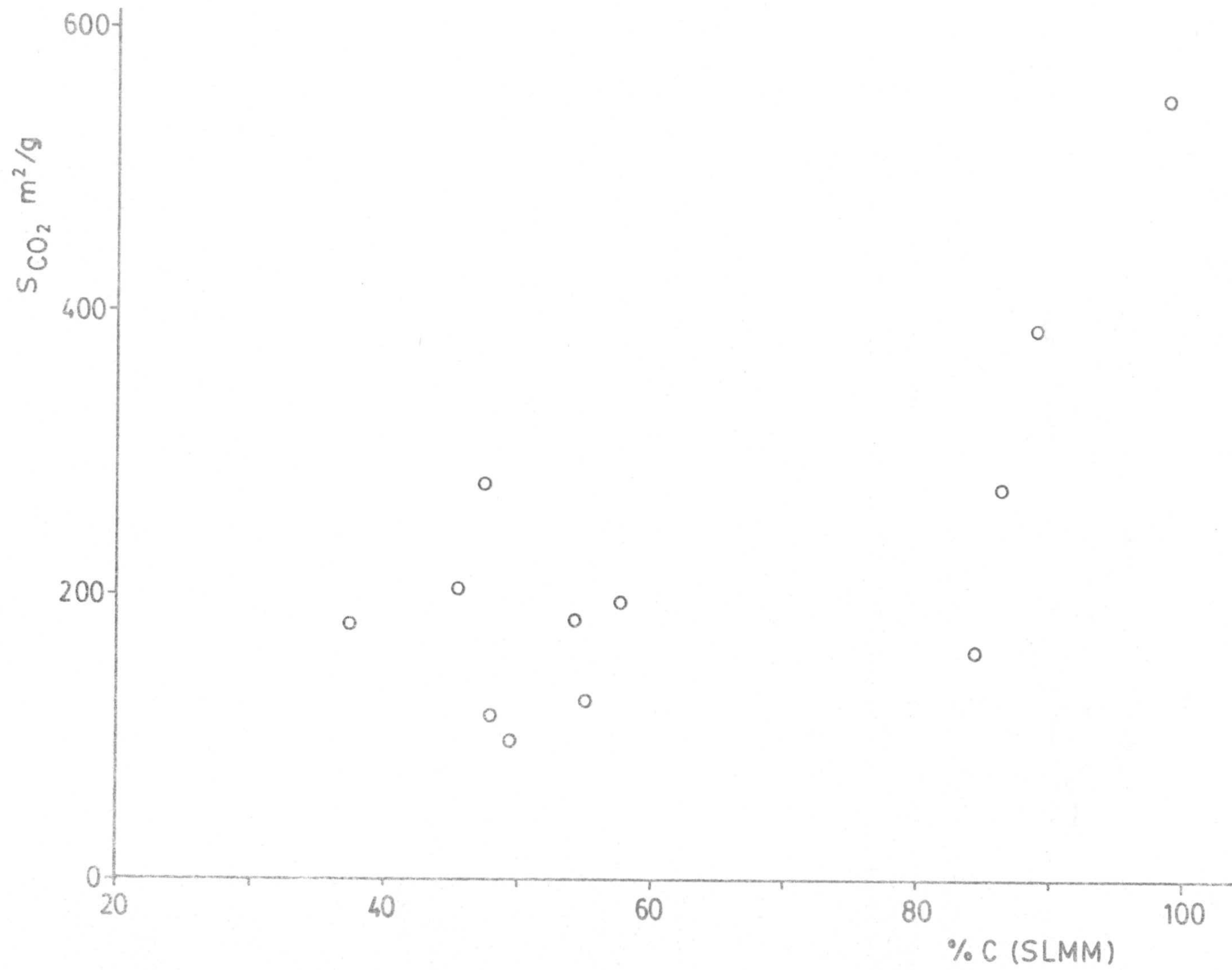


Figura 4.2.- Variación de la superficie equivalente (S_{CO_2}) de las muestras originales, en función del porcentaje de carbono (SLMM).

lintos países (4, 54, 191, 192). La relación existente entre ρ_{Hg} (SLMM) y ρ_{He} (SLMM) con el porcentaje de C (SLMM) se muestra en las Figuras 4.3 y 4.4, respectivamente. Los valores de densidad se han expresado considerando la muestra seca y libre de materia mineral; para ello se ha usado el valor de $2,7 \text{ g/cm}^3$ como densidad media de la materia mineral (4, 67). En estas Figuras se puede apreciar que ambos valores de densidad disminuyen a medida que disminuye el rango del carbón, hasta llegar a muestras cuyo porcentaje de carbono es próximo al 80%; de nuevo, este mínimo no queda bien definido como consecuencia de no disponer de muestras que cubran esta zona (desde el 60% al 85%). A partir de este mínimo, ρ_{Hg} y ρ_{He} aumentan al seguir disminuyendo el porcentaje de C (SLMM).

Por otra parte, los datos expuestos en la Tabla 3.10 proporcionan una valiosa información acerca de la textura porosa de los carbones originales. Estos datos se deben diferenciar en dos grupos; uno de ellos, que incluye los parámetros V_T (volumen total de poros) y $P(\%)$ (porcentaje de porosidad abierta), permite conocer la porosidad global de las muestras; el otro, formado por V_1 , V_2 y V_3 , que nos detalla dicha porosidad. Los valores de V_T oscilan entre $0,060 \text{ cm}^3/\text{g}$ en la muestra C2, hasta $0,222 \text{ cm}^3/\text{g}$ en la muestra K; estos volúmenes de poros suponen una porosidad total del 9,3 y 26,2%, respectivamente. Los valores de porosidad global no parecen guardar una estrecha relación con el rango del carbón (157); sin embargo, se puede apreciar que el volumen total de poros, en general, aumenta al disminuir el rango del carbón, lo que es debido, como se verá más adelante, a la presencia de un mayor volumen de macro-

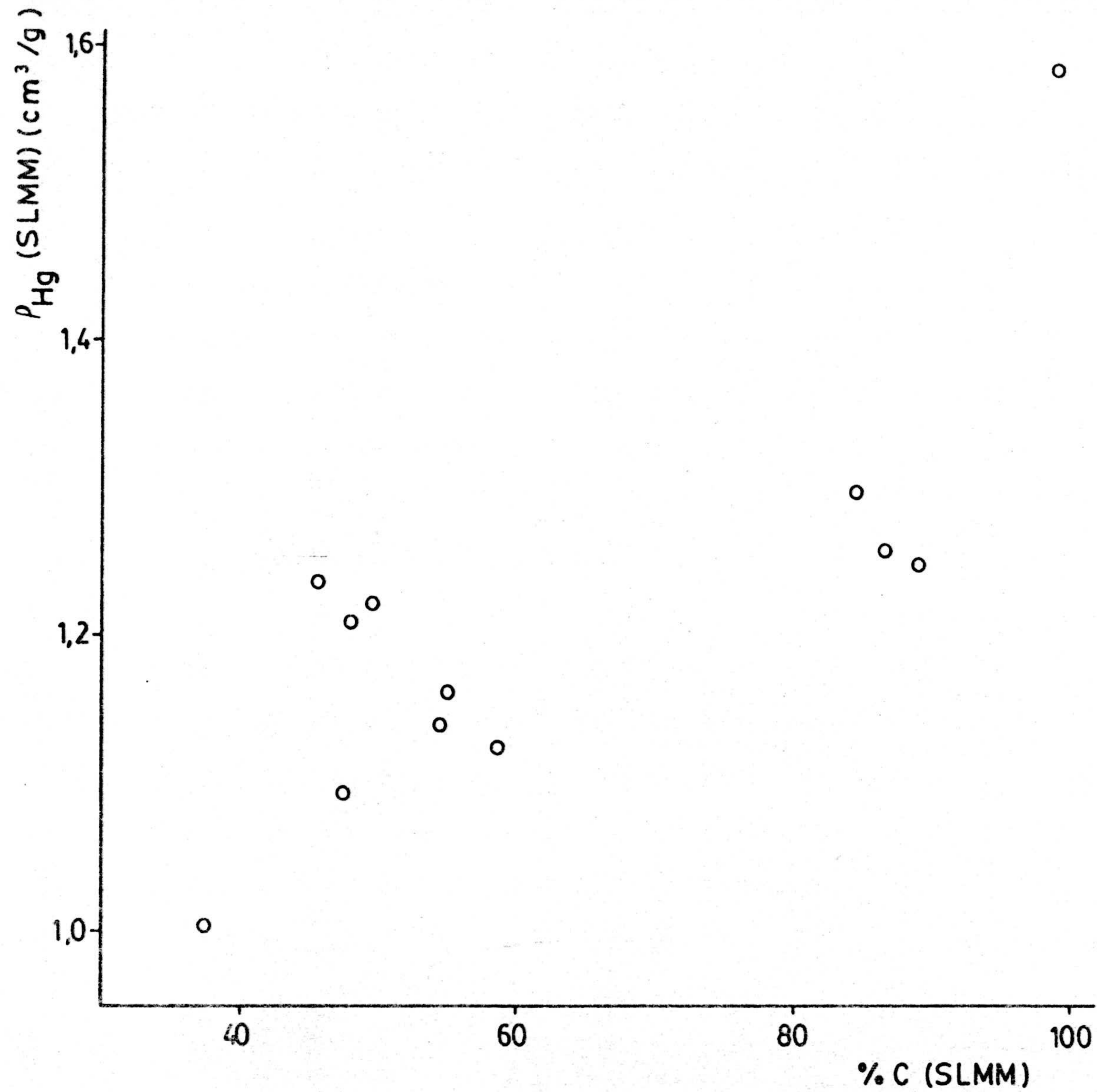


Figura 4.3.- Variación de la densidad con mercurio de las muestras originales, en función del porcentaje de carbono (SLMM).

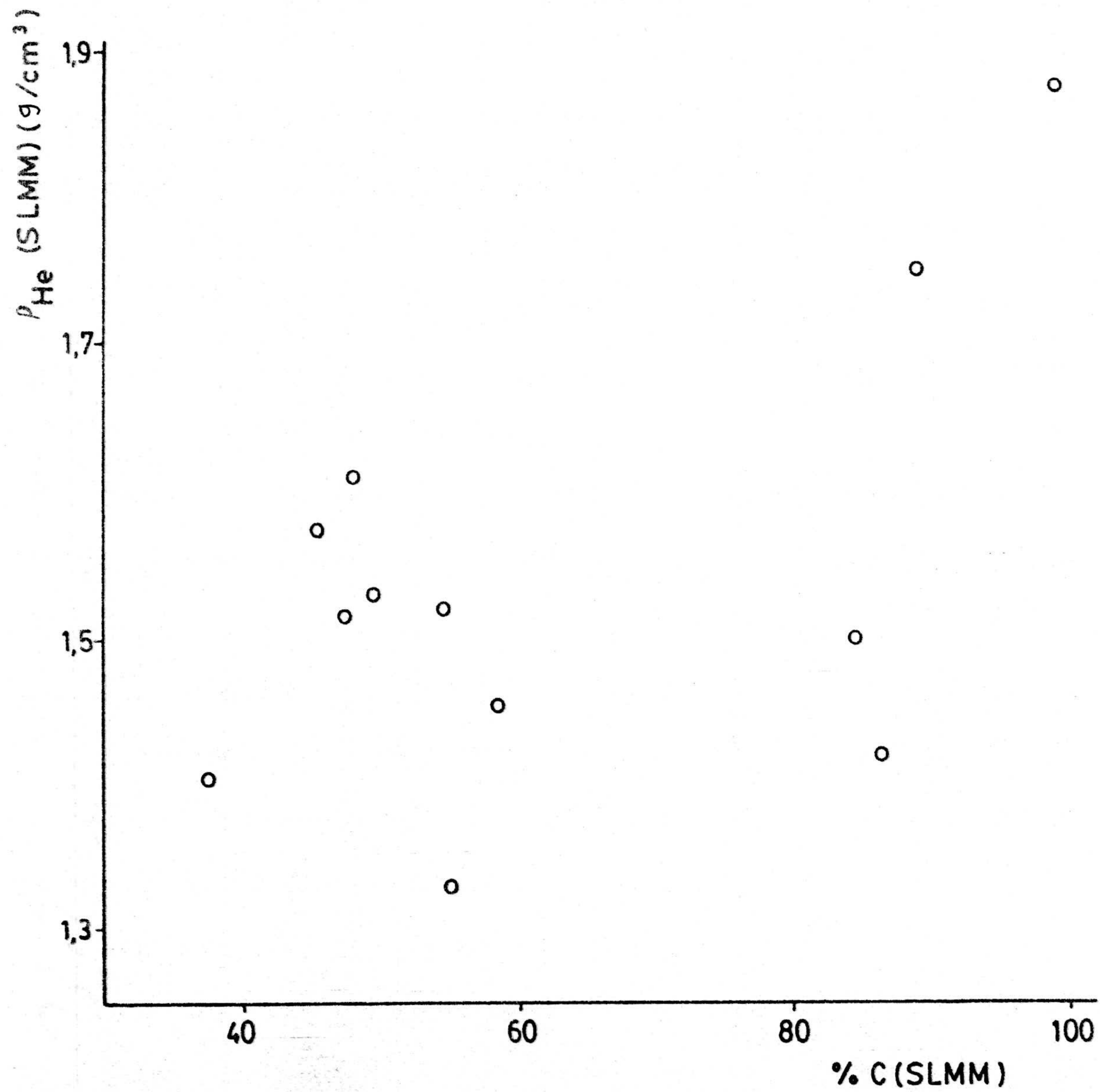


Figura 4.4.- Variación de la densidad con helio de las muestras originales, en función del porcentaje de carbono (SLMM).

poros en las muestras de rango más bajo.

Los valores de los parámetros V_1 , V_2 y V_3 suministran información acerca de la distribución del volumen total de poros de la muestra. Así, al expresar estos valores en (%), queda reflejada la contribución de cada fracción de poros al volumen total. Todos estos datos han sido expuestos en la Tabla 3.10, en la que se puede observar que el porcentaje de V_1 (volumen de poros de diámetro inferior a 7,5 nm) disminuye al disminuir el porcentaje de C de las muestras, pasando desde un 71,6% en la muestra D5 hasta 2,3-2,2% en las muestras H y B. Es decir, la microporosidad relativa de los carbones (en la que se incluyen los mesoporos $\leq 7,5$ nm) aumenta con el rango de los mismos. Este hecho queda reflejado de modo patente en la Figura 4.5, en la que no queda bien definida la zona correspondiente a los carbones de rango intermedio.

El volumen correspondiente a poros de diámetros comprendidos entre 7,5 y 20 nm (V_2) es relativamente pequeño, alcanzándose su valor máximo, en la muestra C16, en la que dicho volumen alcanza el 24,7% del volumen total de poros. Este volumen de poros, aún cuando no sigue una estrecha relación con el rango de las muestras, parece tener sus valores mínimos en las antracitas.

El volumen de macroporos (V_3) aumenta considerablemente al disminuir el rango del carbón, pasando de 0,021 cm³/g (muestra D5) a 0,196 cm³/g (muestra H); estos valores representan el 25,9% de V_T para la muestra D5 y el 89,0% para el correspondiente a

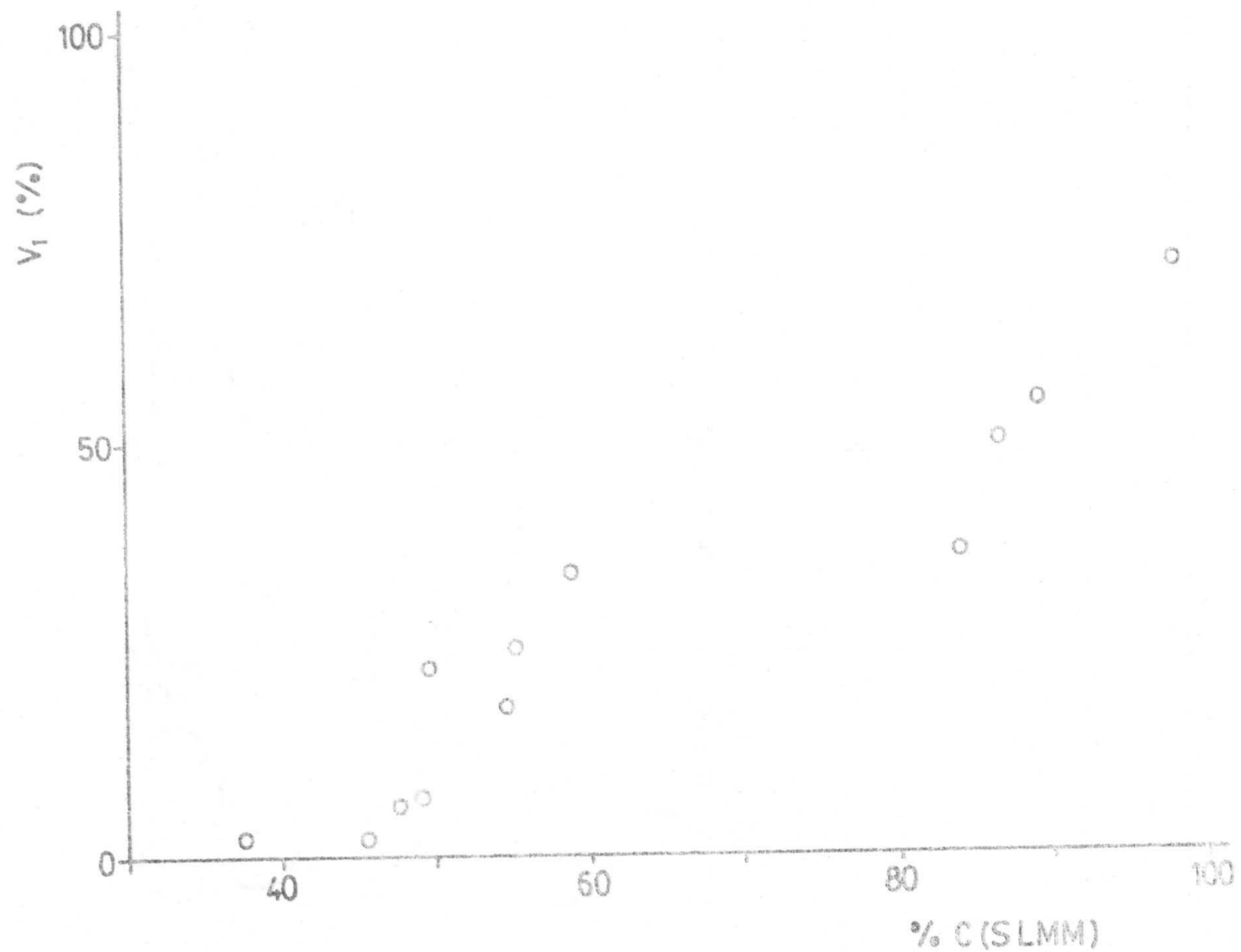


Figura 4.5.- Variación del porcentaje de poros de $\phi < 7,5 \text{ nm}$, V_1 (%), de las muestras originales, en función del porcentaje de carbono (SLMM).

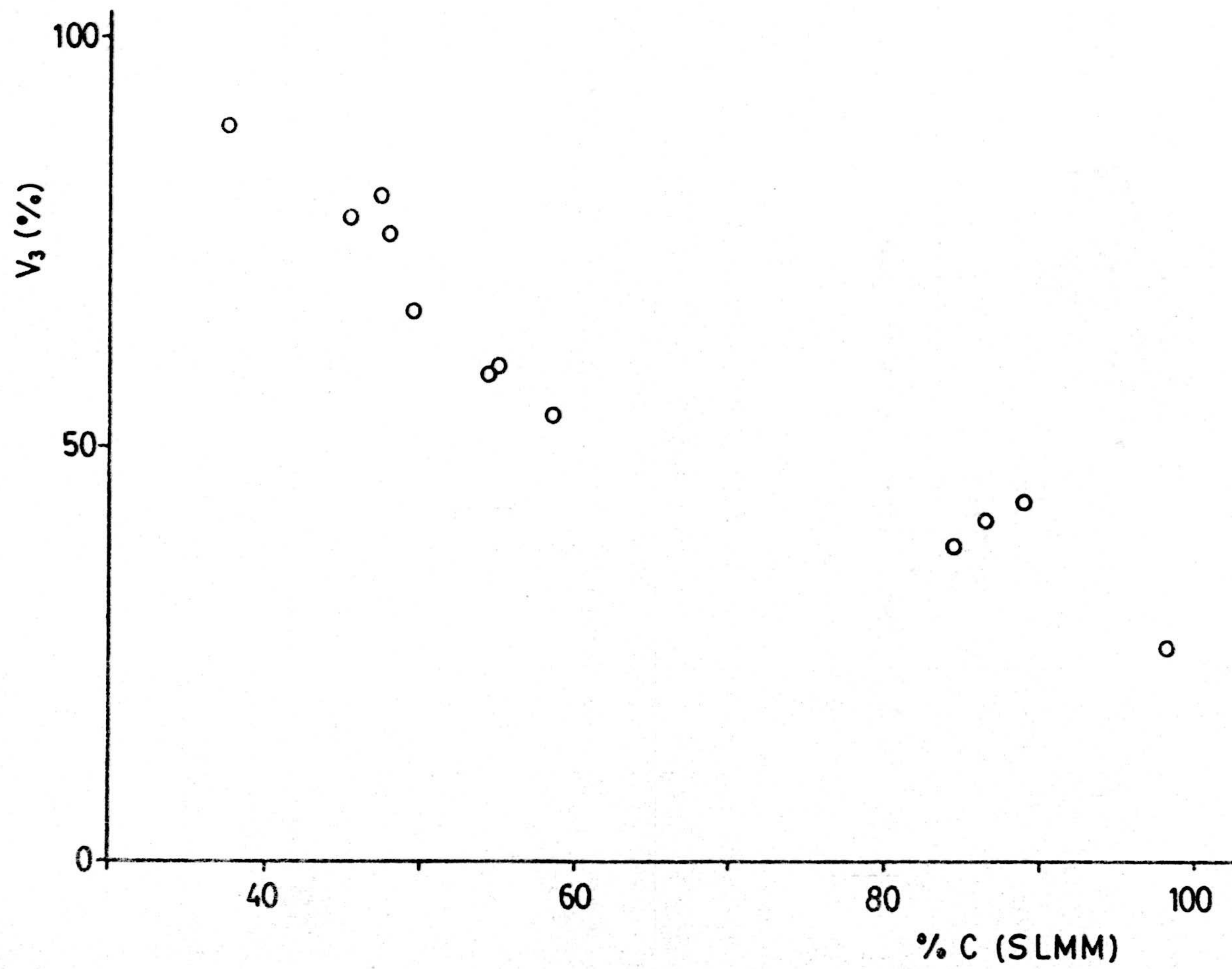


Figura 4.6.- Variación del porcentaje de macroporos, V_3 (%), de las muestras originales en función del porcentaje de carbono (SLMM).

la muestra H. La dependencia entre V_3 (%) y el porcentaje de C (SLMM) de las muestras queda reflejada en la Figura 4.6. De todo lo expuesto se puede concluir diciendo que el volumen de microporos de un carbón aumenta a medida que aumenta el rango del mismo, y en este mismo sentido disminuye el volumen de macroporos.

4.2.2.- Carbones pirolizados.

Aunque los términos de "pirólisis" y "carbonización" se suelen emplear indistintamente, es conveniente señalar que estos términos no son totalmente idénticos (67). La "pirólisis" implica una gran descomposición térmica, acompañada de la carbonización del residuo sólido; la "carbonización" consiste en un progresivo enriquecimiento del sólido en carbono. Por ello, este último término se debe utilizar exclusivamente para hacer referencia a los cambios que experimenta el carbón cuando se calienta a temperaturas superiores a 823K. Pero al tratar térmicamente un carbón en atmósfera inerte, como en nuestro caso, desde la temperatura ambiente hasta 1133K, antes de alcanzar la temperatura de 823K el sólido ha experimentado importantes transformaciones, que hacen que el proceso global sea una pirólisis propiamente dicha.

El proceso de pirólisis de un carbón se puede dividir en tres etapas fundamentales. La primera de ellas, que comienza a temperaturas inferiores a 473K, se caracteriza por la eliminación de agua, óxidos de carbono y sulfuro de hidrógeno procedentes

de diferentes productos y grupos orgánicos. A temperaturas ligeramente superiores a 473K algunos carbonos bencílicos comienzan a isomerizarse para formar derivados metílicos del fenol y pequeñas cantidades de derivados alquílicos del benceno (67, 193). Los detalles de estas transformaciones son poco conocidos, pero se sabe que alteran la estructura original del carbón lo suficiente como para influir en su posterior comportamiento térmico (67). La segunda etapa comienza entre 623-673K y termina a una temperatura próxima a 823K. En esta etapa se elimina el 75% de la materia volátil, que incluye todo el alquitrán y los hidrocarburos más ligeros. La composición de estos productos y del residuo sólido depende de la velocidad de calentamiento y de la presión del gas inerte presente. La tercera etapa se caracteriza por la eliminación gradual de heteroátomos, principalmente hidrógeno y oxígeno, y la obtención de productos tales como: agua, óxidos de carbono, metano y trazas de hidrocarburos (C_2); al mismo tiempo, el carbonizado se va aromatizando progresivamente (67).

A la vista de las transformaciones químicas que experimentan las muestras de carbón durante el proceso de pirólisis es lógico pensar que sus características físicas también sufran profundos cambios; algunas de estas modificaciones vendrán reflejadas en los valores de sus parámetros texturales. Así, al comparar los datos de la Tabla 3.7 (carbones originales) con los de la Tabla 3.8 (carbones pirolizados) se puede apreciar que los valores de la superficie obtenidos con N_2 (S_{N_2}) para las muestras pirolizadas son, excepto en las muestras D5 y D1, bastante más elevados que los correspondientes a las

muestras originales. En algunos casos, la diferencia entre ambos valores se hace superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestras E y B) llegando a alcanzar $286 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra K. Los valores de S_{CO_2} correspondientes a las muestras pirolizadas también es bastante superior al de sus correspondientes originales; la diferencia entre ambas superficies en algunas muestras, como son: C16, A y D, llega a alcanzar valores superiores a $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabla 4.1). Todos estos resultados ponen de manifiesto que, durante el proceso de pirólisis, se incrementa la superficie de las muestras; este fenómeno se produce como una consecuencia de la apertura de porosidad que tiene lugar a medida que se elimina la materia volátil. De tal modo, que el contenido en dicha materia, así como, el modo en que sea eliminada juega un papel muy importante en la extensión del mencionado fenómeno.

La apertura de los poros, así como la creación de otros nuevos durante el proceso de pirólisis, varía de unas muestras a otras; así lo ponen de manifiesto los valores de la razón $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{N}_2}$ que mientras en las muestras D5P, D1P, C16P y DP son superiores a los de sus correspondientes muestras originales, para el resto de las muestras presentan valores muy inferiores a los de sus respectivos originales. Estos resultados indican que en el primer grupo, de muestras la mayoría de los poros creados durante el proceso de pirólisis, por eliminación de volátiles, no son accesibles al N_2 . Por el contrario, una fracción predominante de la porosidad creada en las muestras restantes es accesible a las moléculas de N_2 ; esta fracción es máxima en la muestra K, en la cual, la razón $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{N}_2}$ pasa de 465,0 en la muestra original

TABLA 4.1

DIFERENCIA ENTRE LOS VALORES DE LOS PARAMETROS SUPERFICIALES DE LAS MUESTRAS PIROLIZADAS
Y LAS ORIGINALES

Muestra	ΔS_{CO_2} (m ² /g)	$\Delta \rho_{He}$ (g/cm ³)	ΔV_T (cm ³ /g)	ΔV_1 (cm ³ /g)	ΔV_2 (cm ³ /g)	ΔV_3 (cm ³ /g)	ΔV_1 (%)	ΔV_2 (%)	ΔV_3 (%)	ΔP (%)
D5	16	-0,028	0,039	0,026	0,002	0,011	-1,6	0,8	0,8	5,1
D1	53	-0,061	0,034	0,018	0,001	0,015	-0,4	0,2	0,2	3,4
A1	345	0,375	0,023	0,040	-0,007	-0,010	27,7	-8,7	-19,0	5,5
C16	410	0,358	0,042	0,044	-0,019	0,018	24,1	-24,7	1,6	8,0
A	411	0,540	0,114	0,080	-0,006	0,040	15,8	-8,6	-8,2	17,0
C2	270	0,529	0,108	0,066	-0,003	0,045	23,2	-11,4	-11,8	18,0
D	485	0,373	0,140	0,201	-0,035	-0,026	61,2	-23,6	-37,6	17,8
C4	64	0,318	0,049	0,017	-0,001	0,033	5,5	-5,7	0,2	9,7
E	285	0,587	0,220	0,118	0,005	0,097	30,2	-9,6	-20,6	27,0
K	378	0,592	0,181	0,189	-0,019	0,012	44,2	-10,8	-33,4	20,7
B	348	0,375	0,221	0,161	-0,024	0,084	43,9	-19,2	-24,7	23,7
H	8	0,047	0,051	0,019	-0,006	0,038	6,6	-3,9	-2,7	4,8

a 2,3 en su pirolizada.

Por otro lado, la densidad de las muestras pirolizadas, medida con mercurio (ρ_{Hg}), es muy similar a la de sus correspondientes originales, sin que pueda establecerse ninguna correlación entre las mismas; sin embargo, como se pone de manifiesto en la Tabla 4.1 los valores de las densidades de las muestras pirolizadas determinados con helio (ρ_{He}) son, excepto en D5P y D1P, muy superiores a las de sus correspondientes originales. Estos datos, de nuevo, ponen de manifiesto la apertura de los poros durante el proceso de pirólisis, de modo que cierta proporción de poros, que originalmente estaba cerrada a los átomos de He, se abre a éstos durante el citado proceso. Lógicamente, las muestras D5 y D1, con un bajo contenido en materia volátil (1,7 y 4,7%, respectivamente), apenas modifican su textura porosa con el mencionado proceso. Es sorprendente que la muestra H, con un contenido en volátiles del 49,3%, solo incrementa su densidad en $0,047 \text{ g/cm}^3$. Por el contrario, las demás muestras, que tienen unos contenidos en volátiles comprendidos entre 12,2 y 46,2%, incrementan su densidad con helio en una cuantía que varía entre $0,318 \text{ g/cm}^3$ y $0,592 \text{ g/cm}^3$.

Al comparar los valores de V_T de las muestras pirolizadas (Tabla 3.11) con los correspondientes a las originales (Tabla 3.10) se pone de manifiesto el incremento del volumen total de poros que ha tenido lugar al someter las muestras al proceso de pirólisis. Los valores de este incremento se han incluido en la Tabla 4.1, en la que se puede apreciar que ΔV_T alcanza valores que varían desde 0,034

cm³/g (muestra D1) hasta 0,221 cm³/g (muestra B); expresando estos valores en porcentajes de porosidad corresponden al 3,4% (muestra D1) y al 23,7% (muestra B). Estos datos indican, una vez más, que todos los carbones experimentan cierta apertura de sus poros durante el proceso de pirólisis, así como que esta apertura es mayor en aquellas muestras que presentan mayores contenidos en materia volátil. De nuevo, se puede apreciar que la muestra H es una excepción a este comportamiento, pues ésta experimenta un aumento en su volumen total de poros que corresponde a 0,051 cm³/g, lo que representa un incremento de su porosidad, tan solo del 4,8%. Este comportamiento anómalo de la muestra H sugiere la posibilidad de que el tipo de volátiles de dicha muestra sea de diferente naturaleza que las del resto de los carbones, de tal modo que, mientras en la mayoría de las muestras la eliminación de volátiles de estos compuestos produce un considerable desarrollo de la porosidad, en la muestra H solo se experimenta un ligero incremento de la misma.

Es muy interesante hacer un estudio acerca de la distribución del volumen de poros creados durante el proceso de pirólisis; de este modo, se podrá conocer qué fracción de ΔV_T corresponde a los micro, meso y macroporos. Los resultados de la Tabla 4.1 ponen de manifiesto que la mayor parte de estos nuevos poros corresponde a poros de diámetro inferior a 7,5 nm; así pues, el volumen de estos poros (V_1) - aumenta considerablemente en todas las muestras pirolizadas en relación con sus originales. Este incremento oscila entre 0,017 cm³/g en la muestra C4 hasta 0,201 cm³/g en la D (Tabla 4.1). Por el contrario,

el volumen de poros de diámetros comprendidos entre 7,5 nm y 20 nm (V_2) se hace sensiblemente inferior en las muestras pirolizadas, de tal modo que en algunas muestras, tales como A1P y C16P, DP y HP, este volumen se hace nulo, lo que indica que dichas muestras no contienen poros transicionales. La máxima disminución en este volumen con respecto a su correspondiente original lo experimenta la muestra D, con $-0,035 \text{ cm}^3/\text{g}$. No obstante, las muestras D5 y D1 experimentan un ligero incremento en V_2 , evaluado en 0,002 y $0,001 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. El volumen de macroporos (V_3) de las muestras pirolizadas es superior, en general, al de sus originales; este incremento (ΔV_3) varía desde $0,011 \text{ cm}^3/\text{g}$ en la muestra D5, hasta $0,097 \text{ cm}^3/\text{g}$ en la E. Sin embargo, en dos de las muestras (A1 y D), ΔV_3 es negativo, lo que implica una reducción de su macroporosidad con el proceso de pirólisis.

Con la eliminación de los volátiles de las muestras no solo se afectan los valores absolutos de los parámetros V_1 , V_2 y V_3 sino también la proporción de estos volúmenes en el volumen total de poros; así queda patente en la Tabla 4.1, en la que se observa que el porcentaje de V_1 aumenta, en general, obteniéndose valores de $\Delta V_1(\%)$ que oscilan desde el 5,5% en la muestra C4, hasta el 61,2% en la D. Hay que destacar que en las muestras D5 y D1, con un bajo contenido en materia volátil, el proceso de pirólisis conduce a una ligera disminución en el porcentaje de V_1 , hecho que queda reflejado en el signo negativo de $\Delta V_1(\%)$. Por el contrario, estas dos muestras presentan valores positivos de $\Delta V_2(\%)$ y de $\Delta V_3(\%)$, que implican un incremento en la proporción de V_2 y

y V_3 debido a la pirólisis de las mismas. Este no es un comportamiento general en el resto de las muestras, las cuales, excepto C16 y C4, presentan valores negativos tanto de ΔV_2 (%) como de ΔV_3 (%) (Tabla 4.1.).

Teniendo en cuenta todos los resultados y consideraciones anteriormente expuestas, se puede resumir diciendo que el proceso de pirólisis produce un incremento en la superficie, accesible al CO_2 , de las muestras de carbón como consecuencia de la apertura que experimenta su porosidad al eliminar la materia volátil. Esta porosidad adicional, que está formada fundamentalmente por microporos (en los que se incluyen los mesoporos de diámetros $\leq 7,5$ nm), está directamente relacionada con el contenido en materia volátil de los carbones.

4.2.3.- Carbones desmineralizados-pirolizados.

Una tercera serie de muestras la constituyen aquellos carbones que fueron sometidos a un proceso de desmineralización, ya citado, y posteriormente pirolizados en las mismas condiciones experimentales que los carbones anteriormente descritos. Al comparar los valores de reactividad de las muestras pirolizadas con los de las desmineralizadas-pirolizadas se va a obtener una valiosa información acerca de la influencia de la materia inorgánica en los diferentes procesos de gasificación.

Las características superficiales de esta nueva serie de muestras se han expuesto en las Tablas

3.9 y 3.12. En ellas se puede observar que los valores de la superficie (S_{CO_2}) oscilan entre $424 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra D5DP) hasta $1007 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra C16DP); estos valores tan elevados ponen de manifiesto que nos encontramos en presencia de muestras con una gran microporosidad. Los valores de las densidades medidas con Hg (ρ_{Hg}) varían entre $1,046 \text{ g/cm}^3$ (muestra KDP) y $1,551 \text{ g/cm}^3$ (muestra D5DP) y los determinados con He (ρ_{He}), entre $1,896 \text{ g/cm}^3$ (muestra ADP) y $2,230 \text{ g/cm}^3$ (muestra BDP). El volumen total de poros toma valores que van desde $0,134 \text{ g/cm}^3$ (muestra D5DP) hasta $0,464 \text{ cm}^3/\text{g}$ (muestra KDP), lo que representa un 20,8% y 48,5% de porosidad, respectivamente.

Es muy interesante comparar los valores de los parámetros texturales de las muestras desmineralizadas-pirolizadas con los correspondientes a las pirolizadas, pues de esta comparación se podrá conocer el efecto de la desmineralización en las características superficiales de los carbones pirolizados. En la Tabla 4.2 se exponen las diferencias entre los valores de dichos parámetros de ambas series de muestras, pudiéndose apreciar que, excepto en las muestras D5 y D en las que el proceso de desmineralización ha producido una disminución de $142 \text{ m}^2/\text{g}$ y $49 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente en la superficie de las correspondientes pirolizadas, los valores de la superficie de las muestras desmineralizadas son más elevados que los de las muestras sin desmineralizar; las diferencias entre ambas superficies alcanzan valores que van desde $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra B) hasta $483 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra H). Estos resultados indican que, excepto en las muestras D5 y D1, la materia inorgánica que acompaña a los carbones inhibe la apertura de una

TABLA 4.2

DIFERENCIA ENTRE LOS VALORES DE LOS PARAMETROS SUPERFICIALES DE LAS MUESTRAS
DESMINERALIZADAS-PIROLIZADAS Y LAS PIROLIZADAS

Muestra	ΔS_{CO_2} (m ² /g)	$\Delta \rho_{Hg}$ (g/cm ³)	$\Delta \rho_{He}$ (g/cm ³)	ΔV_T (cm ³ /g)	ΔV_1 (cm ³ /g)	ΔV_2 (cm ³ /g)	ΔV_3 (cm ³ /g)	ΔV_1 (%)	ΔV_2 (%)	ΔV_3 (%)	ΔP (%)
D5	-142	-0,024	0,010	0,014	0,027	0,000	-0,013	12,8	-0,3	-12,5	1,9
D1	82	-0,198	-0,178	0,042	0,055	0,004	-0,017	17,5	1,7	-19,2	3,7
A1	74	-0,012	0,110	0,035	0,034	0,004	-0,003	4,9	2,9	-7,8	5,3
C16	436	-0,146	-0,058	0,048	0,047	0,002	-0,001	10,8	1,2	-12,0	5,2
A	62	-0,063	-0,154	-0,002	0,014	-0,002	-0,014	5,8	-0,8	-5,0	-1,9
C2	283	-0,284	-0,343	0,050	0,050	-0,002	0,002	11,9	-1,8	-10,1	2,0
D	-49	-0,032	-0,065	0,004	-0,102	0,006	0,100	-36,0	2,1	33,9	-0,4
C4	411	-0,703	-0,257	0,260	0,061	0,015	0,182	-3,0	0,8	2,2	23,2
E	118	-0,109	-0,333	0,004	-0,043	-0,017	0,064	-12,8	-5,0	17,8	-3,2
K	260	-0,118	-0,160	0,061	0,041	-0,002	0,017	2,3	0,1	-2,4	1,6
B	40	-0,035	-0,186	0,067	0,043	0,006	0,018	2,8	1,4	-4,2	6,5
H	483	-0,054	0,424	0,173	0,156	-0,009	0,026	31,6	-3,9	-27,7	17,1

determinada fracción de poros durante el proceso de eliminación de volátiles. También puede ocurrir que dicha materia inorgánica obstruya parte de la porosidad abierta al eliminar la materia volátil. De cualquier modo, al eliminar parte de estos compuestos inorgánicos la superficie correspondiente a la mencionada fracción de poros se hace accesible al CO_2 y, por tanto, el valor de S_{CO_2} es superior al de la muestra sin desmineralizar.

Los valores de las densidades determinadas tanto con Hg como con He en las muestras desmineralizadas-pirolizadas son, en general, inferiores a los correspondientes a las muestras pirolizadas; esta aparente contradicción entre las diferencias en los valores de superficie y las diferencias en los valores de densidad no es tal, ya que los valores negativos de $\Delta\rho_{\text{Hg}}$ y $\Delta\rho_{\text{He}}$ (Tabla 4.2) no pueden ser interpretados en base a la mayor o menor apertura de los poros de una serie de muestras con relación a la otra, sino como un efecto de la mayor cantidad de materia mineral que acompaña a las muestras sin desmineralizar. De modo que, la materia mineral, con una densidad media de $2,7 \text{ g/cm}^3$ (67), hace que las muestras no desmineralizadas presenten valores de densidad más elevados que las muestras desmineralizadas, y posiblemente, este efecto influye en los valores de densidad de las muestras más que la apertura de porosidad que, como ponen de manifiesto los valores de ΔS_{CO_2} y ΔV_{T} (Tabla 4.2), ha tenido lugar en las muestras desmineralizadas.

La apertura de poros de esta serie de muestras, comparada con la de los pirolizados y referida

al incremento en el volumen total de poros (ΔV_T), oscila entre $0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$ (muestras D y E) y $0,260 \text{ cm}^3/\text{g}$ (muestra C4). Cabe destacar el signo negativo del ΔV_T de la muestra A, pues, aunque el valor numérico es muy bajo ($-0,002$) éste indica un volumen de poros ligeramente superior en la muestra AP que en la ADP; este hecho estaría en aparente contradicción con los valores de la superficie de estas muestras, pues como se observa en la Tabla 4.2, la segunda muestra presenta una superficie $62 \text{ m}^2/\text{g}$ superior a la primera. Sin embargo, ambos fenómenos pueden ser compatibles sí, como ocurre en la muestra A, el V_1 de ADP es superior al de AP; luego este valor de ΔV_1 explicaría las diferencias encontradas en los valores de la superficie.

Los valores de V_1 , V_2 y V_3 de las muestras desmineralizadas son, en general, superiores a los de las muestras sin desmineralizar; las diferencias, ΔV_1 , ΔV_2 y ΔV_3 , han sido incluidas en la Tabla 4.2. Esta apertura de poros que, según indican los valores de los diversos parámetros texturales ha tenido lugar con el proceso de desmineralización, queda plasmada en los valores del incremento de porosidad abierta $\Delta P(\%)$, que, como se aprecia en la Tabla 4.2, en algunas muestras (C4 y H) supone un incremento de alrededor del 20%. Las diferencias en el contenido de materia mineral entre las dos series de muestras hacen que los valores de $\Delta P(\%)$ sean inferiores al incremento real en la porosidad abierta que ha experimentado la segunda serie de muestras, en relación con la primera.

4.3.- REACTIVIDAD DE LAS MUESTRAS DE CARBON

Se han estudiado los procesos de gasificación de las muestras de carbón, en aire seco y dióxido de carbono. Este estudio nos ha proporcionado una gran información acerca de la obtención de CO_2 y CO a partir de dichos carbones. A continuación se analizan los resultados obtenidos en ambos procesos.

4.3.1.- Reactividad en aire seco.

Siguiendo el método descrito en los apartados 2.7 y 3.3, se han obtenido los valores de los porcentajes de quemado en aire seco de los carbones pirolizados y de los desmineralizados-pirolizados, en función del tiempo de reacción. Los resultados, referidos al carbón seco y libre de cenizas (SLC), se exponen en las Figuras A-1 a A-21. En cada una de ellas se han incluido los resultados correspondientes a una determinada muestra de carbón y a las cinco temperaturas de reacción elegidas: 733, 743, 753, 763 y 773K. Estas representaciones, que son típicas del proceso de gasificación de carbones pirolizados (57, 78, 80-83), constan esencialmente de tres partes (78). La primera parte se denomina período de inducción; en ésta, la velocidad de reacción se incrementa lentamente con el tiempo de reacción. Después se alcanza la zona de máxima pendiente y, posteriormente, se llega a la zona de decrecimiento de la pendiente, a medida que el porcentaje de quemado se aproxima al 100%. Como es conocido (37), los carbones pirolizados tienen cierta porosidad cerrada,

es decir, inaccesible incluso al He. Cuando estas muestras se ponen en contacto con agentes gasificantes y en unas condiciones adecuadas para que la reacción tenga lugar, la porosidad de las muestras comienza a modificarse en el sentido de aumentar su porosidad abierta. A ello contribuyen dos fenómenos: el aumento de las dimensiones de los poros ya presentes en el carbón y la apertura de la porosidad que inicialmente se encontraba cerrada. Como el número total de poros se incrementa, así como el radio medio de los mismos, el volumen de poros y su superficie aumentará con el porcentaje de quemado del carbón; evidentemente, este hecho hace que la pendiente de la curva, dw/dt , experimente un determinado incremento. A medida que la gasificación continúa, las paredes existentes entre poros van desapareciendo y el número total de poros comienza a decrecer; este efecto conduce a una disminución progresiva de la pendiente correspondiente a la pérdida de peso en función del tiempo, a medida que el porcentaje de quemado se aproxima al 100%.

En un elevado número de las representaciones del Apéndice citadas se pueden observar las tres zonas de las curvas perfectamente definidas; sin embargo, en algunas de ellas solo se ha estudiado la primera zona y la fase inicial de la segunda. Este último grupo lo forman aquellos carbones cuya reactividad en aire es relativamente baja; por ello, solo se han obtenido los datos experimentales correspondientes al tiempo necesario para calcular la pérdida de peso máxima en función del tiempo, $(dw/dt)_{max}$. Ya que este valor se obtiene en la segunda zona de la curva, en estos últimos casos no se ha determinado la tercera zona.

En las Figuras citadas (A-1-A-21) se puede apreciar que, para un tiempo de reacción determinado, el porcentaje de quemado de todas las muestras de carbón aumenta con la temperatura de reacción; sin embargo, este aumento depende de la muestra. Así, por ejemplo, si se considera un tiempo de reacción de 30 min, y las dos temperaturas extremas, se observa que, mientras que en la muestra DP este incremento es solo del 15%, en la C4P es del 60%. Por otro lado, en general, la influencia de la temperatura de reacción sobre el porcentaje de quemado es mayor en las muestras desmineralizadas que en las no desmineralizadas. A título de ejemplo, se puede destacar que el incremento de quemado de la muestra DP, a los 30 minutos, es del 15%, mientras el de la muestra desmineralizada (DDP) es del 35%.

Todas las curvas citadas ponen de manifiesto que el comportamiento de los carbones en el proceso de gasificación con aire es muy variado, dependiendo de las características de cada muestra. Este hecho queda patente en las Figuras 4.7 y 4.8, en las que se han representado las curvas de quemado de las doce muestras de carbón no desmineralizadas a 733K (Figura 4.7) y 773K (Figura 4.8). En la primera de estas Figuras queda reflejado que, a los 5 minutos de reacción, la muestra HP ha experimentado una pérdida de peso superior al 80%, mientras que el resto de las muestras no han alcanzado valores superiores al 30%. Cuando se llevan transcurridos 10 minutos, las muestras KP y EP han sufrido alrededor del 60% de pérdida de peso; sin embargo, las restantes muestras no superan el 40%. A los 20 minutos, las muestras DP y BP han superado el 50% de pérdida y las demás no llegan

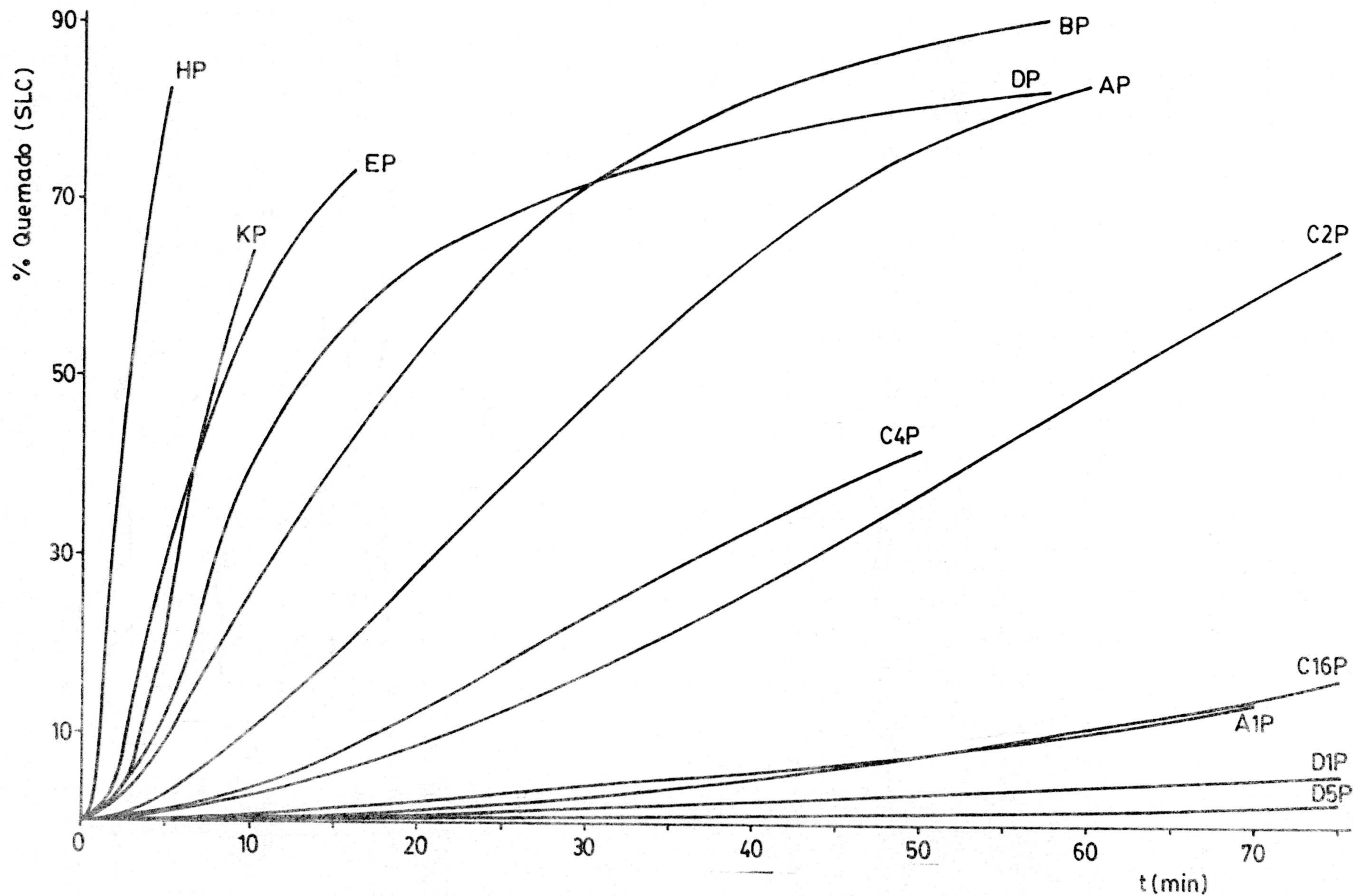


Figura 4.7.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a 733K.

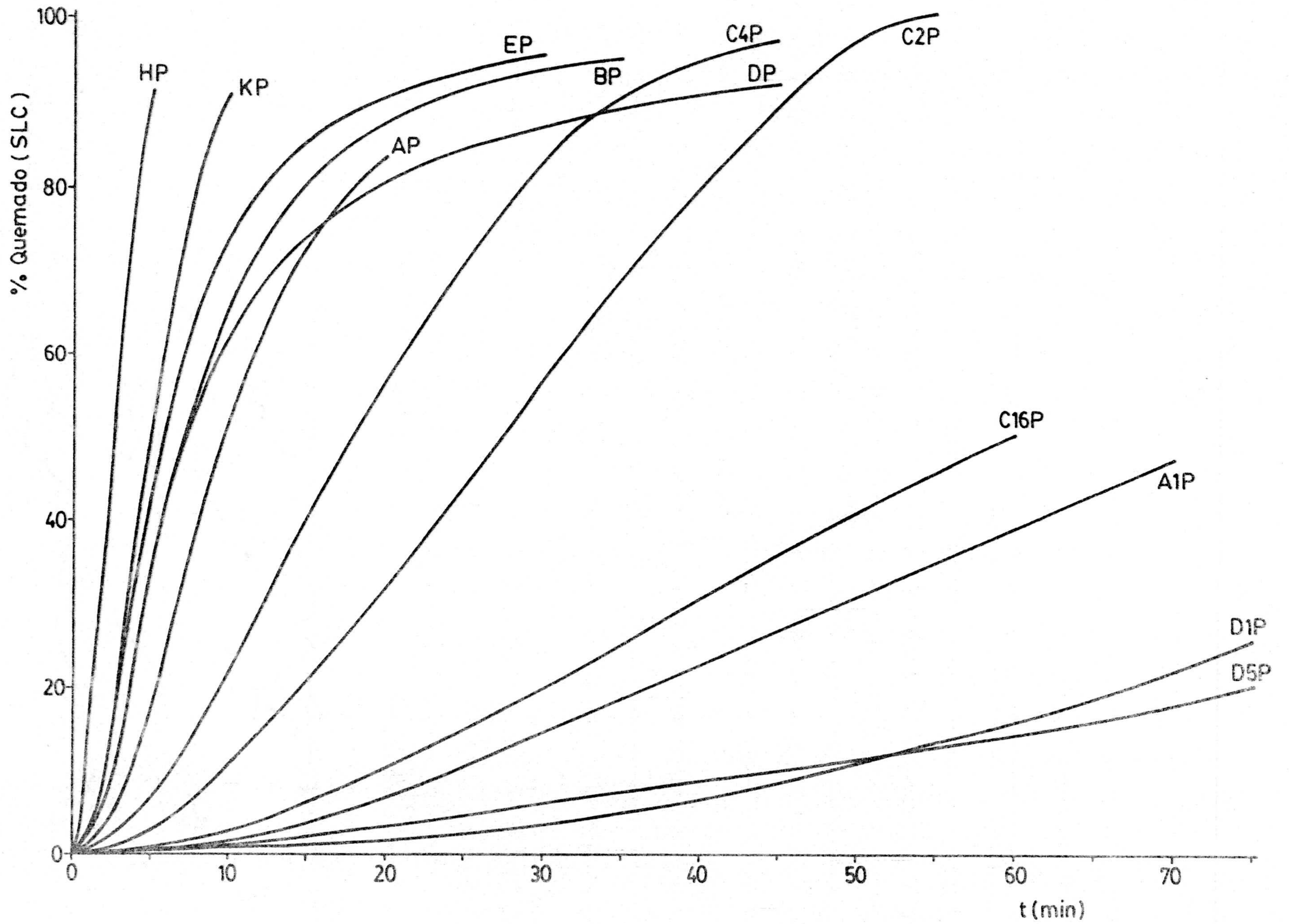


Figura 4.8.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a 773K.

al 30%. A medida que transcurre el tiempo, las muestras continúan reaccionando con el aire, y, por tanto, experimentando un aumento de pérdida de peso; no obstante, la velocidad de reacción de algunas muestras es tan lenta que, cuando se llevan transcurridos más de 200 minutos, aun no se ha alcanzado el 15% de quemado (Figura A-1). La lentitud en la gasificación de estas muestras en aire se acentúa con el proceso de desmineralización.

Comparando las representaciones gráficas de la Figura 4.7 con las de la 4.8 se obtiene una idea general de la influencia de la temperatura sobre el proceso de gasificación de cada una de las muestras de carbón; así, hay que destacar que esta influencia depende de la muestra en cuestión, pues aunque todas experimentan un incremento en su porcentaje de quemado al aumentar la temperatura de reacción, este incremento varía de una muestra a otra. El diferente comportamiento de estas muestras de carbón en su gasificación con aire se debe explicar, como se comentará posteriormente, en base a la distinta composición química y textural de las mismas.

Un parámetro de gran utilidad para expresar los resultados experimentales de estas reacciones es $\tau_{0,5}$, que es el tiempo necesario para que el peso del carbón original quede reducido a la mitad, es decir, el tiempo que corresponde a una fracción de quemado de 0,5 (78). Siguiendo el método propuesto por Walker y col. (78), se ha intentado normalizar las curvas correspondientes a % quemado = $f(t)$, al representarlal de la forma:

$$\text{fracción de quemado (F.Q.)} = f \left(\frac{t}{\tau_{0,5}} \right)$$

Los resultados obtenidos para los datos correspondientes a las muestras no desmineralizadas y a la temperatura de 733K se exponen en la Figura 4.9, en la que se han incluido los valores de $\tau_{0,5}$ correspondientes a cada muestra. Como se puede apreciar, los datos experimentales se ajustan bastante bien a una única curva hasta una fracción de quemado (F.Q.) próxima a 0,55; sin embargo, para fracciones superiores a la citada se pueden diferenciar hasta cuatro curvas. Este hecho indica que, si bien hasta el 55% de quemado, las curvas de pérdida de peso referidas a $t/\tau_{0,5}$ son análogas, a partir de este valor comienzan a diferenciarse. Asimismo, cuando se intenta normalizar los datos correspondientes a la temperatura de 773K (Figura 4.10) se obtienen resultados similares a los anteriores, aunque la curva correspondiente a fracciones de quemado inferiores a 0,55 está mejor definida que en el caso anterior, y la dispersión de las curvas observada para valores elevados de F.Q. es inferior a la observada en la Figura 4.9; de forma que, si se considera una F.Q. de 0,8, la diferencia entre las dos curvas extremas a 733K es de 2,3 unidades de $t/\tau_{0,5}$, mientras que a 773K esta diferencia es de una unidad de $t/\tau_{0,5}$. En el caso de las muestras de carbón desmineralizadas a la temperatura de 773K (Figura 4.11), la curva inicial está definida perfectamente, y la desviación o dispersión de los datos a F.Q. elevados es inferior a la observada en los casos anteriores.

A la vista de los resultados expuesto nos ha parecido interesante normalizar los datos corres-

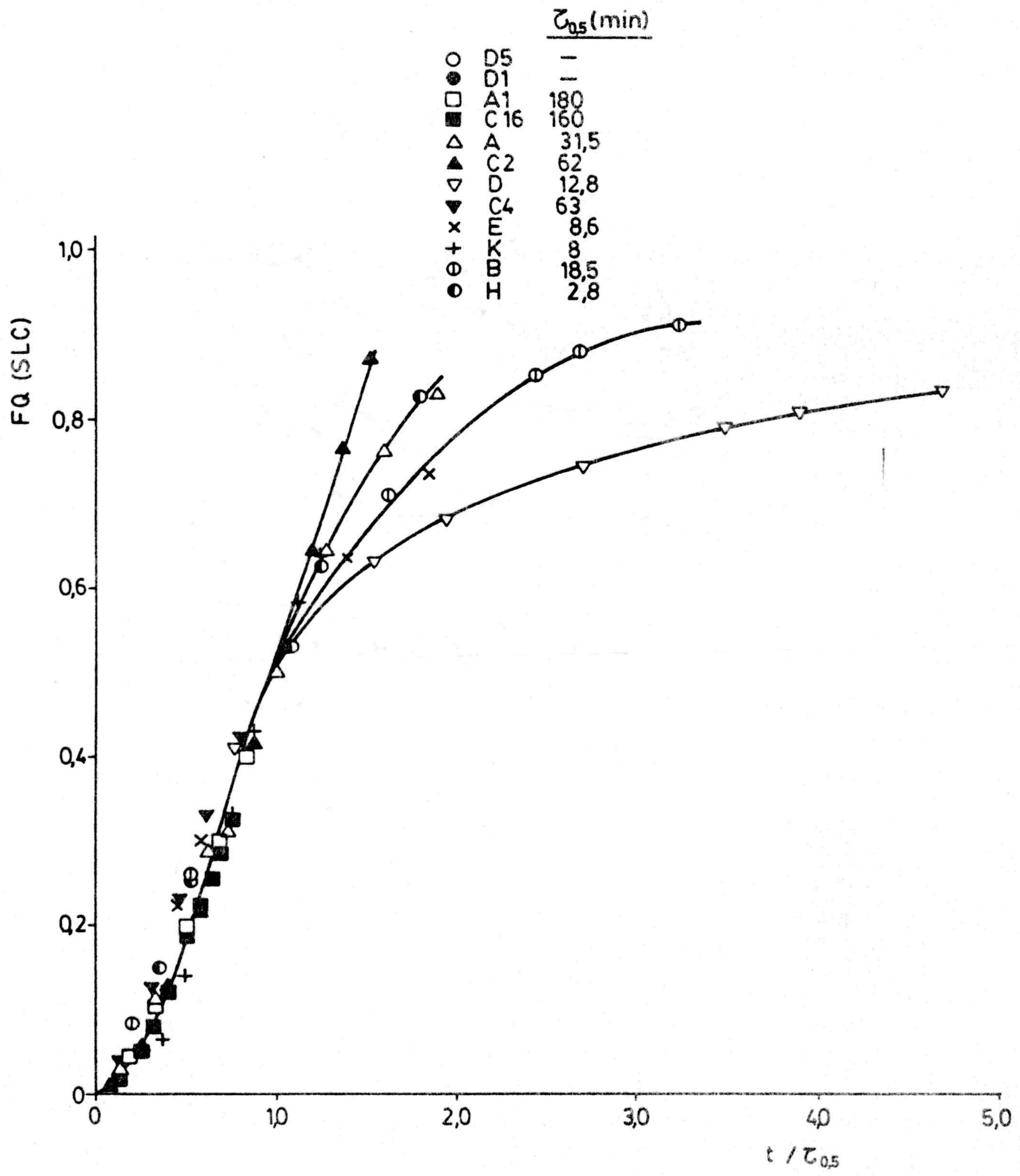


Figura 4.9.- Curva de normalización de las muestras de carbón pirolizadas en su reacción con aire a 733K.

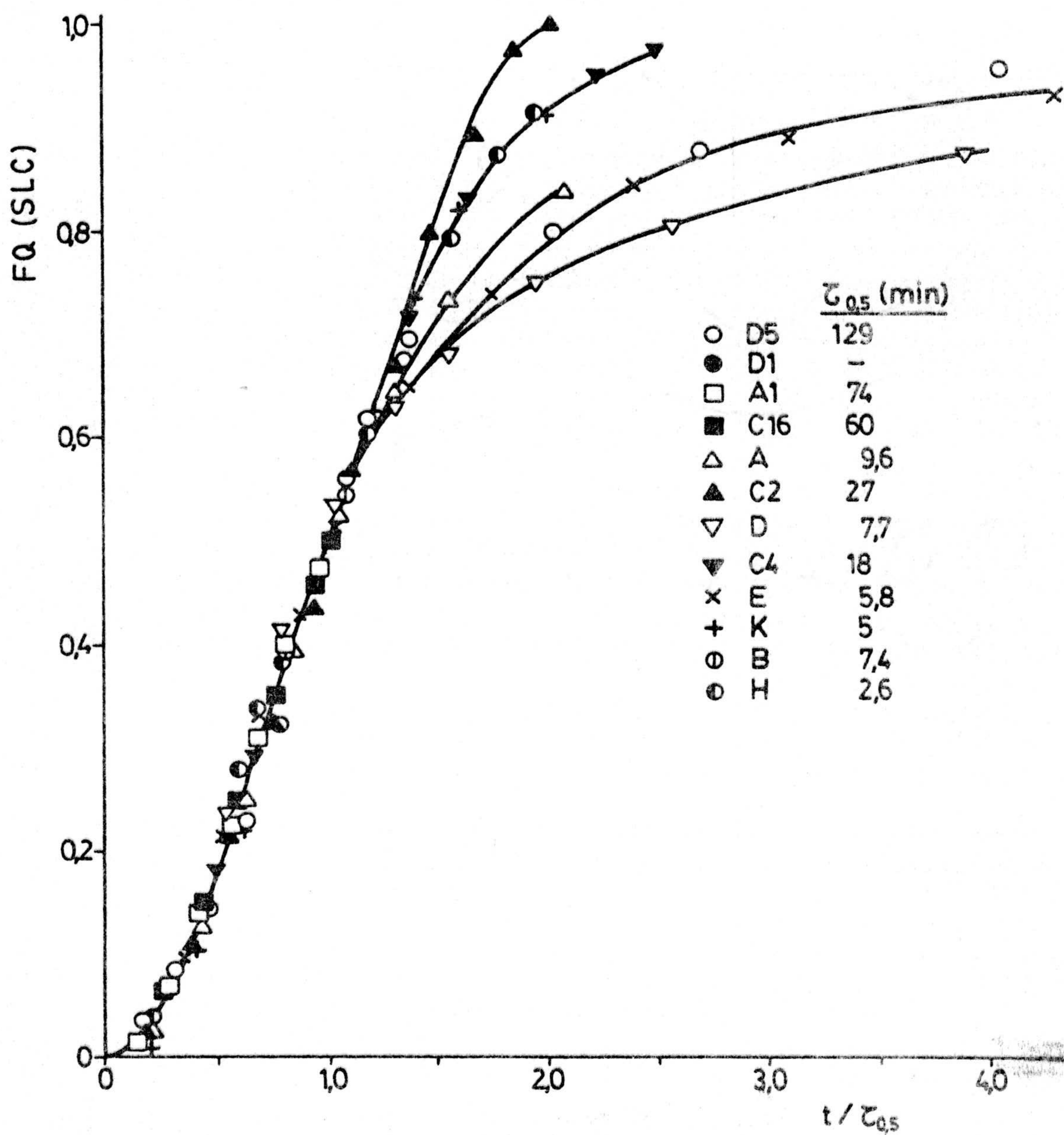


Figura 4.10.- Curva de normalización de las muestras de carbón pirolizadas en su reacción con aire a 773K.

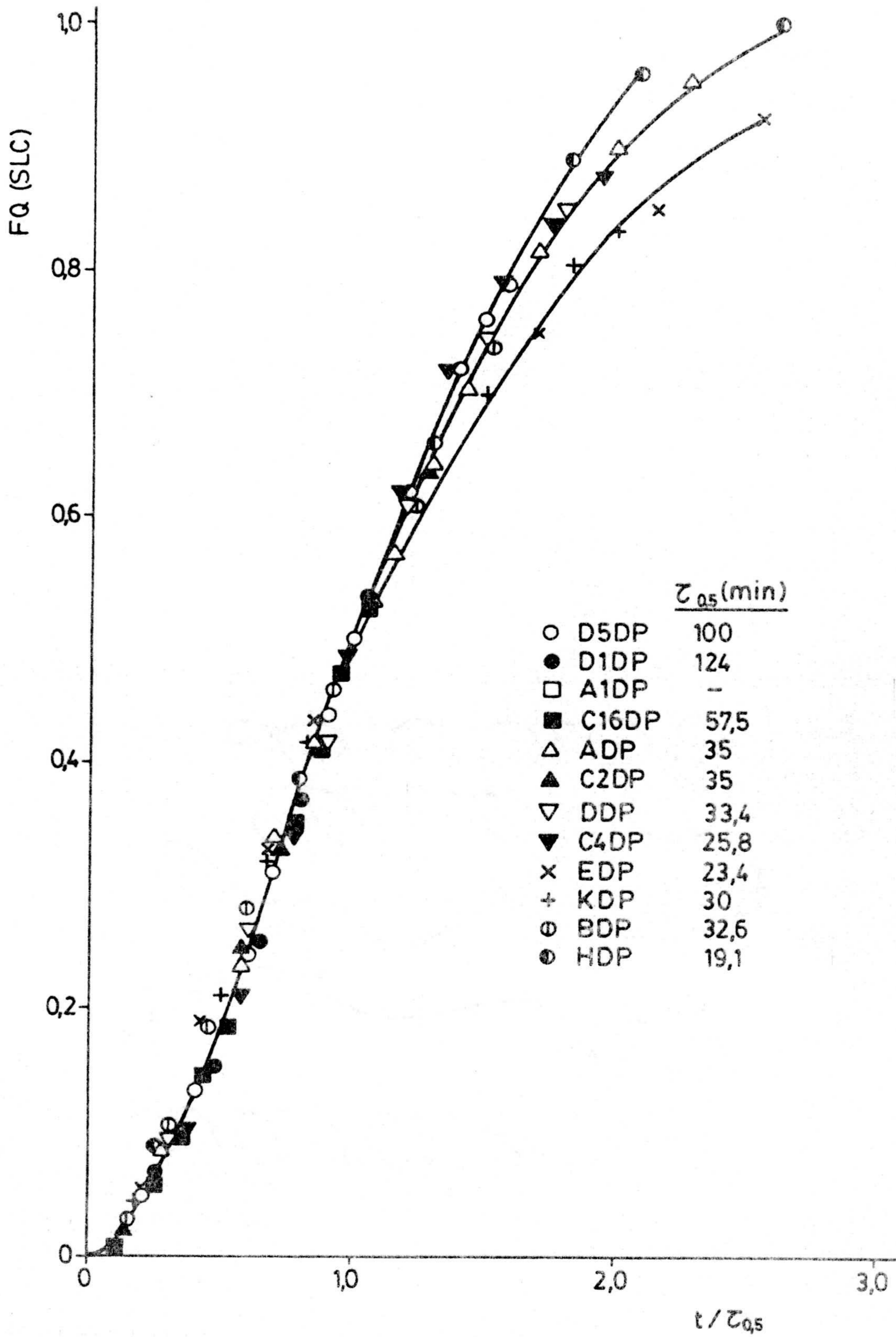


Figura 4.11.- Curva de normalización de las muestras de carbón desmineralizadas-pirolizadas en su reacción con aire a 773K.

pendientes a cada una de las muestras obtenidos a las diferentes temperaturas de reacción. A título de ejemplo, en las Figuras 4.12 y 4.13 se representan los dos casos extremos; en la primera Figura, que corresponde al carbón C2P, los datos experimentales se ajustan a una sola curva que queda perfectamente definida a lo largo de todo el rango de F.Q. (fracción de quemado). En la segunda, (Figura 4.13), que corresponde a la muestra DP, a diferencia de la anterior, los datos se dispersan a partir de valores de F.Q. superiores a 0,55. Las demás muestras presentan situaciones intermedias entre estos dos casos límites. Todos los resultados expuestos ponen de manifiesto, una vez más, la diversidad en el comportamiento de los distintos carbones en su reacción con aire seco.

Con objeto de complementar el estudio de la normalización de las curvas de porcentaje de quemado, se han obtenido los parámetros de la ecuación que define cada una de las curvas de fracción de quemado, siguiendo los criterios establecidos por Walker y col. (78), encontrándose que, en todos los casos, dicha ecuación es de la forma:

$$F.Q. = A \frac{t}{\tau_{0,5}} + B \left(\frac{t}{\tau_{0,5}} \right)^2 + C \left(\frac{t}{\tau_{0,5}} \right)^3$$

Los parámetros A, B y C de cada curva se han incluido en la Tabla 4.3. En ésta se recogen, además, los coeficientes de correlación (r^2) y los errores standards estimados. Los valores de r^2 , próximos a la unidad, indican la buena correlación entre la ecuación y los datos experimentales.

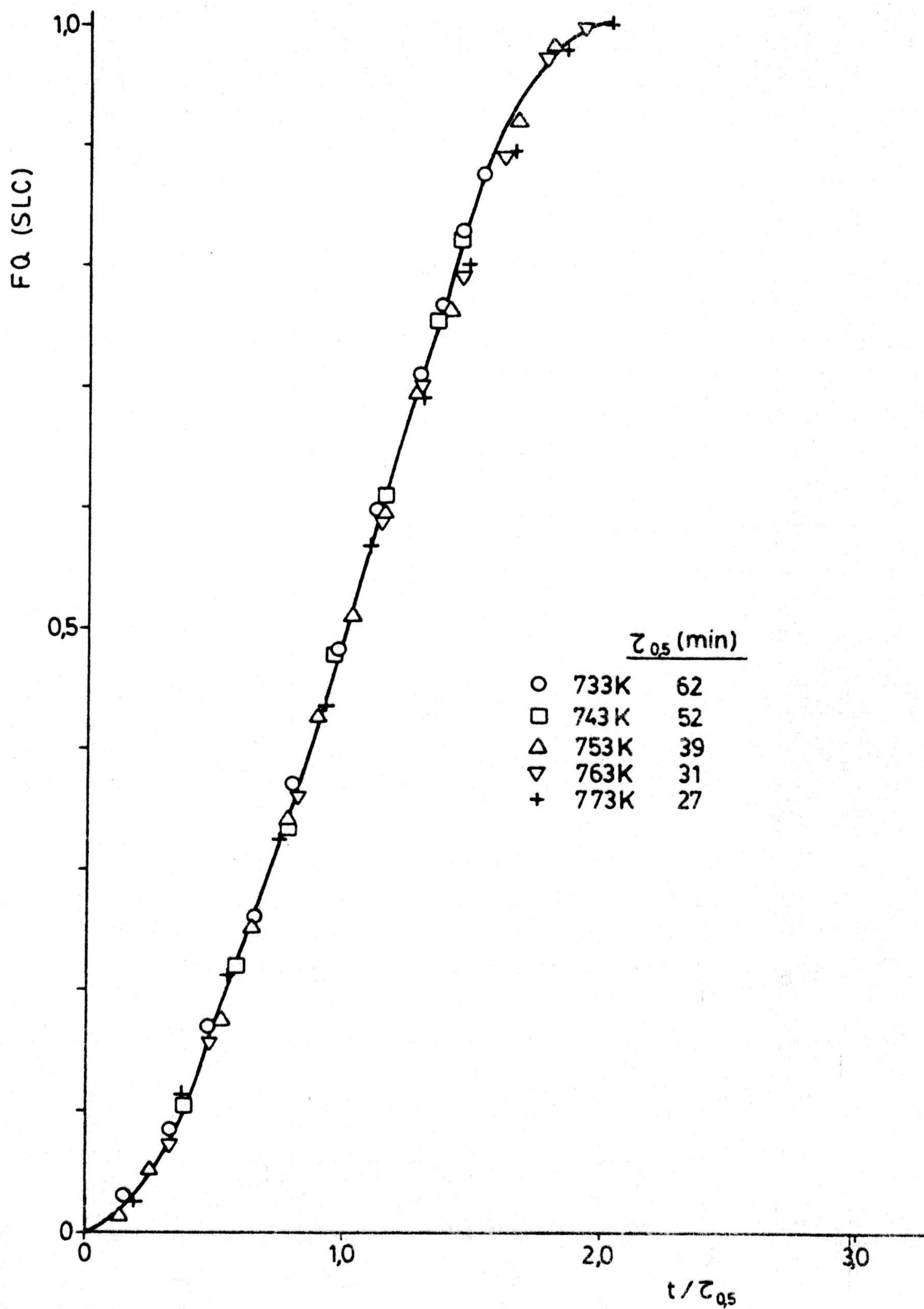


Figura 4.12.- Curva de normalización de la muestra C2P en su reacción con aire a las cinco temperaturas estudiadas.

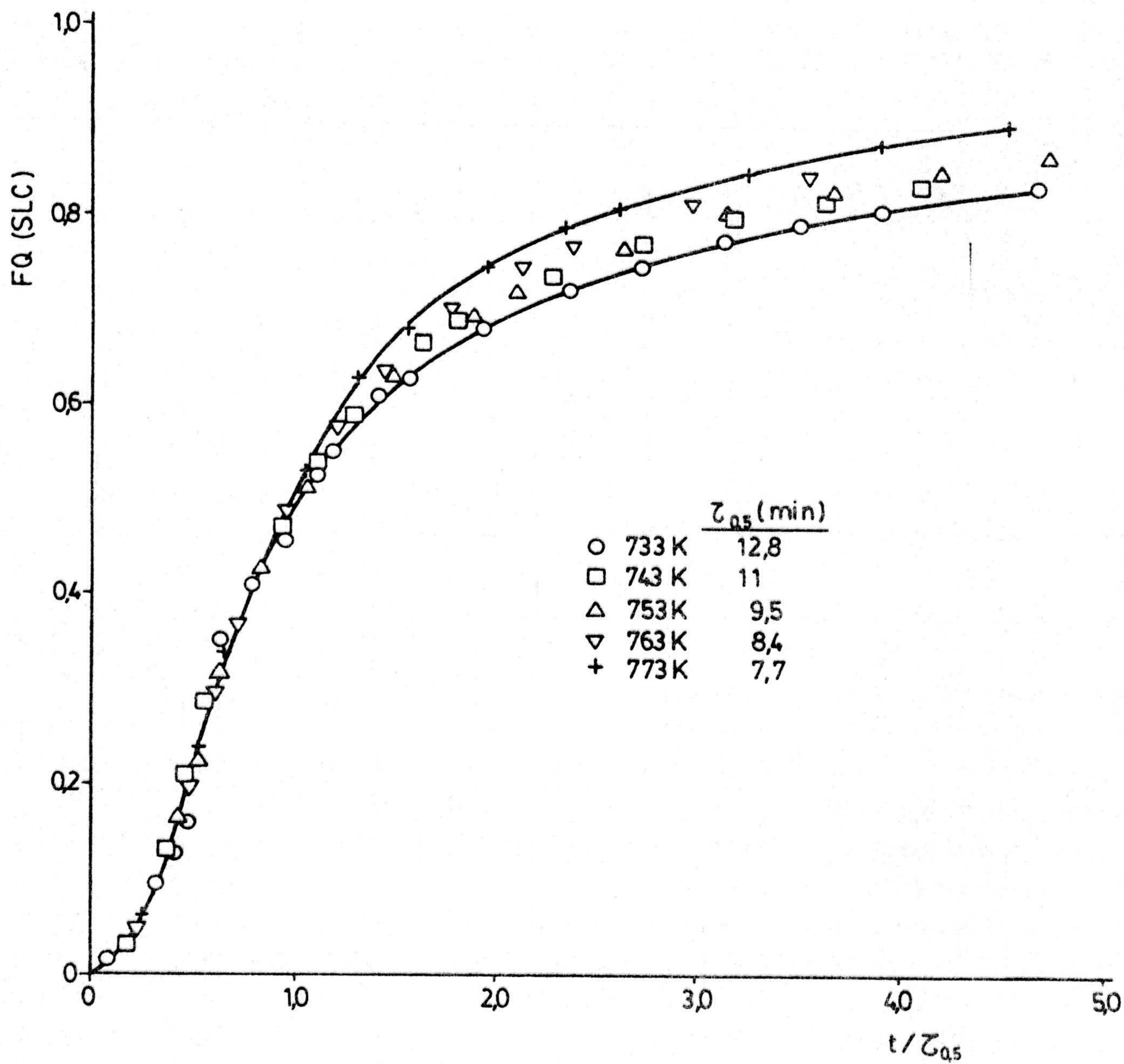


Figura 4.13.- Curva de normalización de la muestra DP en su reacción con aire a las cinco temperaturas estudiadas.

TABLA 4.3

PARAMETROS DEL MODELO DE LA ECUACION DE WALKER Y COL.
EN LA REACCION DE GASIFICACION CON AIRE

Muestras	T (K)	A	B	C	r ²	Error standard estimado
Pirolizadas	733	0,129	0,769	-0,394	0,984	0,034
Pirolizadas	773	0,189	0,776	-0,417	0,994	0,020
Desminerali zadas-piro- lizadas	773	0,309	0,468	-0,252	0,998	0,012
C2P	733-773	0,089	0,625	-0,208	0,999	0,010
DP	733-773	0,495	0,412	-0,307	0,991	0,019

Uno de los parámetros característicos de los procesos de gasificación es la reactividad del substrato (R_T), el cual va a indicar la máxima pérdida de peso del carbón por unidad de masa y unidad de tiempo. Los valores de reactividad de los diferentes carbones con aire seco han sido calculados a partir de la máxima pérdida de peso experimentada por las muestras, obtenida a partir de las curvas DTG. La Tabla 3.13 recoge los valores de reactividad a las diferentes temperaturas, correspondientes a las muestras pirolizadas y la 3.14 los de las muestras desmineralizadas-pirolizadas. Respecto a la primera serie de muestras, se puede apreciar que sus valores de R_T , para una temperatura dada, en general, aumentan a medida que disminuye el rango del carbón, de modo, que se puede apreciar que aquellos carbones del mismo rango (Tabla 3.4) tienen valores de reactividad análogos y que éstos aumentan en el sentido: metaantracita < semiantracita < bituminosos < lignitos B < subbituminosos B < subbituminosos C < lignitos A.

A la vista de los valores de reactividad de estos carbones se puede pensar que los denominados lignitos B (muestras C2 y C4) no sean realmente lignitos, sino subbituminosos A, ocurriendo, que posiblemente el gran contenido en materia mineral de estas muestras (Tabla 3.4) hace que el valor del poder calorífico, calculado mediante las ecuaciones anteriormente citadas (67, 147), sea análogo al de los lignitos B.

Para una temperatura dada, por ejemplo 733K, los valores de reactividad oscilan entre 0,08 mg/mgh (muestra D5P) y 13,02 mg/mgh (muestra HP), cumplién-

dose, como ha sido observado por otros investigadores (57, 69, 75, 78, 83, 194-197), que los máximos valores de reactividad los presentan los lignitos y, los mínimos, las antracitas. Es interesante estudiar la relación existente entre los valores de R_T y el contenido en C fijo del carbón original; la dependencia entre ambos parámetros para la temperatura de 733K queda reflejada en la Figura 4.14, donde se observa que la reactividad de las muestras aumenta a medida que disminuye el contenido en carbono fijo. Este mismo comportamiento se manifiesta a todas las temperaturas estudiadas.

Los valores de reactividad de las muestras de carbón desmineralizadas-pirolizadas (Tabla 3.14) son bastante más bajos que los de sus correspondientes pirolizadas, no desmineralizadas; sin embargo, cabe destacar que, en el caso de las muestras de rango más elevado (D5DP, D1DP, A1DP y C16DP) estos valores son similares a los de las muestras sin desmineralizar. A medida que las muestras de carbón tienen un rango menor, las diferencias en la reactividad de ambas series se acentúan hasta llegar a alcanzar una diferencia de 12,45 mg/mgh entre la muestra HP y la HDP, a la temperatura de 733K. La reactividad de los carbones desmineralizados, en general, también aumenta a medida que disminuye el rango del carbón, pero mientras que en las muestras no desmineralizadas este incremento es próximo a 13 mg/mgh (R_T de la muestra HP - R_T de la muestra D5P), en los primeros el incremento es tan solo de alrededor de 0,40 mg/mgh. Al igual que en la serie de las muestras pirolizadas, la reactividad de las muestras desmineralizadas-pirolizadas aumenta al disminuir el porcentaje de C fijo

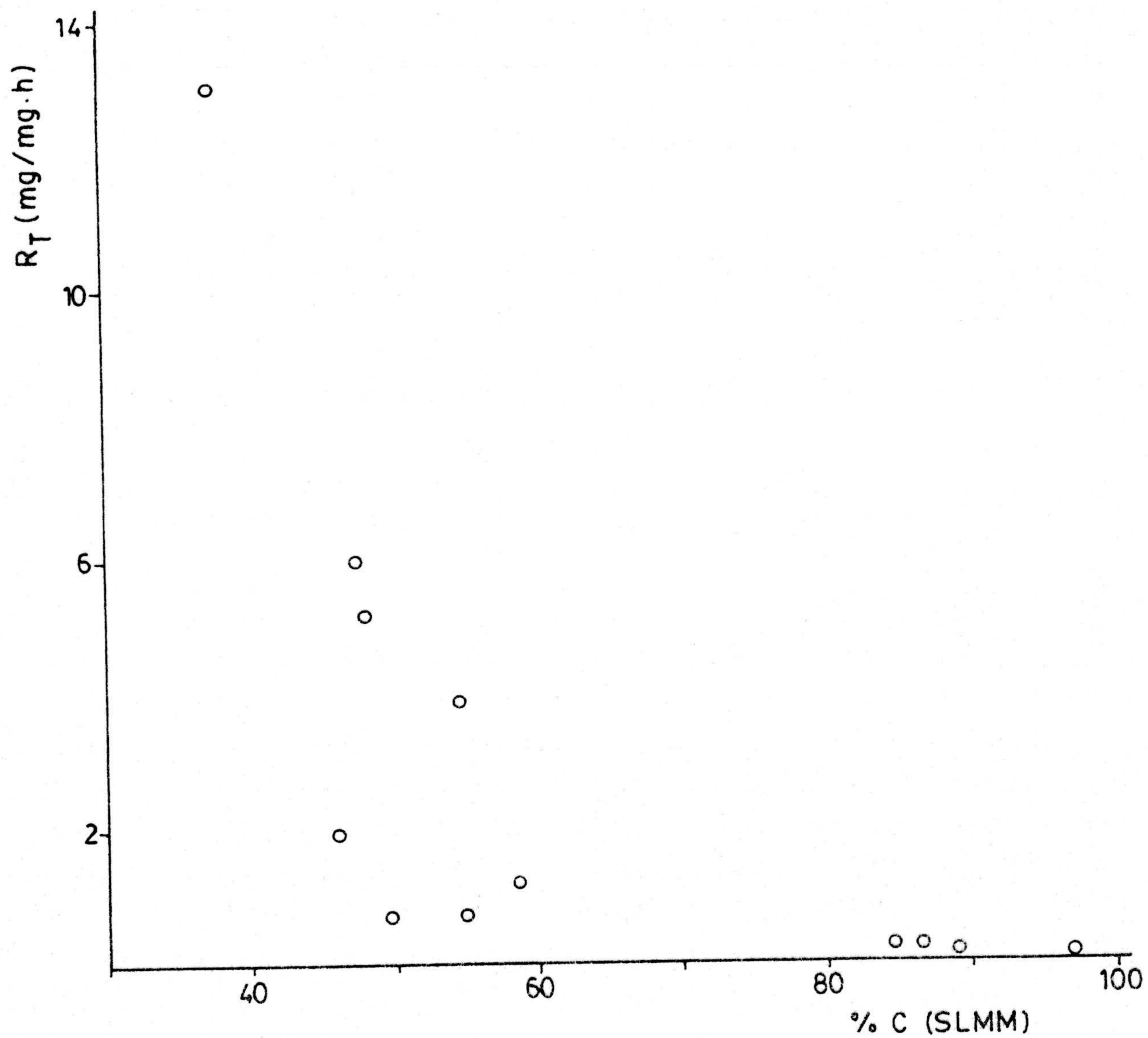


Figura 4.14.- Variación de la reactividad en aire a 733K, de los carbones pirolizados en función -- del porcentaje de carbono (SLMM).

del carbón original (Figura 4.15).

En las dos series, la reactividad de las muestras aumenta con la temperatura de reacción; no obstante, este incremento varía de unas muestras a otras, de tal modo que, mientras que en la muestra HP es de tan solo un 10,8% en la D5P alcanza el 362%; estos porcentajes están referidos al valor de R_T a 733K. Las variaciones de R_T con la temperatura de reacción han sido expuestas en las representaciones de Arrhenius de las Figuras 3.1 y 3.2, en las que se representa $\ln R_T$ en función del inverso de la temperatura de reacción. A partir de estas gráficas se han obtenido los valores de las energías de activación aparente (E_a) y los de los factores preexponenciales ($\ln K_0$) de cada uno de los procesos de gasificación. Estos valores, junto con sus correspondientes errores, se recogen en las Tablas 3.15 (pirolizados) y 3.16 (desmineralizados-pirolizados).

Son muchos los investigadores que han destacado la gran complejidad que entraña el estudio de la reactividad y su relación con otros parámetros de los carbones. Sin embargo, se sabe (71) que los factores que más directamente controlan la reactividad de sólidos de naturaleza carbonosa en las reacciones de gasificación son: concentración de centros activos en la superficie del carbón, accesibilidad del gas reactivo a los centros activos y presencia de impurezas inorgánicas que pueden catalizar la reacción. De acuerdo con estas consideraciones se puede explicar que los carbones de menor rango sean los que presentan una mayor reactividad, pues el número de centros activos del carbón, que están localizados

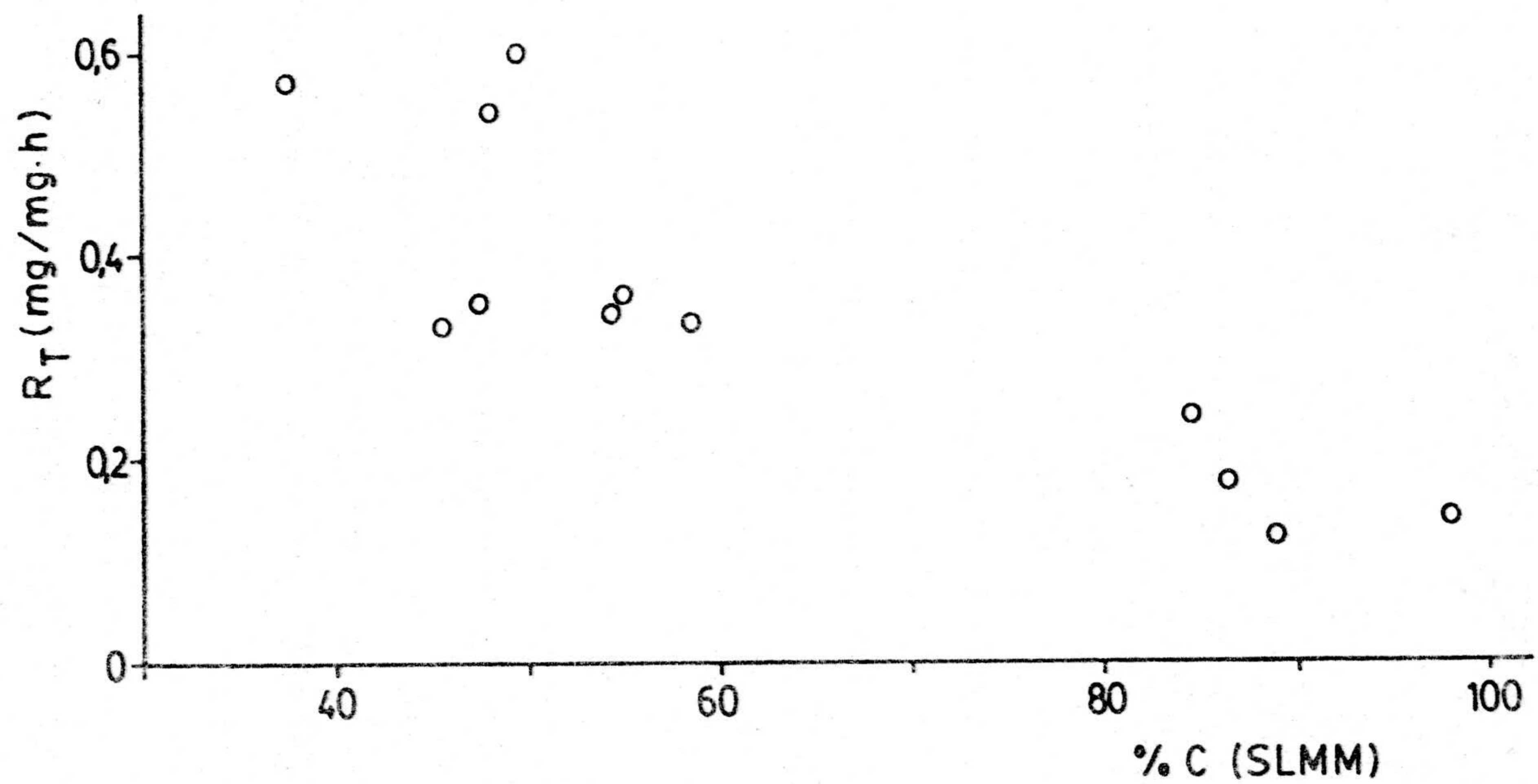


Figura 4.15.- Variación de la reactividad en aire, a 733k, en los carbones desmineralizados-pirolizados en función del porcentaje de carbono (SLMM).

fundamentalmente en los bordes de los planos, aumenta al disminuir el rango de este (70, 71). Por otro lado, estos carbones de bajo rango son los que presentan una mayor porosidad, a la vez que una mayor proporción de meso y macroporos (Tablas 3.11 y 3.12); estos poros van a permitir, por un lado, el paso del aire al interior del carbón y, por otro, la salida de los productos de reacción al exterior, factores ambos, que van a afectar la velocidad de reacción. Por ello, algunos autores han denominado a estos como "poros alimentadores" (76). Estas consideraciones pueden explicar, en parte, la mayor reactividad de los carbones de bajo rango.

Es interesante destacar la baja reactividad de las muestras desmineralizadas en relación con las no desmineralizadas; estas diferencias en reactividad y en la energía de activación no se pueden explicar en base a su diferencia en la textura porosa, ya que, en teoría, si se considera exclusivamente este parámetro, las diferencias en los valores de R_T entre ambas series de muestras tendrían que ser inversas a las obtenidas; es decir, las muestras desmineralizadas, con una mayor porosidad que las no desmineralizadas, deberían presentar una mayor reactividad. Así pues, los resultados obtenidos indican claramente que además de la textura porosa del carbón, los minerales que acompañan al mismo influyen directamente en su comportamiento en la reacción con aire.

El efecto de estos minerales en la reacción $C-O_2$, no es el mismo en todas las muestras, pudiéndose observar que en el grupo de muestras de rango más elevado (D5, D1, A1, C16) las diferencias en reactividad

vidad entre las dos series es inferior a 0,1 mg/mgh; por el contrario, en los carbones de bajo rango (E, K) estas diferencias se hacen superiores a 4 mg/mgh, llegando a alcanzar valores superiores a 12 mg/mgh en la muestra H.

La influencia catalítica de la materia inorgánica que acompaña al carbón en el proceso de gasificación del mismo se hace patente no solo al comparar los valores de reactividad de las dos series de muestras, sino también en los valores de la energía de activación aparente de los diferentes procesos (Tablas 3.15 y 3.16), los cuales, en la serie de muestras desmineralizadas varían entre 106 ± 11 K/mol (muestra A1DP) y 145 ± 7 KJ/mol (muestra DDP), mientras que en la otra serie oscilan entre un intervalo más amplio, 13 ± 2 KJ/mol (muestra HP) a 183 ± 3 KJ/mol (muestra D5P).

Al comparar los valores del factor preexponencial, $\ln K_0$, de los procesos catalizadores (Tabla 3.15) con los de los no catalizados (Tabla 3.16) se observa que un descenso en la energía de activación viene acompañado de un descenso del factor preexponencial; este hecho se ha detectado frecuentemente en reacciones catalizadas y es conocido con la denominación de "efecto de compensación" (198, 199). En la Figura 4.16 se ha representado la relación existente entre $\ln K_0$ y E_a , pudiéndose apreciar que para valores de $\ln K_0$ superiores a 12, la ecuación $\ln K_0 = f(E_a)$ se ajusta perfectamente a una línea recta de pendiente 0,167 y ordenada en el origen -1,446. Estos resultados son análogos a los obtenidos por Heuchamps para la reacción catalizada del grafito de alta pureza con aire (200).

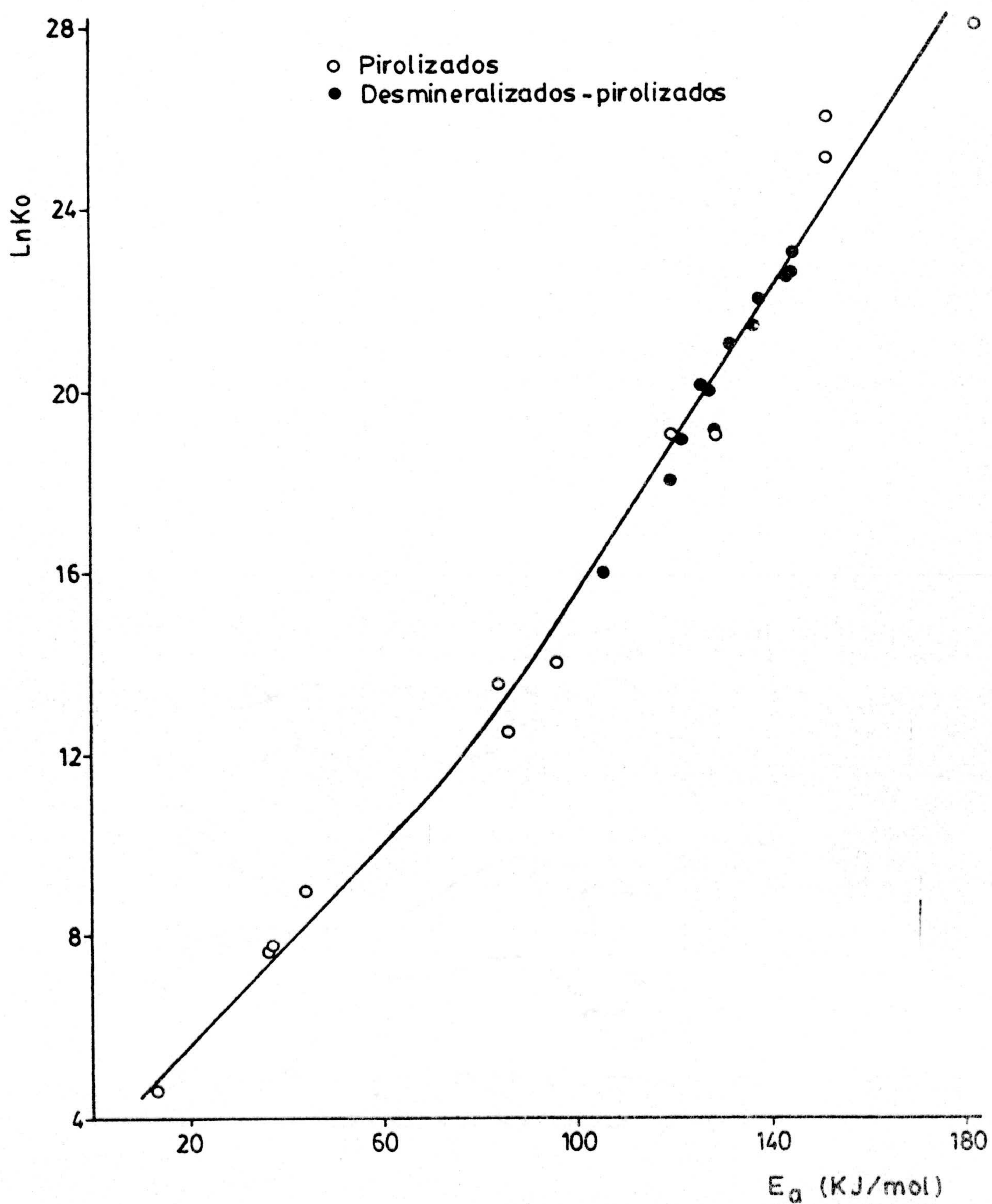


Figura 4.16.- Relación entre los valores del factor preexponencial y los de la energía de activación aparente, en la reacción de las muestras de carbón con aire.

El efecto catalítico de la materia mineral se puede poner de manifiesto de dos modos esencialmente diferentes: a) disminuyendo la energía de activación del proceso, ya sea disociando las moléculas del gas reactivo, o modificando de cualquier otro modo el mecanismo de reacción. Al disminuir la energía de activación del proceso es posible que la reacción tenga lugar aun cuando se disminuya la temperatura. b) El otro modo de catalizar la reacción es aumentando el número de centros activos; en este caso, aunque la reactividad del carbón aumenta, la energía de activación del proceso puede permanecer constante (110, 200, 203). Aunque relacionado con este último punto, otro modo de actuar el catalizador podría ser induciendo ciertos huecos en los planos basales con lo que una nueva fracción de bordes quedaría expuesta al gas reactivo (70).

En el caso de nuestros carbones, el efecto catalítico de la materia inorgánica se manifiesta de muy diversos modos, de forma que, dependiendo de este efecto, las muestras se pueden dividir en cuatro grupos esencialmente diferentes:

- 1º) Formado por D5 y D1. Este se caracteriza porque la materia mineral presente no cataliza su proceso de gasificación con aire.
- 2º) En este segundo grupo se pueden incluir las muestras A1 y C16; en ellas, su materia mineral cataliza el proceso disminuyendo la energía de activación, aunque manteniendo los valores de reactividad, prácticamente coincidentes con los del proceso sin catalizar.

- 3º) Lo forman los carbones A, C4 y B; en ellos el efecto catalítico se manifiesta de modo inverso al grupo anterior; es decir, aumentando la reactividad, pero manteniendo constantes los valores de la energía de activación del proceso.
- 4º) Formado por las muestras C2, D, E, K y H, se caracteriza porque el efecto catalítico de los minerales presentes es el más acusado; este efecto hace que la reactividad de las muestras experimente un gran incremento, a la vez, que disminuye considerablemente la energía de activación aparente del proceso; esta disminución de energía alcanza el valor máximo de 125 KJ/mol en la muestra H.

Hay que destacar el hecho de que estos grupos están formados por carbones de rango análogo, lo que induce a pensar, como se comentará posteriormente, que la influencia catalítica de la materia inorgánica no solo depende de ésta, sino también del rango del carbón correspondiente.

A la vista de todos estos resultados y de las consideraciones anteriormente expuestas se llega a la conclusión de que la materia inorgánica presente en los carbones del primer grupo no parece modificar ni la superficie ni el mecanismo de reacción con aire de los mismos. En los carbones del segundo grupo la materia mineral afecta más al mecanismo de reacción que a la superficie de los mismos; por el contrario, en el tercer grupo, el efecto de la materia inorgánica

está centrado fundamentalmente en la creación de nuevos centros activos en la superficie del carbón. De este modo, las moléculas del gas reactivo encontrarán un mayor número de centros superficiales donde atacar al carbón y por tanto, la reactividad de éste aumentará. Es posible, que los efectos descritos para estos dos últimos grupos de muestras, tengan lugar simultáneamente en los carbones que forman el cuarto grupo, en los que, por un lado, el gran aumento de su reactividad induce a pensar que durante la reacción catalizada de los mismos se debe producir un gran incremento en el número de sus centros activos, y por otro, el descenso tan acusado en la energía de activación del proceso solo puede explicarse considerando que la reacción catalizada sigue un mecanismo distinto a la no catalizada; obviamente, este último efecto también podría inducir a un incremento en la reactividad de los carbones.

En una detenida revisión bibliográfica se puede apreciar que, prácticamente, todos los elementos metálicos catalizan la reacción $C-O_2$ (70, 83, 113, 114, 204), pero de todos ellos, los que catalizan en una mayor extensión son: Au, Na, K, Ca, Ag, Fe y Mg.

Son muchos los factores que influyen en la actividad catalítica de un catalizador, pero destacaremos por su importancia los siguientes: estado químico del mismo, cantidad presente y dispersión sobre la superficie (70). En el caso de los carbones minerales, que generalmente poseen un elevado contenido en compuestos inorgánicos, es difícil conocer el efecto catalítico de cada uno de los mismos; por

ello, se debe explicar este efecto como un resultado de la suma de los efectos catalíticos de cada una de las especies presentes (70). Por otra parte, en las Tablas 3.5 y 3.6 queda reflejado que los minerales que acompañan a nuestros carbones, así como los elementos presentes en los mismos, no varían, sustancialmente, de unas muestras a otras; además, en ningún caso el efecto catalítico observado en estos procesos es función del contenido en materia mineral ni del porcentaje de cualquiera de los elementos metálicos presentes. Este hecho, junto con la relación observada entre efecto catalítico del proceso y rango del carbón nos hace pensar que la actividad catalítica de las impurezas inorgánicas de un carbón en la reacción $C-O_2$ no solo depende de éstas sino también del rango del carbón; así pues, a pesar de que todas las muestras contienen una determinada cantidad de elementos metálicos que pueden catalizar dicha reacción (Na, K, Ca, Fe, Mg, etc...) solo en la reacción de los carbones de bajo rango se hace patente dicho efecto catalítico, el cual aumenta a medida que disminuye el rango. Esta dependencia entre rango y efecto catalítico induce a pensar que la textura porosa del carbón, dependiente del rango, juega un papel importante en la acción del catalizador, ya sea modificando el grado de dispersión de dicho catalizador o variando la tendencia del carbón a la creación de nuevos centros activos; de cualquier modo, queda patente que los carbones de bajo rango presentan las condiciones químicas y texturales óptimas para que la actividad de estos catalizadores sea la máxima.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de gasificación con aire de todas las

muestras de carbón se puede resumir indicando que el rango del carbón es el parámetro que más influye en dicho proceso; de tal modo, que los tres factores de los depende la extensión del proceso vienen directamente relacionados con el mencionado parámetro. En primer lugar el número de centros activos aumenta al disminuir el tamaño de los cristalitas del carbón, lo que tiene lugar al disminuir el rango de las muestras. Asimismo, a medida que disminuye el rango del carbón, la cantidad de materia volátil que se desprende en el proceso de pirólisis, aumenta en general, (Tablas 3.1 y 3.2). Esto conduce a una apertura de sus poros y, por tanto, a una mayor accesibilidad del aire reactivo a los centros activos de la superficie. Por último, el efecto catalítico de los compuestos inorgánicos sobre el proceso de gasificación depende considerablemente del rango del carbón. Estos tres efectos contribuyen a que el proceso de gasificación con aire de los carbones de bajo rango sea bastante más favorable que el correspondiente a los de rango elevado.

4.3.2.- Reactividad en dióxido de carbono.

Se ha estudiado el comportamiento de seis muestras de carbón en la reacción con CO_2 . Este estudio nos va a permitir conocer las posibilidades de obtención de monóxido de carbono a partir de los carbones estudiados.

Los carbones elegidos para este estudio han sido los seis de más bajo rango, es decir: A, D, E, K, B y H. Estos son los carbones que han presen-

tado una mayor reactividad en el proceso de gasificación con aire seco. La reacción de estas muestras con CO_2 se llevó a cabo a las temperaturas de 1073, 1083, 1093, 1103 y 1113K, utilizando sus correspondientes pirolizados (AP, DP, EP, KP, BP y HP) y los desmineralizados-pirolizados (ADP, DDP, EDP, KDP, BDP y HDP).

A partir de los datos de pérdida de peso obtenidos en la microbalanza, se han representado las curvas de porcentaje de quemado en función del tiempo, las cuales se incluyen en las Figuras del Apéndice (A-22 a A-32). Estas curvas son análogas a las obtenidas en la reacción de estos carbones con aire, y en ellas se puede apreciar, como se comentó en el apartado anterior, las tres zonas características de las curvas de quemado de sólidos porosos: zona de inducción, zona de máxima pendiente y zona de decrecimiento de la pendiente.

En las mencionadas Figuras se observa que las curvas de quemado varían de unas muestras a otras; este hecho queda patente en las Figuras 4.17 y 4.18, en las que se han representado las curvas de quemado de la serie de muestras pirolizadas a las temperaturas de 1073K y 1113K, respectivamente. En la Figura 4.17 se pone de manifiesto que, a 1073K, mientras que el carbón HP ha reaccionado totalmente a los 15 minutos, el EP no llega ni al 20% de quemado. Cuando se llevan transcurridos 45 minutos, todas las muestras han alcanzado el 100% de quemado excepto la EP, en la que solo ha reaccionado el 50% del carbón presente. Así pues, las muestras que presentan un comportamiento más diferenciado son la HP (más reactiva)

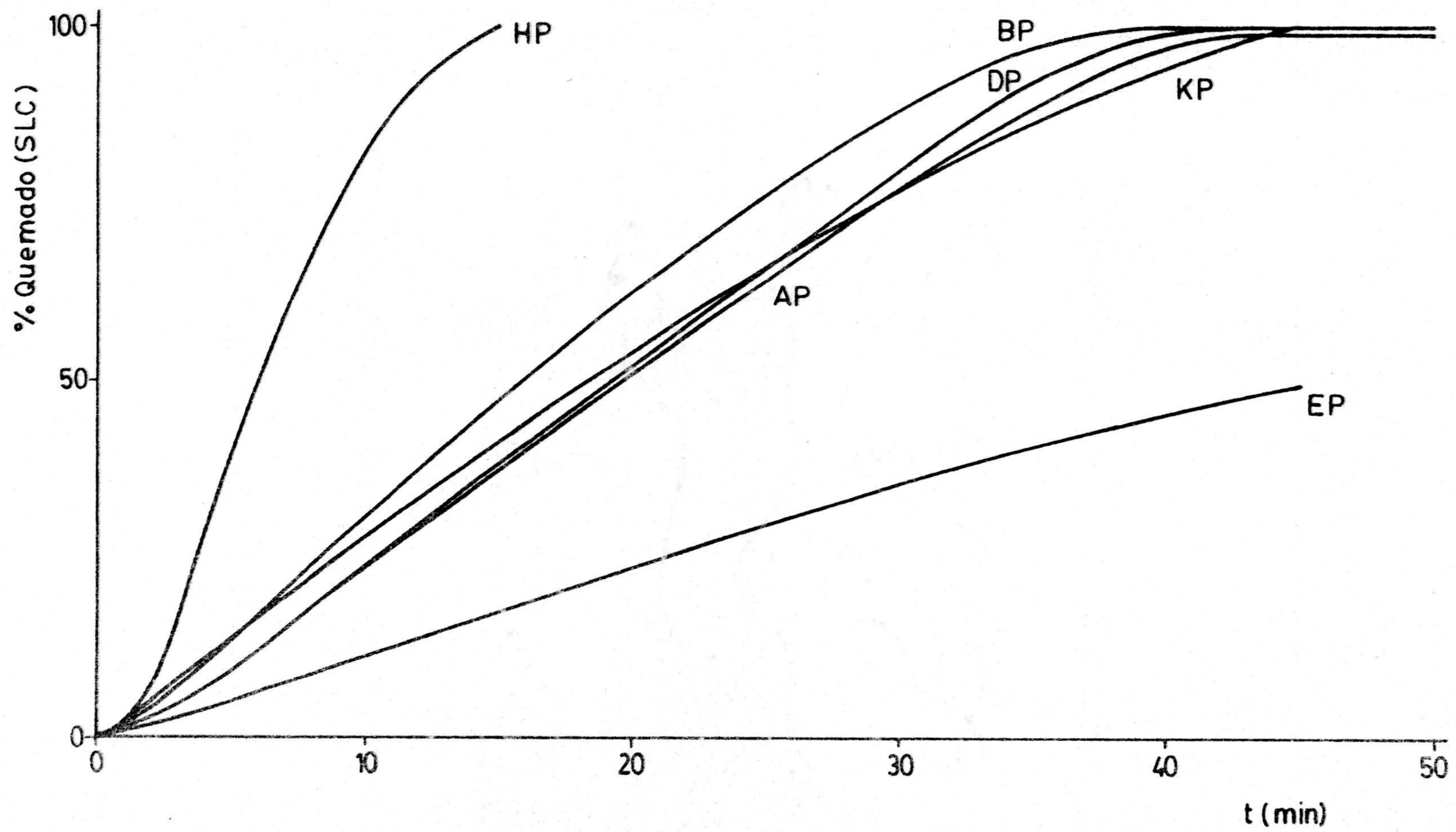


Figura 4.17.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a 1073K.

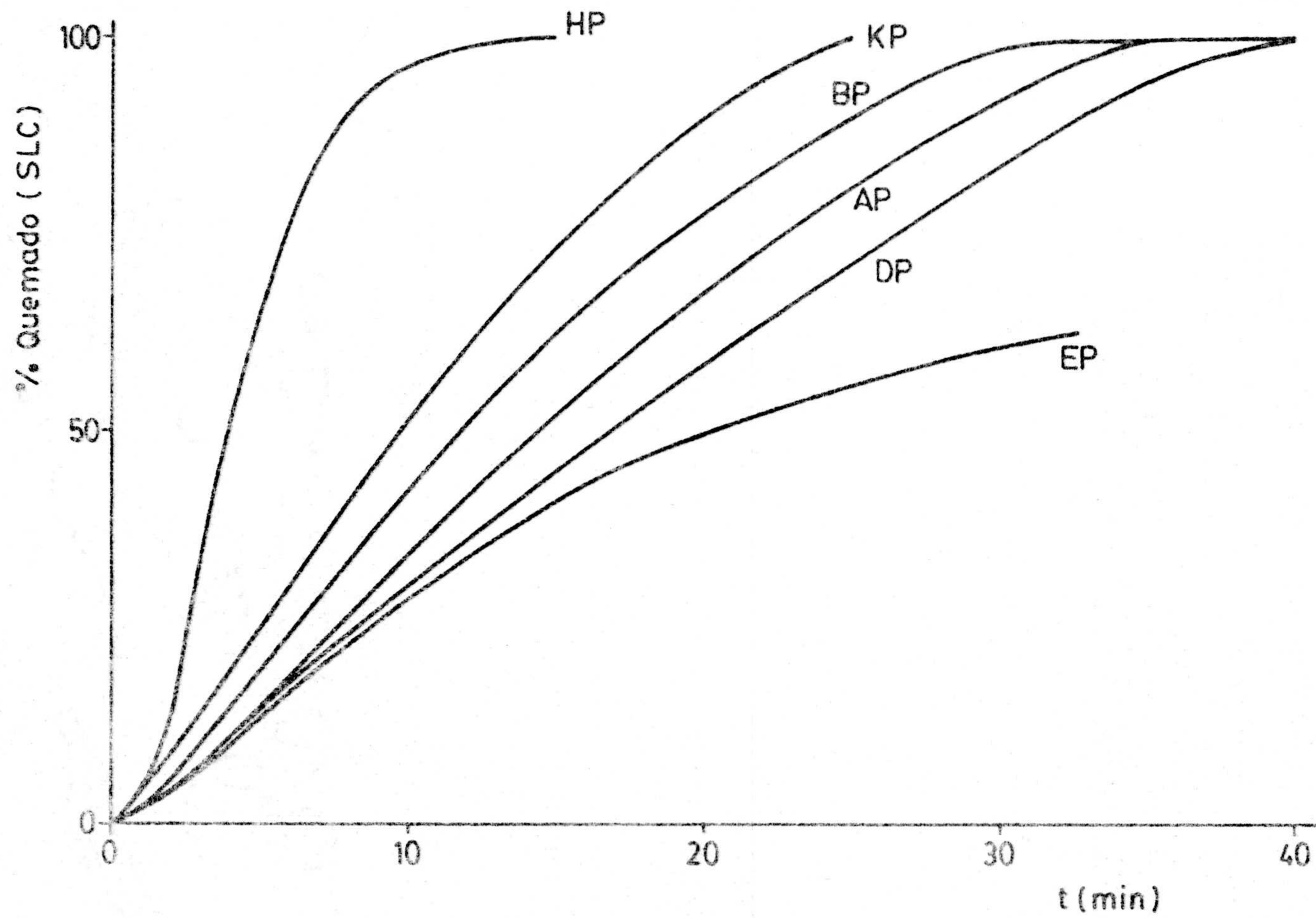


Figura 4.18.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a 1113K.

y la EP (menos reactiva). Al comparar las curvas de la Figura 4.17 con las de la 4.18 se puede apreciar el efecto de la temperatura de reacción en el quemado de las muestras, observándose que, al pasar la temperatura de 1073 a 1113K, todos los carbones experimentan un apreciable aumento en el porcentaje de quemado. Este incremento es máximo en la muestra EP y mínimo en la DP.

Al igual que en el apartado anterior, correspondiente al aire seco, se ha intentado normalizar todas las curvas de porcentaje de quemado al representarlas en función de $t/\tau_{0,5}$ ($\tau_{0,5}$ = tiempo necesario para alcanzar el 50% de quemado). Los resultados obtenidos se exponen, para las temperaturas extremas, en las Figuras 4.19 (1073K) y 4.20 (1113K), en las que se representa la fracción de quemado de las muestras (F.Q.) en función de $t/\tau_{0,5}$; en ellas, también se han incluido los correspondientes valores de $\tau_{0,5}$. A la temperatura de 1073K este parámetro, $\tau_{0,5}$, toma valores que oscilan entre 45 minutos (muestra EP) y 59 minutos (muestra HP); estos valores disminuyen, para 1113K, hasta 20,4 minutos y 4,0 minutos, respectivamente.

Las curvas de las Figuras 4.19 y 4.20 son muy similares, aunque la correspondiente a 1073K está mejor definida que la de 1113K. Las desviaciones de los puntos experimentales de la curva teórica son inferiores a las observadas en el caso del aire; asimismo, mientras que con aire la curva teórica única solo quedaba definida hasta valores de F.Q. próximos a 0,55, con CO_2 esta curva queda definida hasta el valor de F.Q. = 1; es decir, en todo el rango de

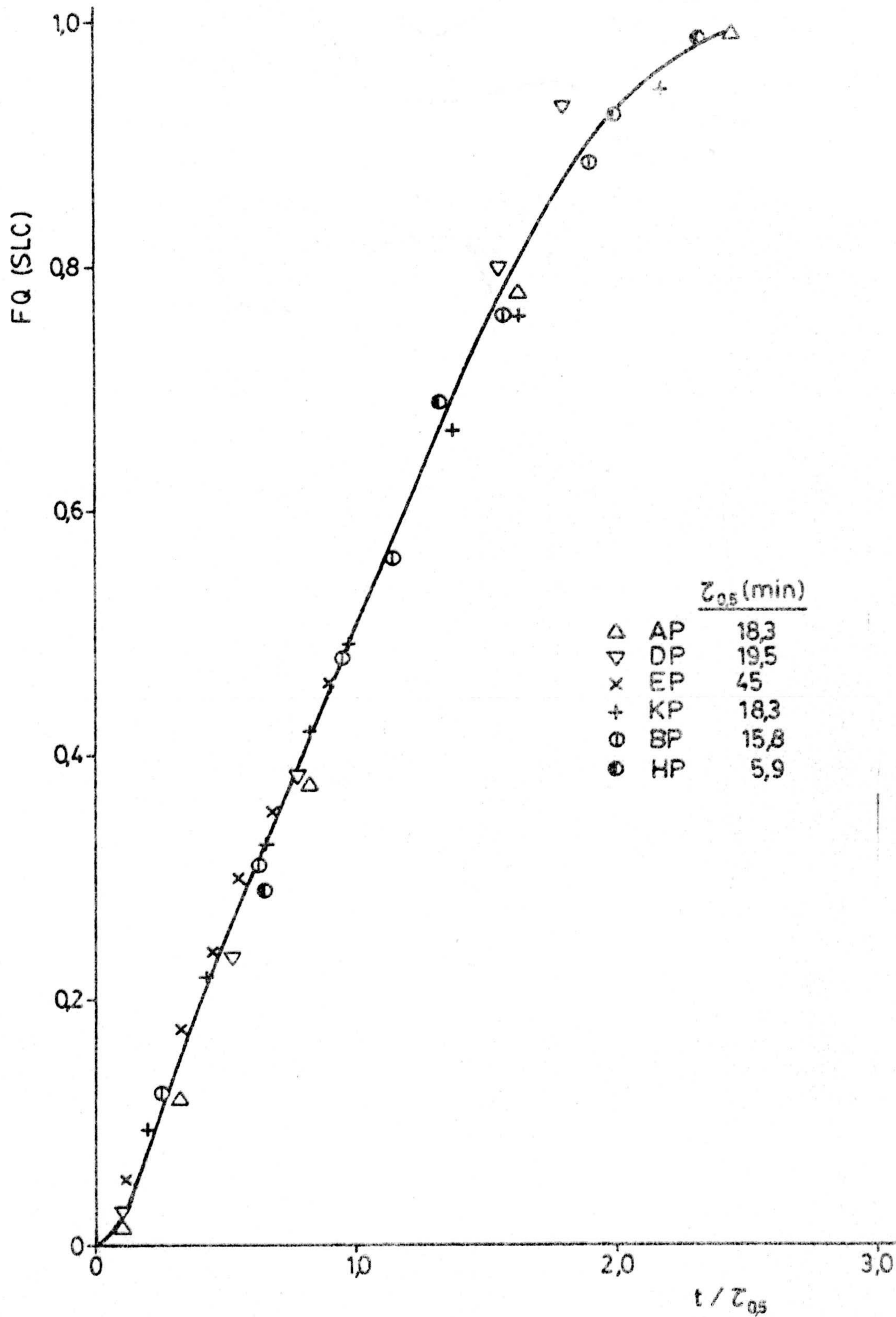


Figura 4.19.- Curva de normalización de las muestras de carbón pirolizadas en su reacción con CO_2 a 1073K.

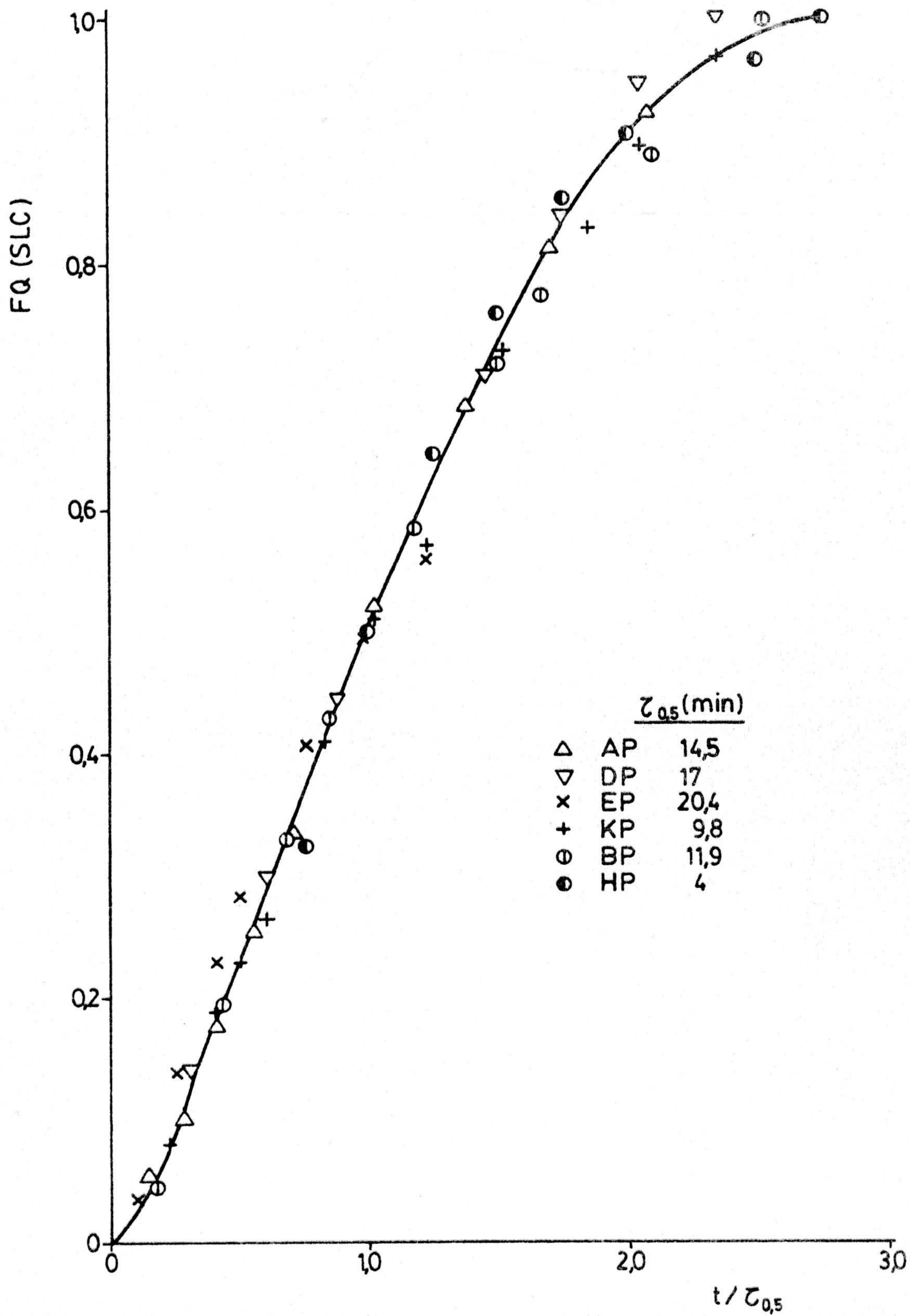


Figura 4.20.- Curva de normalización de las muestras de carbón pirolizadas en su reacción con CO_2 a 1113K.

fracción de quemado. La normalización de las curvas de quemado de una muestra a las diferentes temperaturas de reacción se ajusta a una única curva, en la que las dispersiones experimentales no son significativas. Los parámetros de la ecuación de tercer grado de las curvas de las Figuras 4.19 y 4.20 se recogen en la Tabla 4.4.

A partir de las curvas de DTG obtenidas se han determinado los valores de reactividad, R_T , los cuales se han identificado con $(dw/dt)_{\max}$. Los valores de R_T correspondientes a las dos series de muestras se incluyeron en la Tabla 3.17. En ella se pone de manifiesto que los valores de reactividad de las muestras desmineralizadas son bastante más bajas que los de las muestras no desmineralizadas; así, por ejemplo, a la temperatura de 1073K, los valores de reactividad de las desmineralizadas oscilan entre 0,08 mg/mgh (muestra DDP) y 0,16 mg/mgh (muestra EDP). Sin embargo, en la serie de muestras sin desmineralizar varían entre 0,80 mg/mgh (muestra EP) y 7,23 mg/mgh (muestra HP). Comparando estos valores de reactividad de los carbones con los obtenidos en el proceso de gasificación con aire, se observa que éstos son más reactivos en aire que en CO_2 ; la máxima diferencia la presenta el carbón EP que pasa de una reactividad de 5,24 mg/mgh en aire a 733K, a 0,80 mg/mgh en CO_2 a 1073K. Las diferencias en reactividad con aire y CO_2 se hacen también patentes en la serie de muestras desmineralizadas.

A la temperatura de 1073K la reactividad de las muestras pirolizadas aumenta en el sentido:

TABLA 4.4

PARAMETROS DEL MODELO DE ECUACION DE WALKER Y COL.
EN LA REACCION DE GASIFICACION CON CO₂

Muestras	T (K)	A	B	C	r ²	Error standard estimado
Pirolizadas	1073	0,455	0,112	-0,053	0,997	0,024
Pirolizadas	1113	0,519	0,035	-0,032	0,997	0,022



y en las desmineralizadas-pirolizadas, el orden es el siguiente:



Pudiéndose apreciar, (Figura 4.21) que la reactividad de los carbones en ambas series, en general, aumenta al disminuir el contenido en carbono de los mismos. Es difícil explicar la influencia de las diferentes características de un carbón en los procesos de gasificación; en el caso de las muestras no desmineralizadas este estudio se complica aún más como consecuencia de la influencia catalítica de los minerales presentes. No obstante, se observa que las dos series de muestras, en general, la reactividad aumenta a medida que el rango de la muestra disminuye; este hecho es lógico, si se tiene en cuenta que en este mismo sentido aumenta el número de centros activos y la proporción de meso y macroporos (Tablas 3.10, 3.11 y 3.12) y, con ello, la accesibilidad del CO_2 a dichos centros activos. Los valores de reactividad de la muestra EDP, anormalmente elevados, pueden ser debidos al efecto catalítico de los minerales presentes en dicha muestra (15,3%), que a diferencia del resto de las muestras, no fueron eliminados mediante el proceso de desmineralización.

Al representar los valores de $\ln R_T$ en función del inverso de la temperatura de reacción se obtienen las representaciones de Arrhenius de la Figura 3.3. A partir de ellas se han obtenido los valores de energía de activación aparente de los

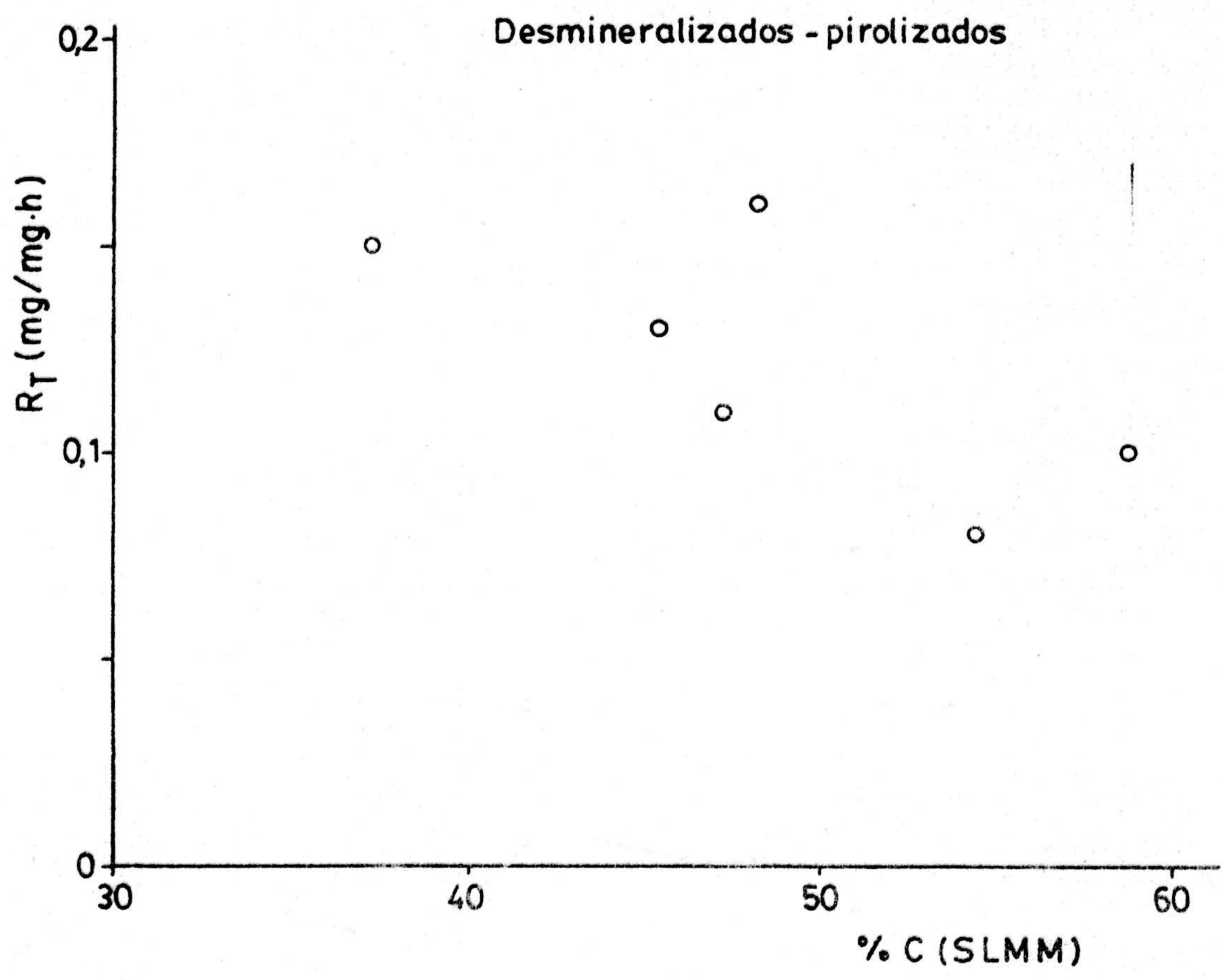
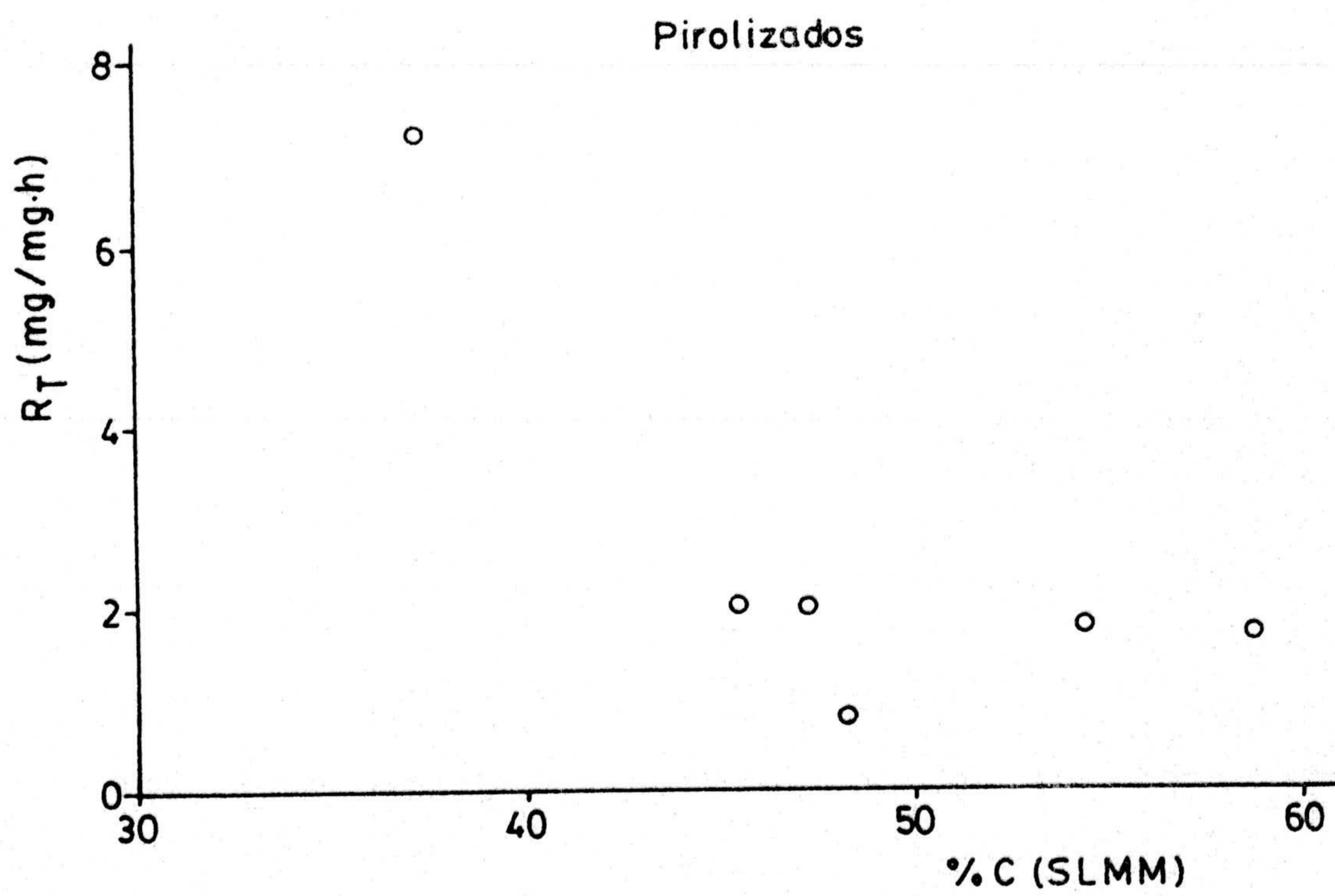


Figura 4.21.- Variación de la reactividad en CO_2 , a 1073K, en función del porcentaje de carbono (SLMM).

procesos (E_a) y el factor preexponencial ($\ln K_o$). Estos valores, expuestos en la Tabla 3.18, indican que, en general, los valores de E_a de las muestras pirolizadas son superiores a los de las muestras pirolizadas-desmineralizadas; este hecho, junto con los valores de reactividad, bastante más elevados en la primera serie que en la segunda, pone de manifiesto el efecto catalítico de la materia inorgánica presente en las muestras en su reacción de gasificación con CO_2 , de modo, que dicha materia inorgánica hace que el rendimiento global del proceso sea mayor. Los valores de E_a en la primera serie varían entre 14 ± 2 KJ/mol (muestra DP) y 223 ± 11 KJ/mol (muestra EP); sin embargo, en la serie de muestras desmineralizadas, estos valores son más elevados, oscilando entre 116 ± 3 (muestra BDP) y 228 ± 7 (muestra EDP).

A diferencia de lo que ocurre en los procesos de gasificación con aire, en los que la ecuación $\ln K_o = f(E_a)$ para valores de $\ln K_o \approx 12$, venía definida por una línea recta que incluye los datos experimentales de las dos series de muestras, en el caso del CO_2 esta ecuación está definida por dos líneas rectas (Figura 4.22), una, con pendiente igual a 0,110 y ordenada en el origen 1,160, que corresponde a la serie de muestras pirolizadas, y la otra, cuya pendiente es 0,116 y ordenada 0,005, que se ajusta a los datos de la serie de muestras desmineralizadas-pirolizadas. Estos resultados indican, al igual que han puesto de manifiesto otros autores (205, 206), que en las reacciones catalizadas de estos carbones con CO_2 no tiene lugar el denominado "efecto de compensación".

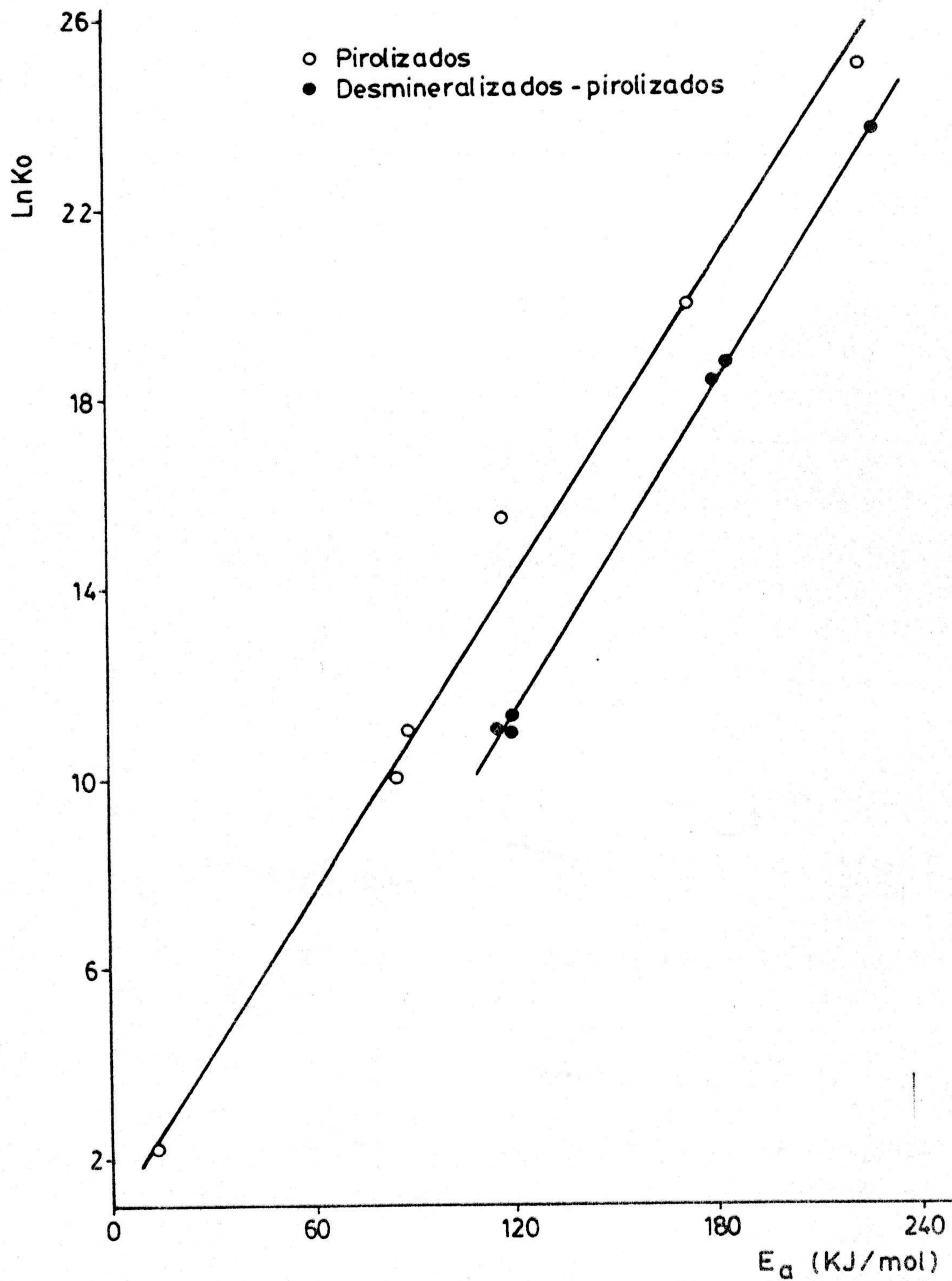


Figura 4.22.- Relación entre los valores del factor preexponencial y los de la energía de activación aparente, en la reacción de las muestras de carbón con CO_2 .

El efecto catalítico sobre la reacción C-CO₂ de los minerales que se encuentran presentes en las muestras, varía de unos carbones a otros, de tal modo, que tomando como base las variaciones en R_T y E_a entre las dos series de muestras, los carbones se pueden dividir en dos grupos: el primero está formado por las muestras E y K, y en ellas el efecto catalítico se manifiesta aumentando su reactividad, en, aproximadamente, 0,64 mg/mgh y 1,92 mg/mgh, respectivamente, aunque manteniendo prácticamente constante su energía de activación. El segundo grupo lo forman los carbones A, D, B y H; en ellos dicho efecto se hace patente aumentando su reactividad y disminuyendo su energía de activación en 35, 106, 27 y 67 KJ/mol, respectivamente. El aumento experimentado en la reactividad a 1073K ha sido 1,64; 1,71; 1,91 y 7,08 mg/mgh, respectivamente. Estos incrementos tan elevados encontrados en los valores de R_T y E_a de los carbones de este segundo grupo indican que el mecanismo de su reacción con CO₂ catalizada por la materia mineral debe ser muy diferente al de la reacción sin catalizar.

Se ha comprobado experimentalmente que un elevado número de elementos metálicos catalizan la reacción C-CO₂ (70, 113). De entre ellos cabe destacar: Fe, Na, Mn, Al, K, Ca y Si. Como se puede apreciar (Tabla 3.5) todos estos elementos se encuentran presentes en las muestras de carbón; por ello, es lógico pensar que el efecto catalítico global observado sea un resultado de los diferentes efectos individuales de cada elemento o compuesto; ahora bien, la extensión de dicho efecto no es la misma en todas las muestras, pues tanto el aumento en la reactividad

como la disminución en la energía de activación varía de unas muestras a otras. Estas variaciones, no se pueden explicar considerando tan solo las diferencias químicas y cuantitativas de la materia mineral presente en las muestras, sino que se debe considerar la influencia del rango del carbón sobre dicho efecto. Así pues, al igual que ocurría en el caso del aire, se observa que el rango del carbón, o lo que es lo mismo, la composición química del carbón y su textura porosa, influyen directamente en el comportamiento catalítico de los compuestos inorgánicos en la reacción $C-CO_2$, de modo que, a medida que disminuye dicho rango, los mencionados compuestos encuentran unas condiciones más idóneas para catalizar la reacción.

CONCLUSIONES

V -. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados expuestos en esta Memoria referentes al estudio y caracterización de diversas muestras de carbones españoles, así como de su reactividad frente al aire y al CO₂, y teniendo en cuenta otros datos relacionados con los mismos, consultados en la bibliografía, se ha llegado, entre otras, a las siguientes conclusiones:

- 1ª.- Se han caracterizado doce carbones minerales y se ha estudiado su comportamiento en los procesos de gasificación con aire y dióxido de carbono. El contenido en carbono, seco y libre de materia mineral (SLMM), en los citados carbones, oscila entre el 97,9% (muestra D5) y el 37,4% (muestra H), lo que hace que el rango de los carbones varíe desde antracitas hasta lignitos.
- 2ª.- Se ha observado que el contenido en hidrógeno de los carbones (SLMM) aumenta al disminuir el rango de los mismos, hasta alcanzar un porcentaje constante en hidrógeno, de alrededor del 6%, para los carbones cuyo contenido en carbono (SLMM) es inferior al 60%.

De igual forma existe cierta correlación entre el contenido en oxígeno de los carbones y el rango de éstos, de modo que, al disminuir el rango de los mismos, aumenta su contenido en oxígeno.

- 3ª.- A pesar de la diferente procedencia de los carbones, se ha detectado la presencia de sílice en todos ellos; igualmente, se ha observado la presencia de los mismos tipos de especies minerales en la mayoría de las muestras.
- 4ª.- Los valores de la superficie, obtenidos a partir de la adsorción de CO_2 a 298K, son muy superiores a los obtenidos a partir de la adsorción de N_2 a 77K.
- 5ª.- Se ha observado que existe cierta relación entre la superficie equivalente de los carbones (determinado a partir de la adsorción de CO_2 a 298K), y, el rango de los mismos. Este valor de superficie se hace mínimo para muestras de carbón cuyo contenido en C fijo se encuentra comprendido entre el 60% y el 80%.
- Asimismo, se ha encontrado una correlación análoga a la anterior, entre las densidades determinadas con mercurio y con helio y el rango de las muestras de carbón.
- 6ª.- La porosidad de los carbones está estrechamente relacionada con el rango de los mismos, de forma que el porcentaje de poros de diámetro inferior a 7,5 nm aumenta con el rango de las muestras. Al mismo tiempo, el porcentaje de macroporos, V_3 (%) (poros de diámetro superior a 20 nm), disminuye al aumentar el rango del carbón.
- 7ª.- Se han detectado profundos cambios en las características de las muestras de carbón durante el pro-

ceso de pirólisis de las mismas; así, se ha producido un incremento de la superficie equivalente (S_{CO_2}) al pasar de la muestra original a la pirolizada. En general, la densidad determinada con helio, así como el volumen total de poros, V_T , aumentan al pirolizar las muestras de carbón.

8ª.- Al comparar las muestras de carbón pirolizadas con sus correspondientes desmineralizadas-pirolizadas, se ha observado, en general lo siguiente:

a) El proceso de desmineralización, previo a la pirólisis, ha producido un aumento de la superficie determinada a partir de la adsorción de CO_2 a 298K.

b) Las densidades determinadas con mercurio y helio disminuyen tras el proceso de desmineralización, debido a la eliminación de la materia inorgánica.

c) El volumen total de poros, V_T , de las muestras de carbón desmineralizadas es mayor al de sus correspondientes no desmineralizadas.

9ª.- El comportamiento de los carbones minerales durante su gasificación, con aire seco y con dióxido de carbono, es muy variado, dependiendo de las características de cada uno de ellos.

10ª.- Se ha normalizado el comportamiento de las muestras de carbón en su reacción con el aire,

observándose un buen ajuste, a una ecuación de tercer grado, hasta una fracción de quemado (F.Q.) próxima a 0,55. Cuando se ha normalizado el comportamiento de una muestra a las cinco temperaturas de reacción, se ha detectado que la muestra DP solo se ajusta bien a una única curva para F.Q. inferiores a 0,55; sin embargo, en la muestra C2P se ha encontrado un buen ajuste para todo el intervalo de fracción de quemado.

11ª.- Al determinar la reactividad de las muestras de carbón, en el proceso de gasificación con aire seco, se ha obtenido una buena correlación de aquélla con el rango del carbón, de forma que, en general, la reactividad, a cada temperatura, aumenta al disminuir el rango del carbón.

Esta relación se ha obtenido tanto para las muestras de carbón pirolizadas como para las desmineralizadas-pirolizadas.

12ª.- Se han agrupado las muestras, en cuanto a su gasificación con aire seco, en cuatro grupos, según el comportamiento catalítico de la materia inorgánica de cada muestra:

a) Muestras D5 y D1, en las que la materia mineral no cataliza su gasificación con aire.

b) Muestras A1 y C16, en las que la materia inorgánica cataliza su gasificación con aire, disminuyendo la energía de activación aparente y manteniéndose constante la reactividad.

c) Muestras A, C4 y B, para las que el efecto catalítico se manifiesta aumentando la reactividad, pero manteniéndose constantes las energías de activación aparentes del proceso.

d) Muestras C2, D, E, K y H, en las cuales el efecto catalítico produce un aumento de la reactividad y una disminución de la energía de activación aparente.

- 13ª.- Al igual que para la gasificación con aire, se ha normalizado el comportamiento de los carbones en cuanto a su gasificación en dióxido de carbono, obteniéndose en todos los casos una única curva de tercer grado, que se ajusta satisfactoriamente a lo largo de todo el intervalo de fracciones de quemado.
- 14ª.- Comparando los valores de la reactividad de los carbones minerales en aire y CO_2 , se observa que éstos son más reactivos en aire que en dióxido de carbono, a pesar de que la gasificación en aire se ha estudiado a temperaturas inferiores a las de CO_2 .
- 15ª.- Se ha observado una dependencia entre la reactividad en CO_2 y el rango del carbón, en el sentido de que dicha reactividad aumenta al disminuir el rango de la muestra de carbón.
- 16ª.- En base al efecto catalítico de la materia mineral, en el proceso de gasificación con CO_2 , las muestras de carbón se han dividido en dos grupos:

a) Muestras E y K, en las que aumenta la reactividad y se mantiene prácticamente constante su energía de activación aparente.

b) Muestras A, D, B y H, en las que aumenta la reactividad y disminuye la energía de activación aparente.

17^a. - A la vista de todos los resultados obtenidos, se puede concluir diciendo que el rango del carbón es el parámetro que más influye en los procesos de gasificación de los carbones, tanto con aire como con CO_2 , de tal modo que incluso afecta al comportamiento catalítico de la materia mineral que acompaña al carbón.

BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- BUECHE, A.M.; "The hard truth about our energy future". General Electric, Cor. Research and Development. Marzo (1977).
- 2.- Inventario de recursos de carbón en España. Centro de Estudio de la Energía. Ministerio de Industria y Energía. Febrero (1979).
- 3.- American Society for Testing Materials, ASTM Standards Part 26 (1978).
- 4.- VAN KREVELEN, D.W.; "Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution". Elsevier, Amsterdam (1961).
- 5.- TINGEY, G.L. y MORREY, J.R.; "Coal Structure and Reactivity". TID-26637, Battelle Pac. Northwest Labs., Richland, Washington (1973)
- 6 - IGNASIAK, B.S.; IGNASIAK, T.M. y BERKOWITZ, N.; Rev. Anal. Chem. 2(3), 278 (1975).
- 7.- BARTLE, K.D.; COLLIN, G.; STADELHOFER, J.W. y ZANDER, M.; J. Chem. Technol. Biotechnol., 29(9), 531 (1979).
- 8.- ELLIOTT, M.A.; "Chemistry of Coal Utilization". 2nd Suppl. Vol. Wiley, New York (1981).
- 9.- LARSEN, J.W.; "The Fundamental Organic Chemistry of Coal". (J.W. Larsen, ed.), PB-264119, p. 1-9. University of Tennessee, Knoxville (1975).

- 10.- LARSEN, J.W. y KUEMMERLE, E.W.; Fuel, 55(3), 162 (1976).
- 11.- HEREDY, L.A.; Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 24(1), 142 (1979).
- 12.- STERNBERG, H.W. y DELLE DONNE, C.L.; Fuel, 53(3), 172 (1974).
- 13.- HODEK, W. y KOELLING, G.; Fuel, 52, 220 (1973).
- 14.- MAKABE, M.; HIRANO, Y. y OUCHI, K.; Fuel, 57(2), 289 (1978).
- 15.- MAKABE, M. y OUCHI, K.; Fuel, 58(1), 43 (1979).
- 16.- LARSEN, J.W. y KOVAC, J.; ACS Symp. Ser., 71, 36 (1978).
- 17.- RETCOFSKY, H.L. y LINK, T.A.; "Analytical Methods for Coal and Coal Products". (C. Karr, Jr. ed.), Vol. 2, p. 161. Academic Press, New York (1978).
- 18.- RETCOFSKY, H.L. y FRIEDEL, R.A.; J. Phys. Chem. 77(1), 68 (1973).
- 19.- RETCOFSKY, H.L.; Appl. Spectrosc., 31(2), 116 (1977).
- 20.- CHAKRABARTY, S.R. y KRETSCHMER, H.O.; Fuel, 53(2), 132 (1974).
- 21.- HUSTON, J.L.; SCOTT, R.G. y STUDIER, M.H.; Fuel, 55(4), 281 (1976).

- 22.- WHITEHURST, D.D.; FARCASIN, M. y MITCHELL, T.O.;
"The Nature and Orgin of Asphaltenes in
Processed Coals". EPRI-AF-480. Electric
Power Res. Inst., Palo Alto, California.
- 23.- TINGEY, G.L. y MORREY, J.R.; "Coal Structure
and Reactivity". TID-26637. Battelle Pac.
Northwest Labs., Richland, Washington.
- 24.- HAYATSU, R.; SCOTT, R.G.; MOORE, L.P. y STUDIER,
M.H.; Nature (London), 257, 378 (1975).
- 25.- HAYATSU, R.; WINANS, R.E.; SCOTT, R.G.; MOORE,
L.P. y STUDIER, M.H.; Fuel, 57(9), 541 (1978)
- 26.- STUDIER, M.H.; HAYATSU, R. y WINANS, R.E.;
"Analytical Methods for Coal and Coal
Products" (C. Karr, Jr., ed.), Vol. 2,
p. 43-74, Academic Press, New York (1978).
- 27.- CHAKRABARTTY, S.R. y KRETSCHMER, H.O.; Fuel,
51(2), 160 (1972).
- 28.- VAHRMAN, M.; Chem. Br., 8, 16 (1972).
- 29.- RAJ, S.; Tesis Doctoral, The Pennsylvania State
University, University Park (1976).
- 30.- RETCOFSKY, H.L.; THOMPSON, G.P.; HOUGH, M. y
FRIEDEL, R.A.; ACS Symp. Ser. 71 (142-155)
(1978).
- 31.- LOWRY, H.H.; "Chemistry of Coal Utilization".
Suppl. Vol. Wiley, New York (1963).

- 32.- RUBERTO, R.G. y CRONAUER, D.C.; ACS Symp. Ser. 71, 50 (1978).
- 33.- ATTAR, A. y DUPNIS, F.; Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 24(1), 166 (1979).
- 34.- STERNBERG, H.W.; "Research in Coal Technology: The University's Role". CONF-741091. State University of New York, Buffalo (1975).
- 35.- HIRSCH, P.B.; Proc. Roy. Soc. (London) A 226, 143 (1954).
- 36.- MARSH, H.; Fuel, 44, 253 (1965).
- 37.- KOTLENSKY, W.V. y WALKER, P.L., Jr.; Proc. Carbon Conf., 4th, p. 423 (1959).
- 38.- SPITZER, Z. y ULICKY, L.; Fuel, 55, 21 (1976).
- 39.- DUBININ, M.M.; en "Chemistry and Physics of Carbon". (P.L. Walker, Jr., ed.), Vol. 2, p. 51 (1966).
- 40.- FUGASSI, P.; HUDSON, R. y OSTAPCHENKO, G.; Fuel, 37, 39 (1958).
- 41.- MAGGS, F.A.P.; J. Inst. Fuel, 17, 49 (1943).
- 42.- ZWIETERING, P. y VAN KREVELEN, D.W.; Fuel, 33, 331 (1954).
- 43.- MARSH, H. y SIEMIENIEWSKA, T.; Fuel, 44, 355 (1954).

- 44.- SPITZER, Z.; BIBA, V.; BOHAC, F. y MALKOVA, E.;
Fuel, 56, 313 (1977).
- 45.- DURIF, S.; J. Chem. Phys., 60, 816 (1963).
- 46.- CHICHE, P.; DURIF, S. y PREGERMAIN, S.; Fuel,
44, 5 (1965).
- 47.- LIN, J.S.; HENDRICKS, R.W.; HARRIS, L.A. y YUST,
C.S.; J. Appl. Crystallogr., 11, 621 (1978)
- 48.- SCHOLTEN, J.J.F.; "Porous Carbon Solids". (ed.
R.L. Bond), p. 225, Academic Press, New
York (1967).
- 49.- NELSON, J.R.; Tesis Doctoral, The Pennsylvania
State Univ. (1979).
- 50.- SPENCER, D.H.T. y BOND, R.L.; "Porous Carbon
Solids". (ed. R.L. Bond), p. 87, Academic
Press, New York (1967).
- 51.- MAGGS, F.A.P.; SCHWABE, P.H. y WILLIAMS, J.H.;
Nature (London) 186, 956 (1960).
- 52.- KIPLING, J.J.; SHERWOOD, J.N.; SHOOTER, P.V.;
THOMPSON, N.R. y YOUNG, R.N.; Carbon, 4,
5 (1966).
- 53.- GREGG, S.J. y LANGFORD, J.F.; Trans. Faraday
Soc., 65, 251 (1969).
- 54.- NELSON, J.R.; MAHAJAN, O.P. y WALKER Jr., P.L.;
Fuel, 59, 831 (1979).

- 55.- TSCHAMLER, H. y DE RUIITE, E.; In "Chemistry of Coal Utilization". (H.H. Lowry, ed.), Suppl. Vol, pp. 35-118, Wiley, New York.
- 56.- GRIMES, W.R.; "Coal Science" (ed. M.L. Gorbaty) Vol. 1, Academic Press, New York (1982).
- 57.- MAHAJAN, O.P.; KOMATSU, M. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, Lond. 59, 3 (1980).
- 58.- NANDI, S.P. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 50, 345 (1971).
- 59.- JUNTGEN, H.; KNOBLAUCH, K.; MUNZRER, H.; SCHROTER H.J. y ZUNDORF, D.; "Procc. 4th. London Int. Carbon and Graphite Conf.". p. 441, London: Society of Chem. Ind. (1976).
- 60.- PATEL, R.L.; NANDI, S.P. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 51, 47 (1972).
- 61.- MITCHELL, T.O. y WHITEHURST, D.D.; "Short Contact Time Coal Liquefaction", ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints p. 127, San Francisco, August (1976).
- 62.- PLETT, E.G.; ALKIDAS, A.C.; ROGERS, F.E. y SUMMERFIELD, M.; Fuel, 56, 241 (1977).
- 63.- MONTA, M. e HIROSAWA, K.; Nenryo Kyokai-shi, 53, (564), 263 (1974).

- 64.- NEAVEL, R.C.; Proceedings of the Coals Agglomeration and Conversion Symposium, West Virginia University, p. 120, Morgantown: W. Virginia Geological and Economic Survey.
- 65.- WALKER Jr., P.L.; "Microporosity in Coal: its Characterization and its Implications for Coal Utilization", Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 300, 65-81 (1981).
- 66.- FARNSWORTH, J.K.; LEONARD, H.F. y WINTRELL, R.; "Application of the K-T Coal Gasification Process for the Steel Industry". 104th AIME Ann. Mtg., New York, Febrero (1975).
- 67.- BERKOWITZ, N.; "An Introduction to Coal Technology". Academic Press, New York (1979)
- 68.- HARKER, J.H. y BACKHURST, J.R.; "Fuel y Energy", Academic Press, New York (1981).
- 69.- HIPPO, E.J. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 54, 245 (1975).
- 70.- WALKER, P.L., Jr.; SHELEF, M. y ANDERSON, R.; en "Chemistry and Physics of Carbon". (ed. P.L. Walker, Jr.), Vol. 4, p. 287 (1968).
- 71.- WALKER, P.L., Jr.; RUSINKO, F., Jr. y AUSTIN, L.G.; "Advances in Catalysis". Vol. 11, p. 133 (1959).

- 72.- LINDEN, H.R.; BODLE, W.W.; LEE, B.S. y UYAS, K.C.; "Production of high-Bru gas from Coal" Ann. Review of Energy, Vol. 1 (1976).
- 73.- CUSUMANO, J.A.; DALLA BETA, R.A. y LEVY, R.B.; "Catalysis in Coal Conversion". Academic Press (1978).
- 74.- TOMITA, A.; MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 56, 137 (1977).
- 75.- JOHNSON, J.L.; Adv. in Chem. Series N. 131, Amer. Chem. Soc., 145, (1974).
- 76.- WALKER, P.L., Jr.; "Adv. in Coal Util. Tech." (1979).
- 77.- RADOVIC, L.R.; Tesis Doctoral, The Pennsylvania State University (1982).
- 78.- MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L., Jr.; en "Analytical Methods for Coal and Coal Products". (ed. C. Karr, Jr.) Vol. 2, p. 465, Academic Press (1978).
- 79.- HOLSTEIN, W.L. y BOUDART, M.; Fuel, 62, (1983).
- 80.- JOHNSON, J.L.; Catal. Rev.-Sci. Eng., 14(1), 131 (1976).
- 81.- McKEE, D.W.; Carbon, 17, 419 (1979).
- 82.- BAKER, R.T.K. y CHLUDZINSKI, J.J., Jr.; Carbon, 19, 75 (1981).

- 83.- JENKINS, R.G.; NANDI, S.P. y WALKER, P.L., Jr.;
Fuel, 52, 288 (1973).
- 84.- WILKS, R.; SAMUELS, E. y GARDNER, N.; "Catalysed
gasification of coal chars". ACS Div. Fuel
Chem. Proc. 18, N. 1 (1973).
- 85.- HAYNS, W.P.; GAVIOR, S.J. y FORNEY, A.J.; Div.
Fuel Chem. 165th, Nat. Mtg. Am. Chem. Soc.,
Vol. 18, N. 2 (1973).
- 86.- TOMITA, A.; MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L., Jr.;
ACS Div. Fuel Chem. 18, N. 1 (1977).
- 87.- DUVAL, X.; J. Chim. Phys.; 47, 339 (1950).
- 88.- CHUKHANOV, Z.F.; Fuel, 19, 17, 49, 64 (1940).
- 89.- ARTHUR, J.R.; Nature, 157, 732 (1946).
- 90.- BRIDGER, G.W.; Nature, 157, 236 (1946).
- 91.- ARTHUR, J.R.; Trans. Faraday Soc., 47, 164 (1951)
- 92.- ROSSBERG, M.Z.; Elektrochem. 60, 952 (1956).
- 93.- SMITH, J.M.; "Chemical Engineering Kinetics".
Third ed., Mc Graw Hill, New York (1981).
- 94.- WALKER, P.L., Jr. y WRIGHT, C.C.; Fuel, 31, 45
(1952).
- 95.- ARTHUR, J.R.; BANGHAM, D.H. y BOWRING, J.R.;
"Third Symposium on Flame, Combustion and
Explosion Phenomena", p. 466, Willians and
Wilkins, Baltimore (1949).

- 96.- ARTHUR, J.R. y BOWRING, J.R.; Ind. Eng. Chem.,
43, 528 (1951).
- 97.- LEWIS, W.K.; GILLILAND, E.R. y PAXTON, R.R.;
Ind. Eng. Chem., 46, 1327 (1954).
- 98.- DAY, R.J.; Tesis Doctoral, The Pennsylvania State
University (1949).
- 99.- LAINE, N.R.; VASTOLA, F.J. y WALKER, P.L., Jr.;
J. Phys. Chem., 67, 2030 (1963).
- 100.-HENNING, G.R.; Proc. Fifth Carbon Conf., Pergamon
Press, 143 (1962).
- 101.-HARKER, H.; GALLAGER, J.T. y PARKIN, A.; Carbon,
4, 401(1966).
- 102.-MROZOWSKI, S. y WOBSCHELL, D.J.; J. Chem. Phys.,
58, 915 (1961).
- 103.-HART, P.J.; VASTOLA, F.J. y WALKER, P.L., Jr.;
Carbon, 5, 363 (1967).
- 104.-TAYLOR, R.; Tesis Doctoral, The Pennsylvania
State University (1982).
- 105.-CHEN, C.J. y BACK, M.H.; Carbon, 17, 495 (1979).
- 106.-WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 18, 447 (1980).
- 107.-LEWIS, P.F. y SIMONS, G.A.; Combustion Sci. Tech.
20, 117 (1979).

- 108.- SIMONS, G.A. y FINSON, M.L.; Combustion Sci. Tech., 19, 217 (1979).
- 109.- HEUCHAMPS, C.; DUVAL, X. y LETORT, M.; Comp. Rend., 260, 1160 (1965).
- 110.- LANG, F.M.; MAGNIER, P. y MAY, S.; Proceeding of the Fifth Conference on Carbon, Pergamon Press, Vol. 1, p. 171, New York (1962).
- 111.- VASTOLA, F.J. y WALKER, P.L., Jr.; J.Chim. Phys. 58, 20 (1961).
- 112.- LONG, F.J. y SYKES, K.W.; J. Chim. Phys., 47, 361 (1950).
- 113.- MARSH, H.; TAYLOR, D.A. y LANDER, J.R.; Carbon, 19, 375 (1981).
- 114.- BAKER, R.T.K. y CHLUDZINSKI, J.J., Jr.; Carbon, 19, 75 (1981).
- 115.- LONG, F.J. y SYKES, K.W.; Proc. Roy. Soc., (London), A215, 100 (1952).
- 116.- ALLARDICE, D.J. y WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 8, 375 (1970).
- 117.- MCKEE, D.W.; en "Chemistry and Physics of Carbon" (eds. P.L. Walker, Jr. y P.A. Thrower) Vol. 16, p. 1, Dekker, New York (1981).
- 118.- RADOVIC, L.R.; WALKER, P.L., Jr. y JENKINS, R.G.; J. Catal., 82, 382 (1983).

- 119.- WALKER, P.L., Jr.; VASTOLA, F.J. y HART, P.J.;
"Fundamentals of Gas-Surface Interactions"
(ed. H. Saltsburg) p. 307, Academic Press,
New York (1967).
- 120.- GADSBY, J.; LONG, F.J.; SLEIGHTHOLM, P. y SYKES,
K.W.; Proc. Roy. Soc. (London) A193, 357
(1948).
- 121.- LEWIS, W.K.; GILLILAND, E.R. y McBRIDE, G.T.,
Jr.; Ind. Engng. Chem., 41, 1213 (1949).
- 122.- REIF, A.E.; J. Phys. Chem., 56, 778 (1952).
- 123.- STRANGE, J.F. y WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 14,
345 (1976).
- 124.- BONNER, F. y TURKEVICH, J.; J. Am. Chem. Soc.,
73, 561 (1951).
- 125.- REIF, A.E.; J. Phys. Chem., 56, 785 (1952).
- 126.- ERGUN, S.; J. Phys. Chem., 60, 480 (1956).
- 127.- KEY, A.; Gas Research Board Commun. (London)
N. G.R.B. 40 (1948).
- 128.- STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.; J. Chim. Phys.,
47, 356 (1950).
- 129.- THRING, M.W. y PRICE, P.H.; Iron and Coal
Trades Rev., 169, 347 (1954).
- 130.- VASTOLA, F.J.; Tesis Doctoral. The Pennsylvania
State University (1959).

- 131.- DUVAL, X.J.; J. Chim. Phys., 44, 296 (1947).
- 132.- BIEDERMAN, D.L.; MILES, A.J.; VASTOLA, F.J.
y WALKER, P.L., Jr.; Carbon, 14, 35 (1976).
- 133.- McKEE, D.W.; Carbon, 20, 59 (1982).
- 134.- RUCKENSTEIN, E. y PULVERMACHER, B.; J. Catal.,
29, 244 (1973).
- 135.- FLYNN, P.C. y WANKE, S.E.; J. Catal., 34, 390
(1974).
- 136.- American Society for Testing Materials, ASTM;
Standards Part, 26, N. D3173-73 (1976).
- 137.- ASTM; Standards Part 26, N. D3175-73 (1976).
- 138.- ASTM; Standards Part 26, N. D3174-73 (1976).
- 139.- BISHOP, M. y WARD, D.L.; "The Direct
Determination of Mineral Matter in Coal",
Fuel, 37, 191 (1958).
- 140.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; RODRIGUEZ REINOSO, F.;
BAÑARES MUÑOZ, M.A. y LINARES SOLANO, A.,
An. Quim., 72, 441 (1976).
- 141.- LINARES SOLANO, A.; Tesis Doctoral, Universidad
de Granada (1974).
- 142.- Handbook of Chemistry and Physics. 59th Edition,
1980-83.

- 143.- NIGHTINGALE, R.E.; YOSHIKAWA, H.H. y LOSTY, H.H.W.; "Nuclear Graphite" Chapter 6, Academic Press, New York (1962).
- 144.- WASHBURN, E.W.; Proc. National Acad. Sci., 7, 115 (1959).
- 145.- GIVEN, P.H. y YARZAB, R.F.; "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Vol. II, Chapter 20, Academic Press (1978).
- 146.- PARR, S.W.; "The Analysis of Fuel, Gas, Water and Lubricants", 4th ed., pp. 49-50, McGraw Hill, New York (1932).
- 147.- Fossil Energy Report, FE-2286-32, "Preparation of a Coal Conversion System Technical Data Book", U.S. Dept. of Energy, Prepared by Institute of Gas Technology, Chicago (1979).
- 148.- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- 149.- KAGANER, M.G.; Zhur. Fiz. Khim., 33, 2202 (1959)
- 150.- DUBININ, M.M. y RADUSHKEVIC, L.V.; Dokl. Akad. Nank., U.S.S.R., 55, 331 (1947).
- 151.- DUBININ, M.M.; ZAVERINA, E.D. y RADUSHKEVICH, L.V.; Zhur. Fiz. Khim., 21, 1351 (1947).
- 152.- McCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F.; J. Col. Interface Science, 23, 577 (1967).

- 153.- YOUNG, D.M. y CROWELL, A.D.; "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London (1962).
- 154.- GREGG, S.J. y SING, K.S.W.; "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967).
- 155.- SUNBERG, E.M.; PETERS, W.A. y HOWARD, J.B.; "Products Combustion and Kinetics of Lignite Pyrolysis", Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop., 17, 37 (1978).
- 156.- VAN HECK, K.H.; JUNTGEN, H. y PETERS, W.; J. of the Institute of Fuel, 299, June (1973).
- 157.- GAN, H.; NANDI, S.P. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 51, 277 (1972).
- 158.- JENKINS, R.G. y MITCHELL, S.C.; Fuel, 57, 394 (1978).
- 159.- CHAKRABARTI, J.N.; "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Vol. 1, Chapter 9, p. 284, Academic Press (1978).
- 160.- SINHA, R.K. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 51, 125 (1972).
- 161.- MEAGHER, J.; STOCKBURGER, L.; BAILEY, E.M. y HUFF, O.; Atmos. Environ, 12, 2197 (1978).

- 162.- LINDBERG, S.E.; HARRISS, R.C.; TURNER, R.R.; SHRINER, D.S. y HUFF, O.; "Mechanisms and Rates of Atmospheric Deposition of Selected Trace Elements and Sulfate to a Deciduous Forest Watershed". ORNL/TM-6674, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1979).
- 163.- "Efficient Use of Fuel", 1969 Impression, p. 431, H.M. Stationery Office, London, England (1969).
- 164.- CHAKRABARTI, J.N. y SINHA, N.K.; Proc. Indian Sci. Congr., 63rd Part III, p. 114, Calcuta India (1976).
- 165.- TEICHMULER, M.; Microsc. Acta, 77(2), 114 (1975).
- 166.- SEYLER, C.A.; Proc. Conf. Ultrafine Struct. Coals Cokes, p. 270, BCURA, London (1944), Proc. S. Wales Inst. Eng., 63(3), 213 (1948)
- 167.- LINARES SOLANO, A.; MAHAJAN, O.P. y WALKER; P.L., Jr.; Fuel, 58, 327 (1979).
- 168.- PETRAKIS, L. y GRANDY, D.W.; Fuel, 60, 120 (1980).
- 169.- SATO, H. y AKAMATU, H.; Fuel, 33, 195 (1954).
- 170.- DOYLE, W.S.; Strip Mining of Coal: Environmental Solutions (1976), Noyes Data Corp.; New Jersey (1976).

- 171.- DOWNS, C.G. y STOCKS, J.; "Environmental Impact of Mining", Halstead Press, Somerset, Britain (1977).
- 172.- THOMPSON, R.E.; McELROY, M.W. y CARR, R.C.; Proc. Seminar NOx Centr. Technol., Electric Power Research Institute, California, SR-39 (1976).
- 173.- EPA Symp. Fabric Filters Contr. Sub-Micron Particles, EPA-650/2-74-043 (1974).
- 174.- GOLDSCHMIDT, V.M.; Ind. Eng. Chem., 27, 1100 (1935), J. Chem. Soc., 655 (1937).
- 175.- ZUBOVIC, P.; Adv. Chem. Ser., 55, 221 (1966).
- 176.- GLUSKOTER, H.J.; Adv. Chem. Ser., 141, 1 (1975).
- 177.- RUCH, R.R.; GLUSKOTER, H.J. y SHIMP, N.F.; Illinois State Geological Survey, Environmental Geology Note 72 (1974).
- 178.- MAGEE, E.M. y otros; EPA Environmental Protection Tech. Series, EPA-R2-73-249 (1973).
- 179.- WATT, J.D.J.; Institute Fuel, 42, 99, 131 (1969)
- 180.- BROWN, N.A. y otros; J. Inst. F., 38, 198 (1965).
- 181.- PIPERNO, E.; ACS Adv. Chem. Ser., 141, 192 (1975).

- 182.- SPACKMAN, W. y otros; Penna. State Univ. Final Rep. to ERDA, FE-0390-2 (1976).
- 183.- WATT, J.D.; "The Physical and Chemical Behavior of the Mineral Matter in Coal Under Conditions Met in Combustion Plant", Part. 1, BCURA, Lit. Survey, Leatherhead, England (1968).
- 184.- O'GORMAN, J.V. y WALKER, P.L., Jr.; "Mineral Matter and Trace Elements in U.S. Coals", Res. Dev. Rep. N. 61, Interine Rep. N. 2, Off. Coal Res., U.S. Dep. Inter., Washington D.C. (1972).
- 185.- WALKER, P.L., Jr. y GELLER, I.; Nature, 178, 1001, London (1956).
- 186.- MARSH, H. y O'HAIR, T.F.; Fuel, 45, 301 (1966).
- 187.- NANDI, S.P. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, Lond., 43, 385 (1964).
- 188.- WALKER, P.L., Jr.; AUSTIN, L.G. y NANDI, S.P.; "Chemistry and Physics of Carbon" (ed. P.L. Walker, Jr.) Vol. 2, p. 257 (1966).
- 189.- ANDERSON, R.B.; BAYER, J. y HOFER, L.J.E.; Fuel, 44, 443 (1965).
- 190.- KROGER, C. y MUES, G.; Brennst.- Chem., 42, 77 (1961).
- 191.- FRANKLIN, R.E.; Trans. Faraday Soc., 45, 274 (1949).

- 192.- DULHUNTY, J.A. y PENROSE, R.E.; Fuel, 30, 109 (1951).
- 193.- CHAKRABARTTY, S.K. y BERKOWITZ, N.; American Chemical Society Fuel Chemistry Division, 174th Meeting, Chicago, Illinois (1977).
- 194.- WALKER, P.L., Jr.; "Industrial Heating", 16, November (1966).
- 195.- ASHU, J.A.; NSAKALA, N.Y.; MAHAJAN, O.P. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 57, 250 (1978).
- 196.- MAHAJAN, O.P.; YARZAB, R. y WALKER, P.L., Jr.; Fuel, 57, 643 (1978).
- 197.- WALKER, P.L., Jr.; "Scientific Problems of Coal Utilization" DOE Symposium Series 46 (1978).
- 198.- BOND, G.C.; "Catalysis by Metals", Academic Press, New York (1962).
- 199.- CREMER, E.; Advances in Catalysis, 7, 75 (1955).
- 200.- HEUCHAMPS, C.; Tesis Doctoral, Université de Nancy (1960).
- 201.- RAKSZAWSKI, J.F. y PARKER, W.E.; Carbon, 2, 53 (1964).
- 202.- THOMAS, J.M.; "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 1 (P.L. Walker, Jr., ed.) Dekker, New York (1966).

- 203.- WICKE, E.; Proceedings of the Fifth Symposium on Combustion, Reinhold, New York (1955).
- 204.- WALKER, P.L., Jr.; MAHAJAN, O.P. y KOMATSU, M.; ACS, Fuel Chemistry Division Meeting, September (1979).
- 205.- KAWANA, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 574 (1954).
- 206.- SMECHKOVA, A.F. y FRANK-KAMENETSKII, D.A.; Acta Physicochim., U.S.S.R., 12, 879 (1940).

APENDICE

TABLA A - 1

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,059	0,271
0,082	0,280
0,108	0,294
0,140	0,310
0,183	0,333
0,250	0,352

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,673	4,148
4,499	6,897
7,044	10,003
9,343	12,633
11,513	14,881
12,935	16,624

MUESTRA D1

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,042	1,150
0,059	1,207
0,079	1,332
0,094	1,380
0,101	1,470

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,253	4,388
4,132	7,178
6,571	9,958
9,240	12,428
11,489	14,353
13,035	15,689

TABLA A - 2

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA A1

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,051	0,101
0,077	0,108
0,115	0,116
0,124	0,173
0,131	0,188

CO₂

P/P ₀ × 10 ⁴	V(cm ³ /g)
8,502	1,535
10,582	1,817
12,268	2,079
13,667	2,364
15,686	2,626

MUESTRA C-16

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,056	0,247
0,078	0,263
0,106	0,277
0,141	0,299
0,192	0,324
0,277	0,365

CO₂

P/P ₀ × 10 ³	V(cm ³ /g)
2,082	2,152
2,685	2,894
3,394	3,395
4,243	3,935
5,346	4,535
6,809	5,349

TABLA A - 3

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA A

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,005	0,719
0,023	0,964
0,045	1,097
0,064	1,181
0,098	1,310
0,208	1,556

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,714	3,834
2,825	5,169
3,576	5,973
6,587	6,980
8,910	7,602

MUESTRA C2

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,079	0,884
0,105	0,929
0,135	0,975
0,170	1,029
0,218	1,099
0,290	1,186

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,562	1,093
2,066	1,432
2,604	1,724
3,211	2,019
3,986	2,408
5,053	2,826

TABLA A - 4

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA D

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,029	1,103
0,057	1,231
0,069	1,261
0,083	1,310
0,109	1,373

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
3,284	4,191
4,477	5,110
7,271	6,652
8,273	7,380
10,080	8,201

MUESTRA C4

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,014	0,728
0,016	0,800
0,019	0,824
0,023	0,855
0,028	0,877
0,034	0,902

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
6,391	1,901
7,809	2,376
9,148	2,708
10,491	2,993
11,955	3,242
13,652	3,506

TABLA A - 5

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA E

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,090	0,418
0,125	0,449
0,162	0,478
0,206	0,507
0,246	0,531
0,287	0,554

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
3,210	2,001
5,410	2,866
7,523	3,574
9,825	4,164
11,893	4,678
12,950	4,989

MUESTRA K

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,077	0,121
0,112	0,128
0,153	0,145
0,202	0,154
0,245	0,177
0,289	0,180

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,032	4,485
5,002	8,707
7,236	10,770
9,624	12,507
11,593	13,616
12,949	14,352

TABLA A - 6

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA B

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,033	1,222
0,046	1,289
0,077	1,431
0,092	1,480
0,120	1,543

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,603	4,409
3,417	5,351
5,230	6,790
6,027	7,300
8,209	7,958

MUESTRA H

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,074	0,258
0,108	0,300
0,152	0,337
0,201	0,373
0,245	0,401
0,287	0,429

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,708	4,621
5,238	6,725
7,594	8,103
9,875	9,129
11,788	9,883
13,447	10,453

TABLA A - 7

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA D5P

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,108	0,116
0,150	0,124
0,196	0,125
0,254	0,128
0,330	0,129
0,441	0,152

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,957	4,543
2,458	5,721
2,943	6,756
3,481	7,723
4,839	9,887

MUESTRA D1P

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,102	0,467
0,140	0,485
0,183	0,524
0,236	0,549
0,304	0,614
0,403	0,663

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,382	5,152
3,110	6,450
3,859	7,691
4,717	8,952
5,827	10,244
7,570	11,561

TABLA A - 8

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA A1P

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,068	0,769
0,091	0,961
0,110	1,281
0,140	1,429
0,180	1,570
0,245	1,690

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,771	9,172
2,971	13,455
5,302	18,902
7,527	23,753
9,924	26,798

MUESTRA C16P

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,091	0,256
0,125	0,256
0,164	0,256
0,211	0,256
0,274	0,256
0,364	0,256

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,699	7,353
2,076	8,676
2,450	9,721
3,177	11,745
3,722	12,867

TABLA A - 9

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA AP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,003	38,253
0,043	48,479
0,218	55,640
0,226	57,360
0,240	58,645

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,013	9,611
1,713	13,462
2,865	18,179
4,713	23,711
6,560	27,590
9,170	31,828
11,305	34,532

MUESTRA C2P

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,041	3,033
0,051	3,332
0,062	3,535
0,075	3,693
0,084	4,048
0,106	4,144

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,458	5,143
3,083	6,525
3,793	7,619
4,695	8,476
5,700	9,602
6,728	11,172

TABLA A - 10

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA DP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,135	3,467
0,147	3,692
0,189	3,871
0,269	4,227
0,293	4,484
0,311	4,738

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,506	11,727
3,462	19,894
5,715	26,071
7,649	30,037
9,653	33,250
11,552	35,819

MUESTRA C4P

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,046	4,091
0,058	4,370
0,071	4,563
0,087	4,714
0,099	5,065
0,125	5,174

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,661	3,684
3,549	4,508
4,536	5,245
5,777	5,947
7,452	6,725
10,033	7,695

TABLA A - 11

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA EP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,003	19,002
0,032	44,399
0,132	50,820
0,205	52,720
0,251	53,798
0,300	54,811

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
5,016	14,934
7,107	17,735
8,944	19,945
10,611	21,338
12,083	22,656
13,153	23,441

MUESTRA KP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,003	35,457
0,019	57,581
0,073	74,182
0,195	80,975
0,255	88,124

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
3,585	23,359
6,355	30,552
8,660	35,212
10,394	37,865
11,747	40,012
13,135	41,622

TABLA A - 12

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA BP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,015	43,061
0,098	46,356
0,152	48,858
0,214	51,311
0,271	53,320

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,793	11,870
3,163	16,858
5,736	22,964
9,146	28,262
11,601	31,224

MUESTRA HP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,218	0,620
0,230	0,638
0,243	0,646
0,261	0,658
0,272	0,670

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
3,032	5,268
5,407	7,091
6,975	8,286
10,396	9,846
12,435	10,648
13,597	11,086

TABLA A - 13

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA D5DP

N₂

P/P _o	V(cm ³ /g)
0,096	1,690
0,132	1,893
0,174	2,061
0,228	2,213
0,298	2,510
0,416	2,638

CO₂

P/P _o x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,590	7,646
3,395	9,216
4,264	10,592
5,228	12,183
6,484	13,833
8,175	15,926

MUESTRA D1DP

N₂

P/P _o	V(cm ³ /g)
0,080	3,021
0,106	3,444
0,137	3,747
0,175	4,068
0,216	4,664
0,295	4,881

CO₂

P/P _o x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,648	8,501
3,409	10,423
4,204	12,006
5,143	13,735
7,856	17,692

TABLA A - 14

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA A1DP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,036	2,477
0,043	2,739
0,049	2,948
0,058	3,099
0,072	3,493

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,781	9,708
2,544	12,520
2,848	13,572
3,122	14,515
3,409	15,371
3,717	16,208

MUESTRA C16DP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,085	1,881
0,117	2,045
0,153	2,176
0,201	2,281
0,261	2,503
0,366	2,523

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
1,624	8,886
1,923	10,488
2,187	11,768
2,466	12,878
2,733	13,986
3,073	15,059

TABLA A - 15

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA ADP

N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ /g)	P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
0,124	16,330	1,984	16,156
0,169	18,488	4,081	24,243
0,178	24,772	5,554	28,291
0,313	26,030	8,816	34,711
0,381	27,331	11,602	38,709

MUESTRA C2DP

N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ /g)	P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
0,074	2,545	1,695	11,614
0,099	2,872	2,238	15,214
0,127	3,154	2,770	17,022
0,162	3,374	3,135	18,606
0,205	3,748	3,579	20,047
0,274	3,982	4,095	21,572



TABLA A - 16

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA DDP

N₂

CO₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,002	12,259
0,054	16,304
0,115	18,870
0,159	21,131
0,347	23,444

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
3,465	21,334
7,034	30,096
9,403	34,126
11,009	36,389
12,312	37,988
13,931	39,786

MUESTRA C4DP

N₂

CO₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,109	2,531
0,153	3,065
0,204	3,581
0,269	4,226
0,360	5,165
0,502	6,579

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,585	8,133
3,448	10,193
4,352	12,343
5,493	14,339
7,030	16,537
9,100	19,720

TABLA A-17

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA EDP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,052	20,601
0,130	23,829
0,144	25,911
0,175	28,084
0,214	29,967
0,270	31,171

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
4,008	18,573
6,269	23,377
8,322	26,494
10,206	28,821
11,814	30,654
13,395	32,052

MUESTRA KDP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,003	50,704
0,056	74,419
0,153	91,463
0,204	97,439
0,269	101,262
0,309	104,488

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,747	21,214
5,666	31,385
7,995	36,839
9,596	44,002
11,552	47,212
13,016	48,988

TABLA A - 18

DATOS DE ADSORCION DE N₂ A 77K Y CO₂ a 298K

MUESTRA BDP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,003	23,544
0,169	39,640
0,176	47,171
0,271	49,089
0,298	49,930

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
2,587	17,502
4,395	23,520
5,735	26,860
8,550	32,191
10,536	35,061
12,578	37,532

MUESTRA HDP

N₂

P/P ₀	V(cm ³ /g)
0,040	13,652
0,121	18,217
0,169	25,219
0,217	28,173
0,252	30,489
0,288	33,132

CO₂

P/P ₀ x 10 ³	V(cm ³ /g)
3,040	21,897
6,224	31,164
8,418	35,580
10,288	38,765
11,913	40,964
13,119	42,403

TABLA A - 19

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D5

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,002
3	2500,0	0,004
4	1875,0	0,006
5	1500,0	0,006
10	750,0	0,008
15	500,0	0,008
20	375,0	0,013
25	300,0	0,013
30	250,0	0,015
35	214,2	0,015
40	187,5	0,015
45	166,6	0,015
50	150,0	0,015
100	75,0	0,015
150	50,0	0,017
200	37,5	0,017
250	30,0	0,019
300	25,0	0,021
350	21,4	0,021
400	18,7	0,021
450	16,6	0,021
500	15,0	0,021
600	12,5	0,021
700	10,7	0,021
800	9,4	0,021
900	8,3	0,021
1000	7,5	0,021
1100	6,8	0,021
1200	6,3	0,021
1300	5,8	0,021
1400	5,4	0,021
1500	5,0	0,021
1600	4,7	0,021
1700	4,4	0,021
1800	4,2	0,021
1900	3,9	0,021
2000	3,7	0,023

TABLA A - 20

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D1

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,004
3	2500,0	0,007
4	1875,0	0,011
5	1500,0	0,016
10	750,0	0,020
15	500,0	0,024
20	375,0	0,027
25	300,0	0,029
30	250,0	0,029
35	214,2	0,031
40	187,5	0,031
45	166,6	0,033
50	150,0	0,038
100	75,0	0,040
150	50,0	0,040
200	37,5	0,042
250	30,0	0,042
300	25,0	0,044
350	21,4	0,044
400	18,7	0,044
450	16,6	0,047
500	15,0	0,047
600	12,5	0,047
700	10,7	0,047
800	9,4	0,047
900	8,3	0,047
1000	7,5	0,047
1100	6,8	0,049
1200	6,3	0,049
1300	5,8	0,049
1400	5,4	0,049
1500	5,0	0,049
1600	4,7	0,049
1700	4,4	0,049
1800	4,2	0,049
1900	3,9	0,049
2000	3,7	0,049

TABLA A - 21

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA A1

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,005
3	2500,0	0,013
4	1875,0	0,013
5	1500,0	0,015
10	750,0	0,015
15	500,0	0,018
20	375,0	0,018
25	300,0	0,018
30	250,0	0,020
35	214,2	0,020
40	187,5	0,020
45	166,6	0,020
50	150,0	0,020
100	75,0	0,020
150	50,0	0,020
200	37,5	0,023
250	30,0	0,025
300	25,0	0,028
350	21,4	0,030
400	18,7	0,030
450	16,6	0,030
500	15,0	0,030
600	12,5	0,030
700	10,7	0,033
800	9,4	0,033
900	8,3	0,033
1000	7,5	0,033
1100	6,8	0,035
1200	6,3	0,038
1300	5,8	0,040
1400	5,4	0,040
1500	5,0	0,040
1600	4,7	0,040
1700	4,4	0,040
1800	4,2	0,040
1900	3,9	0,040
2000	3,7	0,040

TABLA A - 22

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C16

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,016
3	2500,0	0,043
4	1875,0	0,043
5	1500,0	0,043
10	750,0	0,065
15	500,0	0,065
20	375,0	0,075
25	300,0	0,076
30	250,0	0,077
35	214,2	0,080
40	187,5	0,081
45	166,6	0,081
50	150,0	0,082
100	75,0	0,086
150	50,0	0,087
200	37,5	0,087
250	30,0	0,089
300	25,0	0,090
350	21,4	0,090
400	18,7	0,090
450	16,6	0,090
500	15,0	0,091
600	12,5	0,093
700	10,7	0,094
800	9,4	0,094
900	8,3	0,095
1000	7,5	0,095
1100	6,8	0,097
1200	6,3	0,099
1300	5,8	0,099
1400	5,4	0,099
1500	5,0	0,099
1600	4,7	0,103
1700	4,4	0,103
1800	4,2	0,103
1900	3,9	0,104
2000	3,7	0,106

TABLA A - 23

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA A

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,006
3	2500,0	0,011
4	1875,0	0,015
5	1500,0	0,017
10	750,0	0,024
15	500,0	0,030
20	375,0	0,033
25	300,0	0,037
30	250,0	0,040
35	214,2	0,041
40	187,5	0,043
45	166,6	0,044
50	150,0	0,047
100	75,0	0,056
150	50,0	0,061
200	37,5	0,064
250	30,0	0,064
300	25,0	0,066
350	21,4	0,068
400	18,7	0,071
450	16,6	0,071
500	15,0	0,074
600	12,5	0,076
700	10,7	0,080
800	9,4	0,085
900	8,3	0,085
1000	7,5	0,088
1100	6,8	0,090
1200	6,3	0,091
1300	5,8	0,092
1400	5,4	0,094
1500	5,0	0,094
1600	4,7	0,098
1700	4,4	0,098
1800	4,2	0,098
1900	3,9	0,098
2000	3,7	0,098

TABLA A - 24

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C2

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,002
3	2500,0	0,007
4	1875,0	0,010
5	1500,0	0,012
10	750,0	0,017
15	500,0	0,019
20	375,0	0,021
25	300,0	0,021
30	250,0	0,024
35	214,2	0,024
40	187,5	0,024
45	166,6	0,024
50	150,0	0,024
100	75,0	0,024
150	50,0	0,026
200	37,5	0,026
250	30,0	0,031
300	25,0	0,033
350	21,4	0,033
400	18,7	0,033
450	16,6	0,033
500	15,0	0,033
600	12,5	0,033
700	10,7	0,036
800	9,4	0,036
900	8,3	0,036
1000	7,5	0,036
1100	6,8	0,036
1200	6,3	0,041
1300	5,8	0,041
1400	5,4	0,041
1500	5,0	0,045
1600	4,7	0,045
1700	4,4	0,045
1800	4,2	0,045
1900	3,9	0,045
2000	3,7	0,045

TABLA A - 25

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,005
3	2500,0	0,009
4	1875,0	0,019
5	1500,0	0,021
10	750,0	0,033
15	500,0	0,042
20	375,0	0,047
25	300,0	0,049
30	250,0	0,052
35	214,2	0,054
40	187,5	0,054
45	166,6	0,056
50	150,0	0,059
100	75,0	0,068
150	50,0	0,068
200	37,5	0,073
250	30,0	0,073
300	25,0	0,077
350	21,4	0,080
400	18,7	0,080
450	16,6	0,080
500	15,0	0,082
600	12,5	0,087
700	10,7	0,087
800	9,4	0,094
900	8,3	0,096
1000	7,5	0,101
1100	6,8	0,101
1200	6,3	0,103
1300	5,8	0,105
1400	5,4	0,113
1500	5,0	0,115
1600	4,7	0,115
1700	4,4	0,120
1800	4,2	0,120
1900	3,9	0,122
2000	3,7	0,122

TABLA A - 26

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C4

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,004
3	2500,0	0,004
4	1875,0	0,013
5	1500,0	0,013
10	750,0	0,013
15	500,0	0,024
20	375,0	0,024
25	300,0	0,028
30	250,0	0,028
35	214,2	0,028
40	187,5	0,031
45	166,6	0,031
50	150,0	0,032
100	75,0	0,037
150	50,0	0,038
200	37,5	0,039
250	30,0	0,039
300	25,0	0,041
350	21,4	0,041
400	18,7	0,041
450	16,6	0,041
500	15,0	0,041
600	12,5	0,042
700	10,7	0,042
800	9,4	0,043
900	8,3	0,043
1000	7,5	0,043
1100	6,8	0,043
1200	6,3	0,046
1300	5,8	0,046
1400	5,4	0,046
1500	5,0	0,046
1600	4,7	0,047
1700	4,4	0,047
1800	4,2	0,047
1900	3,9	0,048
2000	3,7	0,049

TABLA A - 27

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA E

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,008
3	2500,0	0,014
4	1875,0	0,018
5	1500,0	0,021
10	750,0	0,036
15	500,0	0,049
20	375,0	0,052
25	300,0	0,057
30	250,0	0,060
35	214,2	0,062
40	187,5	0,066
45	166,6	0,066
50	150,0	0,068
100	75,0	0,075
150	50,0	0,079
200	37,5	0,081
250	30,0	0,081
300	25,0	0,084
350	21,4	0,086
400	18,7	0,088
450	16,6	0,088
500	15,0	0,089
600	12,5	0,093
700	10,7	0,093
800	9,4	0,097
900	8,3	0,097
1000	7,5	0,103
1100	6,8	0,106
1200	6,3	0,109
1300	5,8	0,109
1400	5,4	0,114
1500	5,0	0,114
1600	4,7	0,114
1700	4,4	0,114
1800	4,2	0,114
1900	3,9	0,114
2000	3,7	0,114

TABLA A - 28

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA K

$P(\text{Kg}/\text{cm}^2)$	$R \text{ (nm)}$	$V_p \text{ (cm}^3/\text{g)}$
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,009
3	2500,0	0,021
4	1875,0	0,038
5	1500,0	0,043
10	750,0	0,077
15	500,0	0,094
20	375,0	0,102
25	300,0	0,111
30	250,0	0,115
35	214,2	0,119
40	187,5	0,128
45	166,6	0,132
50	150,0	0,136
100	75,0	0,149
150	50,0	0,153
200	37,5	0,162
250	30,0	0,162
300	25,0	0,162
350	21,4	0,166
400	18,7	0,166
450	16,6	0,170
500	15,0	0,175
600	12,5	0,179
700	10,7	0,179
800	9,4	0,183
900	8,3	0,183
1000	7,5	0,187
1100	6,8	0,192
1200	6,3	0,196
1300	5,8	0,196
1400	5,4	0,200
1500	5,0	0,205
1600	4,7	0,205
1700	4,4	0,205
1800	4,2	0,205
1900	3,9	0,205
2000	3,7	0,209

TABLA A - 29

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA B

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,004
3	2500,0	0,008
4	1875,0	0,013
5	1500,0	0,016
10	750,0	0,029
15	500,0	0,036
20	375,0	0,043
25	300,0	0,046
30	250,0	0,052
35	214,2	0,054
40	187,5	0,057
45	166,6	0,060
50	150,0	0,061
100	75,0	0,074
150	50,0	0,081
200	37,5	0,086
250	30,0	0,086
300	25,0	0,087
350	21,4	0,092
400	18,7	0,094
450	16,6	0,095
500	15,0	0,097
600	12,5	0,101
700	10,7	0,105
800	9,4	0,109
900	8,3	0,110
1000	7,5	0,116
1100	6,8	0,121
1200	6,3	0,124
1300	5,8	0,124
1400	5,4	0,126
1500	5,0	0,126
1600	4,7	0,126
1700	4,4	0,129
1800	4,2	0,132
1900	3,9	0,132
2000	3,7	0,132

TABLA A - 30

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA H

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,006
3	2500,0	0,013
4	1875,0	0,019
5	1500,0	0,032
10	750,0	0,071
15	500,0	0,093
20	375,0	0,106
25	300,0	0,109
30	250,0	0,112
35	214,2	0,116
40	187,5	0,125
45	166,6	0,128
50	150,0	0,141
100	75,0	0,151
150	50,0	0,160
200	37,5	0,167
250	30,0	0,173
300	25,0	0,180
350	21,4	0,183
400	18,7	0,186
450	16,6	0,189
500	15,0	0,189
600	12,5	0,193
700	10,7	0,196
800	9,4	0,196
900	8,3	0,196
1000	7,5	0,199
1100	6,8	0,199
1200	6,3	0,199
1300	5,8	0,199
1400	5,4	0,202
1500	5,0	0,205
1600	4,7	0,205
1700	4,4	0,209
1800	4,2	0,212
1900	3,9	0,215
2000	3,7	0,215

TABLA A - 31

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D5P

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,004
3	2500,0	0,006
4	1875,0	0,010
5	1500,0	0,010
10	750,0	0,012
15	500,0	0,014
20	375,0	0,014
25	300,0	0,014
30	250,0	0,014
35	214,2	0,014
40	187,5	0,016
45	166,6	0,016
50	150,0	0,016
100	75,0	0,018
150	50,0	0,022
200	37,5	0,024
250	30,0	0,024
300	25,0	0,026
350	21,4	0,026
400	18,7	0,026
450	16,6	0,028
500	15,0	0,030
600	12,5	0,030
700	10,7	0,030
800	9,4	0,030
900	8,3	0,030
1000	7,5	0,030
1100	6,8	0,030
1200	6,3	0,032
1300	5,8	0,032
1400	5,4	0,032
1500	5,0	0,032
1600	4,7	0,034
1700	4,4	0,034
1800	4,2	0,034
1900	3,9	0,034
2000	3,7	0,036

TABLA A - 32

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D1P

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,004
3	2500,0	0,005
4	1875,0	0,009
5	1500,0	0,011
10	750,0	0,018
15	500,0	0,021
20	375,0	0,028
25	300,0	0,032
30	250,0	0,037
35	214,2	0,039
40	187,5	0,039
45	166,6	0,040
50	150,0	0,040
100	75,0	0,047
150	50,0	0,051
200	37,5	0,055
250	30,0	0,056
300	25,0	0,058
350	21,4	0,058
400	18,7	0,058
450	16,6	0,058
500	15,0	0,060
600	12,5	0,060
700	10,7	0,062
800	9,4	0,062
900	8,3	0,062
1000	7,5	0,062
1100	6,8	0,062
1200	6,3	0,062
1300	5,8	0,062
1400	5,4	0,062
1500	5,0	0,063
1600	4,7	0,063
1700	4,4	0,063
1800	4,2	0,063
1900	3,9	0,063
2000	3,7	0,065

TABLA A - 33

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA A1

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,002
3	2500,0	0,003
4	1875,0	0,003
5	1500,0	0,005
10	750,0	0,008
15	500,0	0,012
20	375,0	0,013
25	300,0	0,013
30	250,0	0,013
35	214,2	0,013
40	187,5	0,015
45	166,6	0,015
50	150,0	0,015
100	75,0	0,017
150	50,0	0,020
200	37,5	0,020
250	30,0	0,022
300	25,0	0,022
350	21,4	0,022
400	18,7	0,022
450	16,6	0,022
500	15,0	0,022
600	12,5	0,023
700	10,7	0,023
800	9,4	0,023
900	8,3	0,023
1000	7,5	0,023
1100	6,8	0,023
1200	6,3	0,023
1300	5,8	0,023
1400	5,4	0,023
1500	5,0	0,023
1600	4,7	0,023
1700	4,4	0,023
1800	4,2	0,023
1900	3,9	0,023
2000	3,7	0,023

TABLA A - 34

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C16P

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,005
3	2500,0	0,010
4	1875,0	0,012
5	1500,0	0,014
10	750,0	0,021
15	500,0	0,023
20	375,0	0,023
25	300,0	0,028
30	250,0	0,028
35	214,2	0,031
40	187,5	0,031
45	166,6	0,031
50	150,0	0,031
100	75,0	0,035
150	50,0	0,036
200	37,5	0,040
250	30,0	0,040
300	25,0	0,042
350	21,4	0,043
400	18,7	0,043
450	16,6	0,043
500	15,0	0,043
600	12,5	0,045
700	10,7	0,047
800	9,4	0,047
900	8,3	0,047
1000	7,5	0,047
1100	6,8	0,047
1200	6,3	0,047
1300	5,8	0,047
1400	5,4	0,047
1500	5,0	0,047
1600	4,7	0,047
1700	4,4	0,047
1800	4,2	0,047
1900	3,9	0,047
2000	3,7	0,047

TABLA A - 35

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA AP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,005
3	2500,0	0,012
4	1875,0	0,017
5	1500,0	0,022
10	750,0	0,037
15	500,0	0,047
20	375,0	0,051
25	300,0	0,056
30	250,0	0,064
35	214,2	0,066
40	187,5	0,069
45	166,6	0,069
50	150,0	0,071
100	75,0	0,081
150	50,0	0,091
200	37,5	0,096
250	30,0	0,100
300	25,0	0,103
350	21,4	0,105
400	18,7	0,105
450	16,6	0,110
500	15,0	0,113
600	12,5	0,115
700	10,7	0,120
800	9,4	0,120
900	8,3	0,120
1000	7,5	0,120
1100	6,8	0,123
1200	6,3	0,127
1300	5,8	0,127
1400	5,4	0,127
1500	5,0	0,127
1600	4,7	0,127
1700	4,4	0,132
1800	4,2	0,132
1900	3,9	0,132
2000	3,7	0,132

TABLA A - 36

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C2P

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,006
3	2500,0	0,012
4	1875,0	0,016
5	1500,0	0,019
10	750,0	0,021
15	500,0	0,023
20	375,0	0,033
25	300,0	0,041
30	250,0	0,045
35	214,2	0,047
40	187,5	0,050
45	166,6	0,052
50	150,0	0,056
100	75,0	0,064
150	50,0	0,070
200	37,5	0,074
250	30,0	0,076
300	25,0	0,078
350	21,4	0,078
400	18,7	0,078
450	16,6	0,078
500	15,0	0,081
600	12,5	0,081
700	10,7	0,081
800	9,4	0,081
900	8,3	0,081
1000	7,5	0,083
1100	6,8	0,083
1200	6,3	0,085
1300	5,8	0,085
1400	5,4	0,085
1500	5,0	0,085
1600	4,7	0,085
1700	4,4	0,085
1800	4,2	0,085
1900	3,9	0,087
2000	3,7	0,087

TABLA A - 37

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA DP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,008
3	2500,0	0,008
4	1875,0	0,010
5	1500,0	0,018
10	750,0	0,025
15	500,0	0,033
20	375,0	0,036
25	300,0	0,036
30	250,0	0,036
35	214,2	0,036
40	187,5	0,038
45	166,6	0,041
50	150,0	0,041
100	75,0	0,046
150	50,0	0,046
200	37,5	0,056
250	30,0	0,056
300	25,0	0,056
350	21,4	0,056
400	18,7	0,056
450	16,6	0,056
500	15,0	0,058
600	12,5	0,061
700	10,7	0,061
800	9,4	0,061
900	8,3	0,061
1000	7,5	0,061
1100	6,8	0,061
1200	6,3	0,061
1300	5,8	0,061
1400	5,4	0,061
1500	5,0	0,061
1600	4,7	0,061
1700	4,4	0,061
1800	4,2	0,061
1900	3,9	0,061
2000	3,7	0,061

TABLA A - 38

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C4P

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,001
3	2500,0	0,014
4	1875,0	0,015
5	1500,0	0,015
10	750,0	0,026
15	500,0	0,035
20	375,0	0,039
25	300,0	0,042
30	250,0	0,043
35	214,2	0,046
40	187,5	0,050
45	166,6	0,051
50	150,0	0,054
100	75,0	0,064
150	50,0	0,067
200	37,5	0,070
250	30,0	0,070
300	25,0	0,071
350	21,4	0,071
400	18,7	0,072
450	16,6	0,072
500	15,0	0,074
600	12,5	0,074
700	10,7	0,075
800	9,4	0,075
900	8,3	0,075
1000	7,5	0,075
1100	6,8	0,077
1200	6,3	0,078
1300	5,8	0,078
1400	5,4	0,078
1500	5,0	0,081
1600	4,7	0,081
1700	4,4	0,081
1800	4,2	0,081
1900	3,9	0,081
2000	3,7	0,081

TABLA A - 39

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA EP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,005
3	2500,0	0,029
4	1875,0	0,036
5	1500,0	0,042
10	750,0	0,057
15	500,0	0,086
20	375,0	0,099
25	300,0	0,104
30	250,0	0,114
35	214,2	0,120
40	187,5	0,122
45	166,6	0,125
50	150,0	0,125
100	75,0	0,143
150	50,0	0,156
200	37,5	0,161
250	30,0	0,166
300	25,0	0,172
350	21,4	0,172
400	18,7	0,172
450	16,6	0,177
500	15,0	0,179
600	12,5	0,185
700	10,7	0,190
800	9,4	0,190
900	8,3	0,195
1000	7,5	0,195
1100	6,8	0,197
1200	6,3	0,200
1300	5,8	0,203
1400	5,4	0,203
1500	5,0	0,208
1600	4,7	0,210
1700	4,4	0,213
1800	4,2	0,216
1900	3,9	0,216
2000	3,7	0,216

TABLA A - 40

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA KP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,008
3	2500,0	0,034
4	1875,0	0,042
5	1500,0	0,055
10	750,0	0,084
15	500,0	0,099
20	375,0	0,109
25	300,0	0,122
30	250,0	0,126
35	214,2	0,134
40	187,5	0,138
45	166,6	0,143
50	150,0	0,145
100	75,0	0,166
150	50,0	0,172
200	37,5	0,178
250	30,0	0,180
300	25,0	0,183
350	21,4	0,185
400	18,7	0,187
450	16,6	0,189
500	15,0	0,191
600	12,5	0,191
700	10,7	0,191
800	9,4	0,191
900	8,3	0,193
1000	7,5	0,193
1100	6,8	0,193
1200	6,3	0,197
1300	5,8	0,199
1400	5,4	0,199
1500	5,0	0,199
1600	4,7	0,201
1700	4,4	0,201
1800	4,2	0,201
1900	3,9	0,201
2000	3,7	0,201

TABLA A - 41

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA BP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,009
3	2500,0	0,025
4	1875,0	0,034
5	1500,0	0,040
10	750,0	0,062
15	500,0	0,078
20	375,0	0,087
25	300,0	0,096
30	250,0	0,102
35	214,2	0,105
40	187,5	0,109
45	166,6	0,115
50	150,0	0,115
100	75,0	0,136
150	50,0	0,149
200	37,5	0,158
250	30,0	0,158
300	25,0	0,171
350	21,4	0,174
400	18,7	0,180
450	16,6	0,180
500	15,0	0,183
600	12,5	0,186
700	10,7	0,189
800	9,4	0,192
900	8,3	0,192
1000	7,5	0,192
1100	6,8	0,192
1200	6,3	0,192
1300	5,8	0,192
1400	5,4	0,192
1500	5,0	0,192
1600	4,7	0,192
1700	4,4	0,192
1800	4,2	0,192
1900	3,9	0,192
2000	3,7	0,192

TABLA A - 42

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA HP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,022
3	2500,0	0,033
4	1875,0	0,044
5	1500,0	0,055
10	750,0	0,088
15	500,0	0,109
20	375,0	0,118
25	300,0	0,129
30	250,0	0,138
35	214,2	0,140
40	187,5	0,144
45	166,6	0,151
50	150,0	0,153
100	75,0	0,182
150	50,0	0,195
200	37,5	0,208
250	30,0	0,212
300	25,0	0,217
350	21,4	0,221
400	18,7	0,228
450	16,6	0,230
500	15,0	0,230
600	12,5	0,234
700	10,7	0,234
800	9,4	0,234
900	8,3	0,234
1000	7,5	0,236
1100	6,8	0,239
1200	6,3	0,239
1300	5,8	0,239
1400	5,4	0,241
1500	5,0	0,243
1600	4,7	0,243
1700	4,4	0,243
1800	4,2	0,245
1900	3,9	0,245
2000	3,7	0,247

TABLA A - 43

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D5DP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,000
3	2500,0	0,002
4	1875,0	0,002
5	1500,0	0,002
10	750,0	0,005
15	500,0	0,005
20	375,0	0,007
25	300,0	0,009
30	250,0	0,012
35	214,2	0,012
40	187,5	0,012
45	166,6	0,012
50	150,0	0,012
100	75,0	0,012
150	50,0	0,014
200	37,5	0,014
250	30,0	0,016
300	25,0	0,016
350	21,4	0,019
400	18,7	0,019
450	16,6	0,019
500	15,0	0,019
600	12,5	0,019
700	10,7	0,019
800	9,4	0,019
900	8,3	0,019
1000	7,5	0,019
1100	6,8	0,019
1200	6,3	0,021
1300	5,8	0,021
1400	5,4	0,021
1500	5,0	0,021
1600	4,7	0,023
1700	4,4	0,023
1800	4,2	0,023
1900	3,9	0,023
2000	3,7	0,023

TABLA A - 44

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA D1DP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,005
3	2500,0	0,007
4	1875,0	0,009
5	1500,0	0,011
10	750,0	0,018
15	500,0	0,020
20	375,0	0,023
25	300,0	0,023
30	250,0	0,025
35	214,2	0,025
40	187,5	0,027
45	166,6	0,027
50	150,0	0,027
100	75,0	0,032
150	50,0	0,036
200	37,5	0,036
250	30,0	0,039
300	25,0	0,043
350	21,4	0,043
400	18,7	0,043
450	16,6	0,043
500	15,0	0,043
600	12,5	0,045
700	10,7	0,045
800	9,4	0,045
900	8,3	0,045
1000	7,5	0,045
1100	6,8	0,050
1200	6,3	0,050
1300	5,8	0,050
1400	5,4	0,050
1500	5,0	0,052
1600	4,7	0,052
1700	4,4	0,052
1800	4,2	0,052
1900	3,9	0,052
2000	3,7	0,052

TABLA A - 45

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA A1DP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,000
3	2500,0	0,005
4	1875,0	0,007
5	1500,0	0,007
10	750,0	0,009
15	500,0	0,009
20	375,0	0,009
25	300,0	0,009
30	250,0	0,009
35	214,2	0,009
40	187,5	0,009
45	166,6	0,009
50	150,0	0,009
100	75,0	0,012
150	50,0	0,012
200	37,5	0,017
250	30,0	0,019
300	25,0	0,020
350	21,4	0,020
400	18,7	0,020
450	16,6	0,020
500	15,0	0,020
600	12,5	0,020
700	10,7	0,020
800	9,4	0,020
900	8,3	0,020
1000	7,5	0,020
1100	6,8	0,020
1200	6,3	0,020
1300	5,8	0,020
1400	5,4	0,020
1500	5,0	0,022
1600	4,7	0,022
1700	4,4	0,022
1800	4,2	0,022
1900	3,9	0,024
2000	3,7	0,024

TABLA A - 46

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C16DP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,006
3	2500,0	0,007
4	1875,0	0,011
5	1500,0	0,011
10	750,0	0,017
15	500,0	0,020
20	375,0	0,022
25	300,0	0,024
30	250,0	0,024
35	214,2	0,028
40	187,5	0,028
45	166,6	0,030
50	150,0	0,030
100	75,0	0,033
150	50,0	0,037
200	37,5	0,039
250	30,0	0,041
300	25,0	0,041
350	21,4	0,041
400	18,7	0,041
450	16,6	0,041
500	15,0	0,045
600	12,5	0,045
700	10,7	0,046
800	9,4	0,046
900	8,3	0,046
1000	7,5	0,046
1100	6,8	0,048
1200	6,3	0,048
1300	5,8	0,048
1400	5,4	0,048
1500	5,0	0,048
1600	4,7	0,048
1700	4,4	0,048
1800	4,2	0,048
1900	3,9	0,048
2000	3,7	0,048

TABLA A - 47

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA ADP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,002
3	2500,0	0,008
4	1875,0	0,012
5	1500,0	0,015
10	750,0	0,025
15	500,0	0,035
20	375,0	0,039
25	300,0	0,044
30	250,0	0,052
35	214,2	0,054
40	187,5	0,060
45	166,6	0,060
50	150,0	0,060
100	75,0	0,077
150	50,0	0,087
200	37,5	0,093
250	30,0	0,093
300	25,0	0,095
350	21,4	0,097
400	18,7	0,097
450	16,6	0,102
500	15,0	0,104
600	12,5	0,104
700	10,7	0,107
800	9,4	0,107
900	8,3	0,107
1000	7,5	0,107
1100	6,8	0,110
1200	6,3	0,112
1300	5,8	0,112
1400	5,4	0,114
1500	5,0	0,114
1600	4,7	0,114
1700	4,4	0,116
1800	4,2	0,116
1900	3,9	0,116
2000	3,7	0,116

TABLA A - 48

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C2DP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,002
3	2500,0	0,002
4	1875,0	0,006
5	1500,0	0,006
10	750,0	0,026
15	500,0	0,028
20	375,0	0,034
25	300,0	0,040
30	250,0	0,047
35	214,2	0,051
40	187,5	0,053
45	166,6	0,057
50	150,0	0,057
100	75,0	0,066
150	50,0	0,072
200	37,5	0,074
250	30,0	0,077
300	25,0	0,081
350	21,4	0,081
400	18,7	0,081
450	16,6	0,081
500	15,0	0,081
600	12,5	0,081
700	10,7	0,083
800	9,4	0,083
900	8,3	0,083
1000	7,5	0,085
1100	6,8	0,085
1200	6,3	0,087
1300	5,8	0,087
1400	5,4	0,087
1500	5,0	0,087
1600	4,7	0,087
1700	4,4	0,087
1800	4,2	0,087
1900	3,9	0,087
2000	3,7	0,087

TABLA A - 49

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA DDP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,011
3	2500,0	0,023
4	1875,0	0,027
5	1500,0	0,032
10	750,0	0,047
15	500,0	0,057
20	375,0	0,066
25	300,0	0,075
30	250,0	0,083
35	214,2	0,087
40	187,5	0,093
45	166,6	0,099
50	150,0	0,102
100	75,0	0,126
150	50,0	0,140
200	37,5	0,147
250	30,0	0,150
300	25,0	0,153
350	21,4	0,156
400	18,7	0,156
450	16,6	0,158
500	15,0	0,158
600	12,5	0,161
700	10,7	0,161
800	9,4	0,161
900	8,3	0,161
1000	7,5	0,162
1100	6,8	0,164
1200	6,3	0,164
1300	5,8	0,164
1400	5,4	0,164
1500	5,0	0,164
1600	4,7	0,164
1700	4,4	0,164
1800	4,2	0,164
1900	3,9	0,164
2000	3,7	0,167

TABLA A - 50

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA C4DP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,020
3	2500,0	0,034
4	1875,0	0,047
5	1500,0	0,056
10	750,0	0,085
15	500,0	0,103
20	375,0	0,116
25	300,0	0,127
30	250,0	0,136
35	214,2	0,143
40	187,5	0,150
45	166,6	0,156
50	150,0	0,163
100	75,0	0,201
150	50,0	0,215
200	37,5	0,226
250	30,0	0,233
300	25,0	0,239
350	21,4	0,243
400	18,7	0,243
450	16,6	0,248
500	15,0	0,250
600	12,5	0,255
700	10,7	0,257
800	9,4	0,257
900	8,3	0,259
1000	7,5	0,262
1100	6,8	0,264
1200	6,3	0,268
1300	5,8	0,271
1400	5,4	0,271
1500	5,0	0,273
1600	4,7	0,273
1700	4,4	0,277
1800	4,2	0,277
1900	3,9	0,280
2000	3,7	0,280

TABLA A - 51

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA EDP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,018
3	2500,0	0,042
4	1875,0	0,053
5	1500,0	0,069
10	750,0	0,104
15	500,0	0,129
20	375,0	0,146
25	300,0	0,164
30	250,0	0,169
35	214,2	0,182
40	187,5	0,194
45	166,6	0,196
50	150,0	0,199
100	75,0	0,229
150	50,0	0,242
200	37,5	0,247
250	30,0	0,249
300	25,0	0,252
350	21,4	0,252
400	18,7	0,252
450	16,6	0,252
500	15,0	0,254
600	12,5	0,254
700	10,7	0,254
800	9,4	0,254
900	8,3	0,256
1000	7,5	0,256
1100	6,8	0,256
1200	6,3	0,259
1300	5,8	0,259
1400	5,4	0,259
1500	5,0	0,261
1600	4,7	0,263
1700	4,4	0,263
1800	4,2	0,263
1900	3,9	0,263
2000	3,7	0,263

TABLA A - 52

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA KDP

P (Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,016
3	2500,0	0,034
4	1875,0	0,046
5	1500,0	0,057
10	750,0	0,091
15	500,0	0,109
20	375,0	0,121
25	300,0	0,132
30	250,0	0,139
35	214,2	0,144
40	187,5	0,148
45	166,6	0,155
50	150,0	0,155
100	75,0	0,176
150	50,0	0,182
200	37,5	0,189
250	30,0	0,194
300	25,0	0,196
350	21,4	0,196
400	18,7	0,196
450	16,6	0,196
500	15,0	0,203
600	12,5	0,203
700	10,7	0,208
800	9,4	0,208
900	8,3	0,208
1000	7,5	0,208
1100	6,8	0,210
1200	6,3	0,210
1300	5,8	0,214
1400	5,4	0,214
1500	5,0	0,217
1600	4,7	0,217
1700	4,4	0,217
1800	4,2	0,217
1900	3,9	0,217
2000	3,7	0,221

TABLA A - 53

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA BDP

P(Kg/cm ²)	R (nm)	V _p (cm ³ /g)
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,012
3	2500,0	0,030
4	1875,0	0,036
5	1500,0	0,041
10	750,0	0,059
15	500,0	0,075
20	375,0	0,089
25	300,0	0,096
30	250,0	0,102
35	214,2	0,109
40	187,5	0,111
45	166,6	0,118
50	150,0	0,121
100	75,0	0,155
150	50,0	0,171
200	37,5	0,182
250	30,0	0,186
300	25,0	0,189
350	21,4	0,198
400	18,7	0,198
450	16,6	0,198
500	15,0	0,198
600	12,5	0,205
700	10,7	0,207
800	9,4	0,209
900	8,3	0,209
1000	7,5	0,209
1100	6,8	0,209
1200	6,3	0,209
1300	5,8	0,209
1400	5,4	0,209
1500	5,0	0,209
1600	4,7	0,209
1700	4,4	0,209
1800	4,2	0,214
1900	3,9	0,214
2000	3,7	0,214

TABLA A - 54

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA HDP

$P(\text{Kg}/\text{cm}^2)$	$R \text{ (nm)}$	$V_p \text{ (cm}^3/\text{g)}$
1	7500,0	0,000
2	3750,0	0,020
3	2500,0	0,031
4	1875,0	0,033
5	1500,0	0,039
10	750,0	0,053
15	500,0	0,076
20	375,0	0,084
25	300,0	0,102
30	250,0	0,110
35	214,2	0,123
40	187,5	0,127
45	166,6	0,133
50	150,0	0,137
100	75,0	0,186
150	50,0	0,210
200	37,5	0,227
250	30,0	0,237
300	25,0	0,239
350	21,4	0,245
400	18,7	0,245
450	16,6	0,249
500	15,0	0,251
600	12,5	0,251
700	10,7	0,260
800	9,4	0,260
900	8,3	0,260
1000	7,5	0,260
1100	6,8	0,262
1200	6,3	0,262
1300	5,8	0,262
1400	5,4	0,262
1500	5,0	0,262
1600	4,7	0,262
1700	4,4	0,262
1800	4,2	0,262
1900	3,9	0,264
2000	3,7	0,264

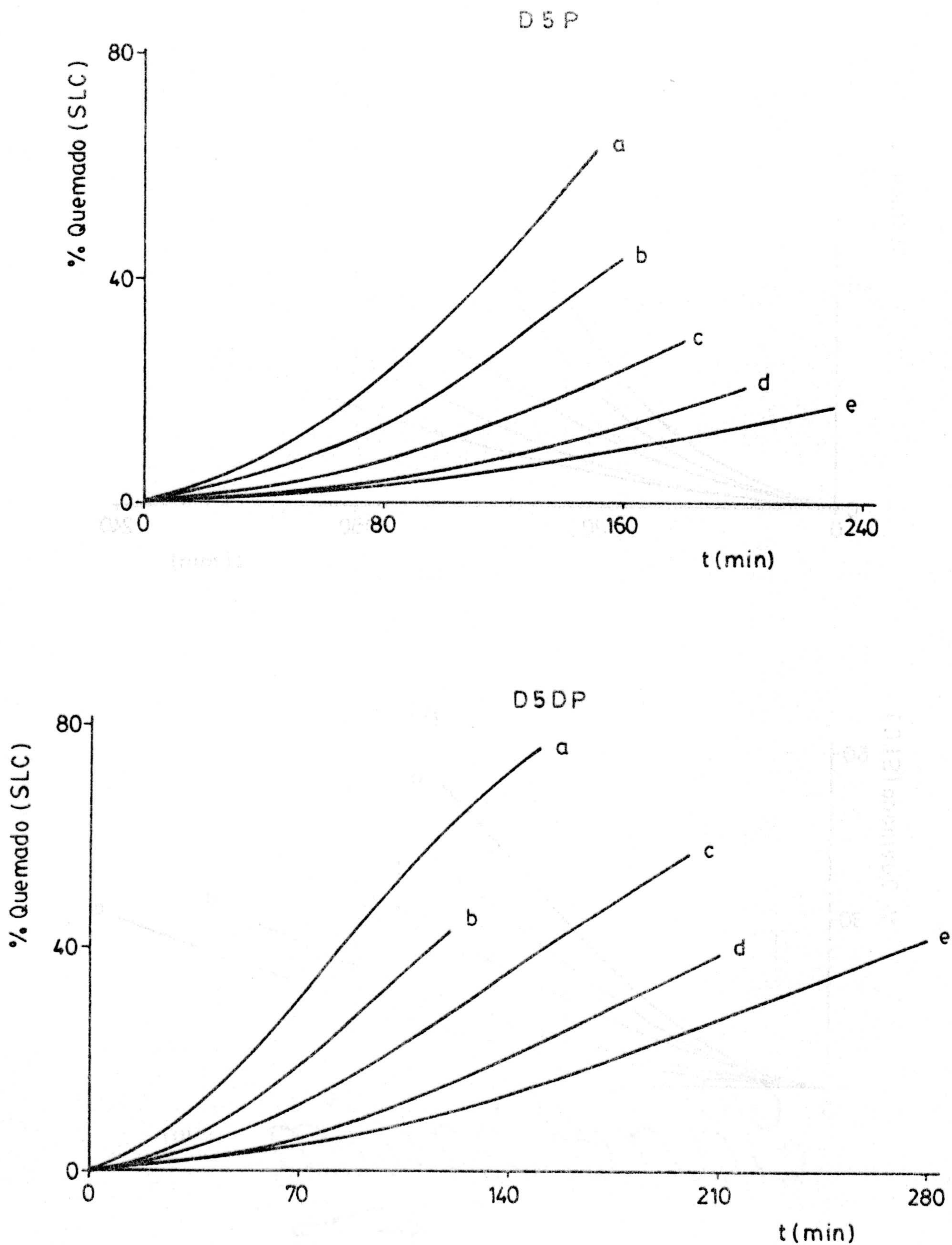


Figura A-1.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

D1P

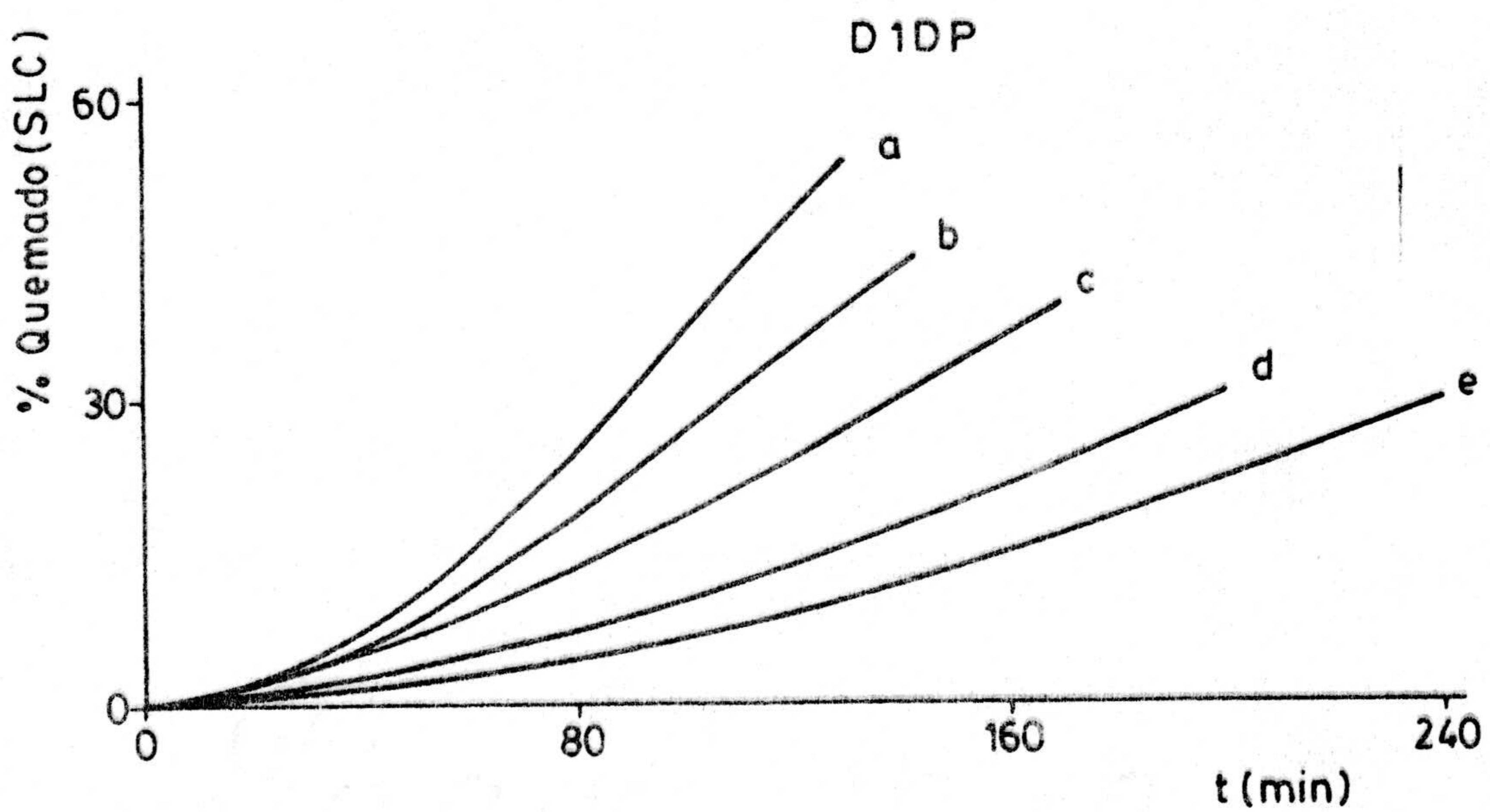
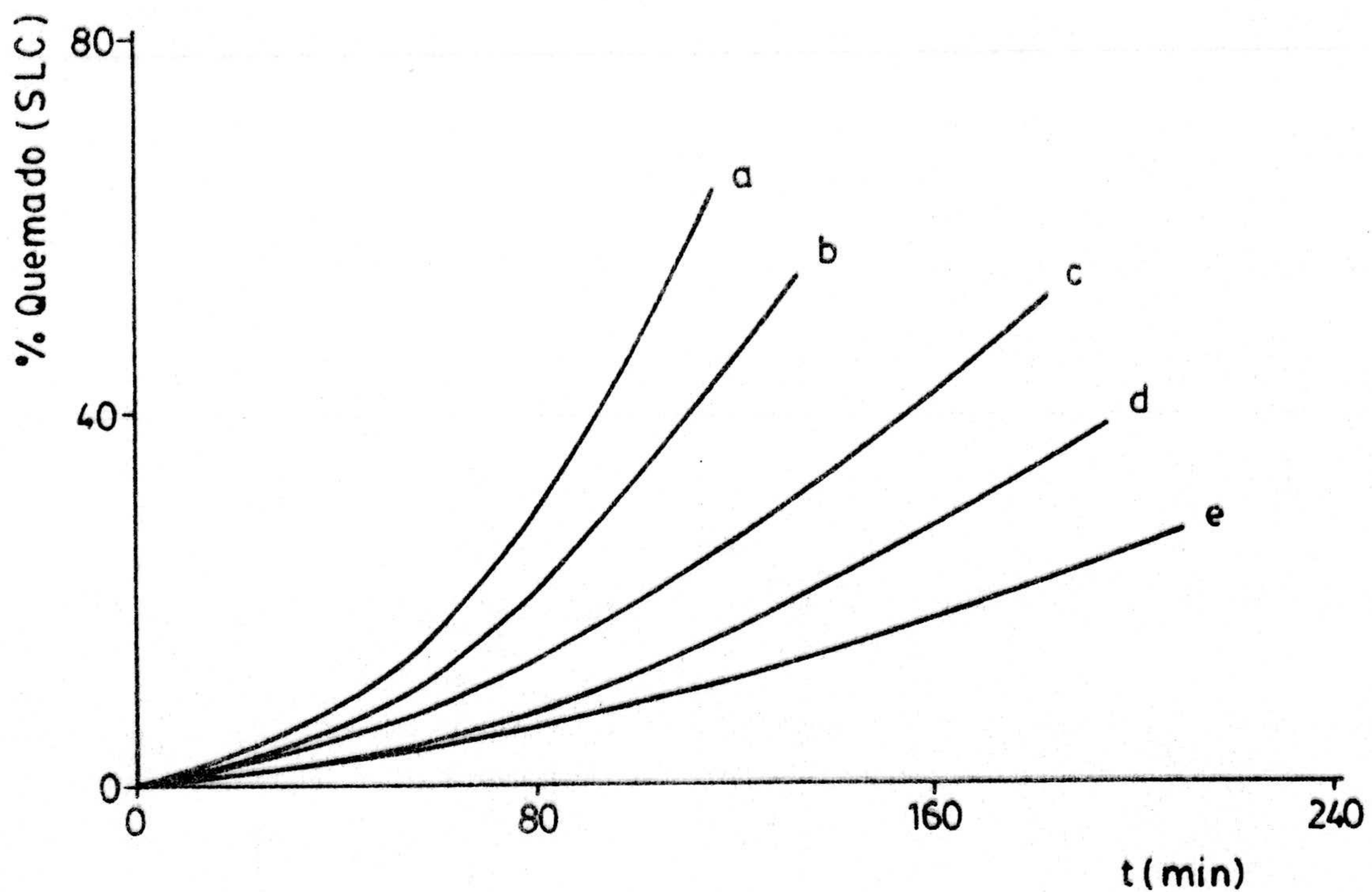


Figura A-2.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

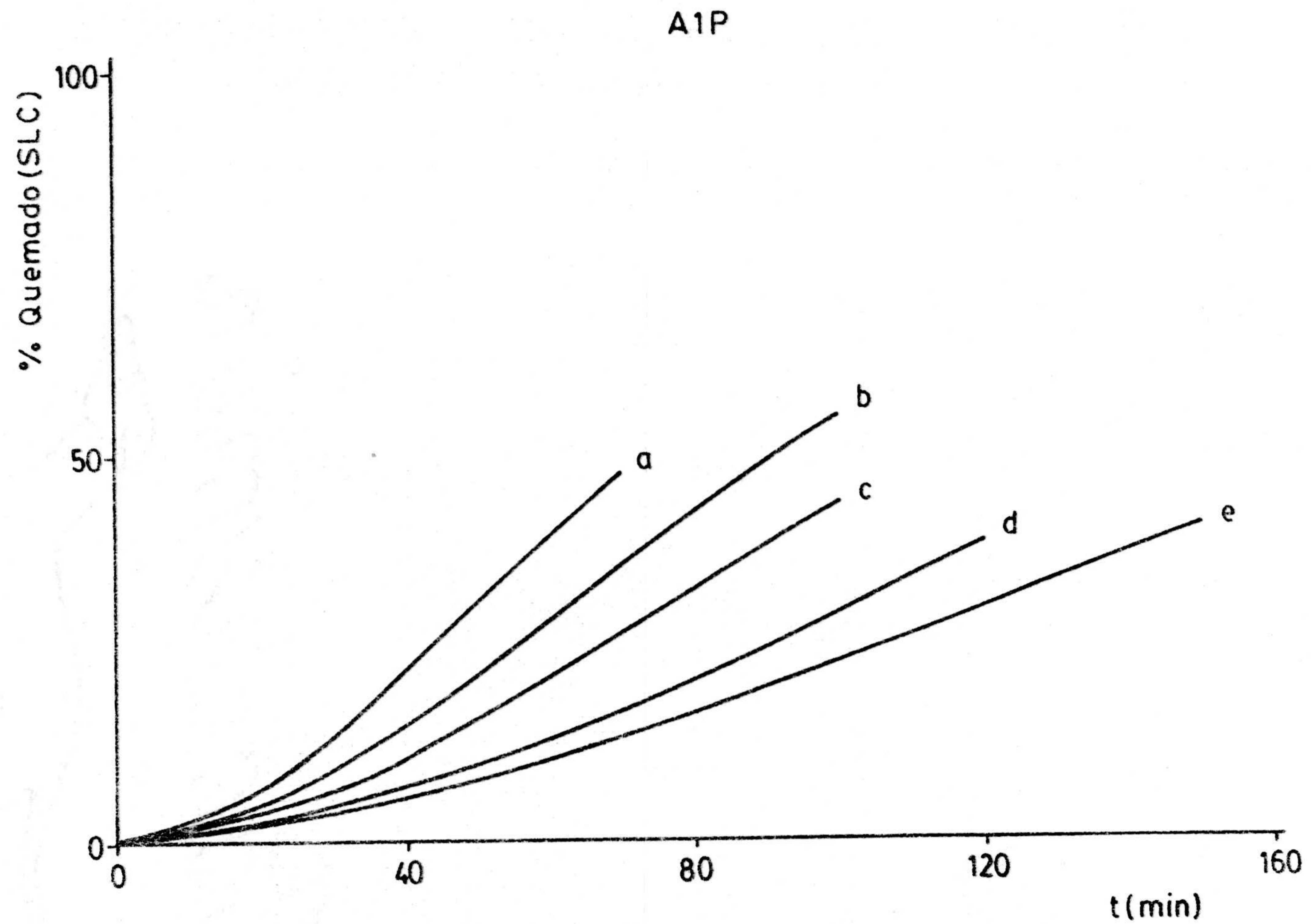


Figura A-3.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

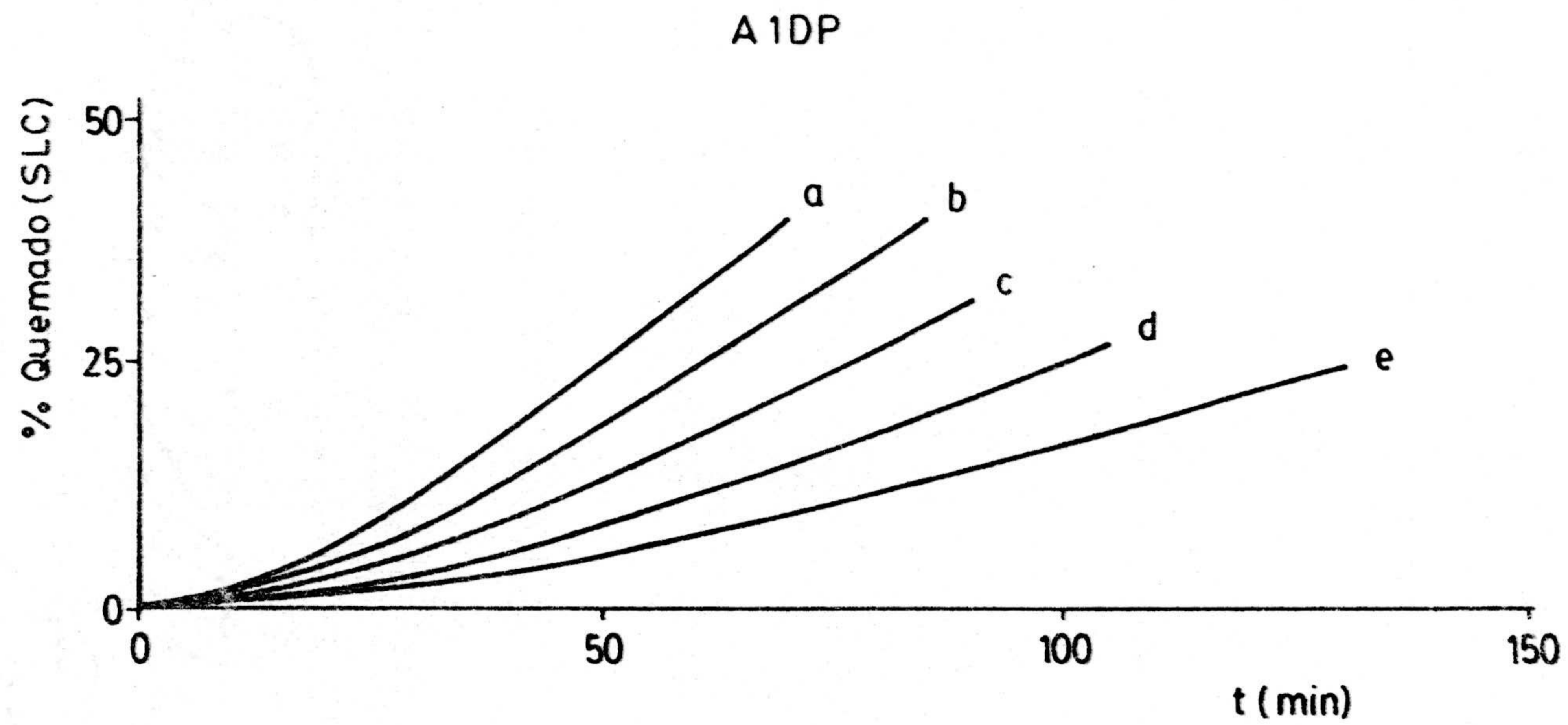


Figura A-4.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

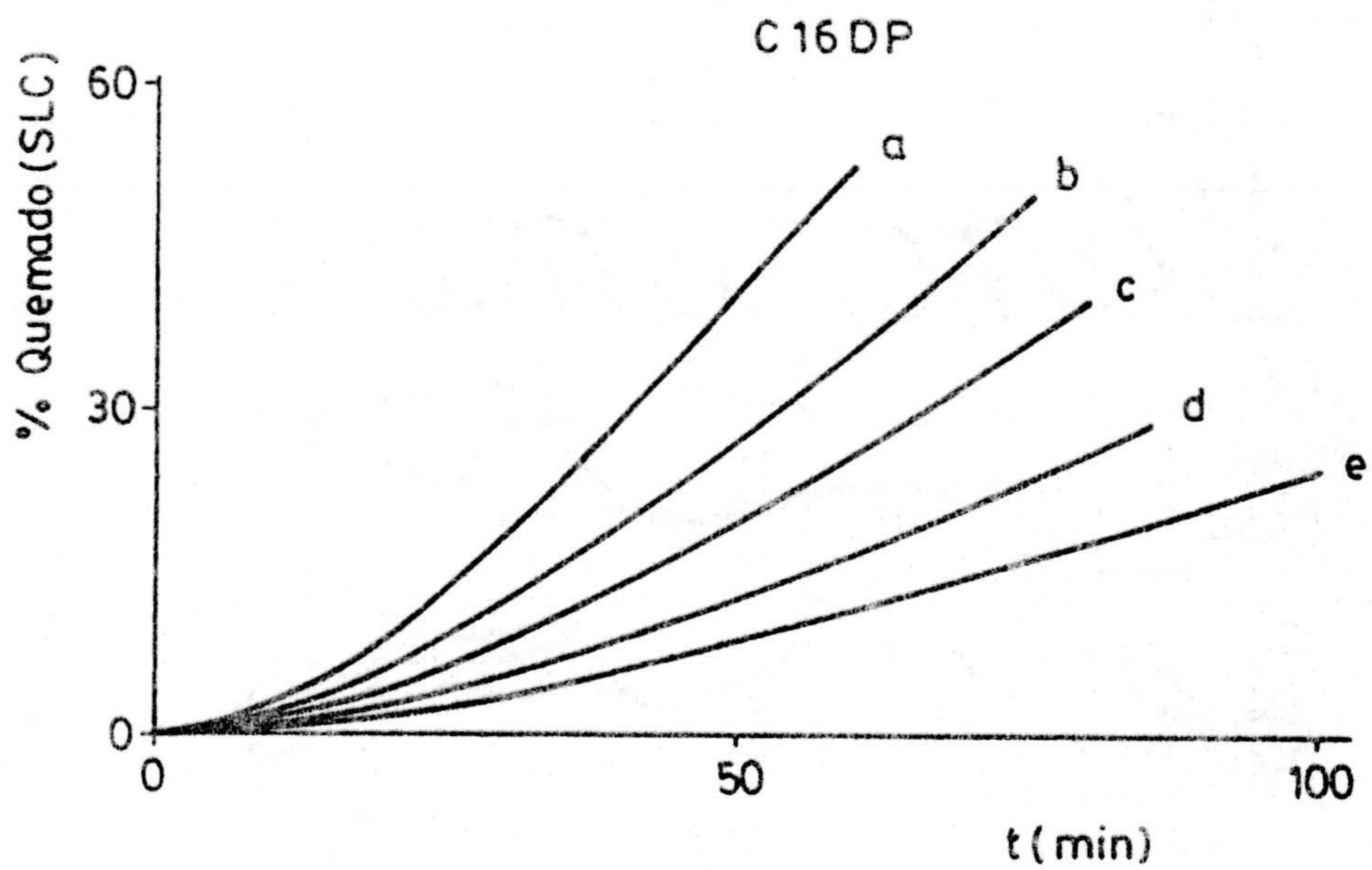
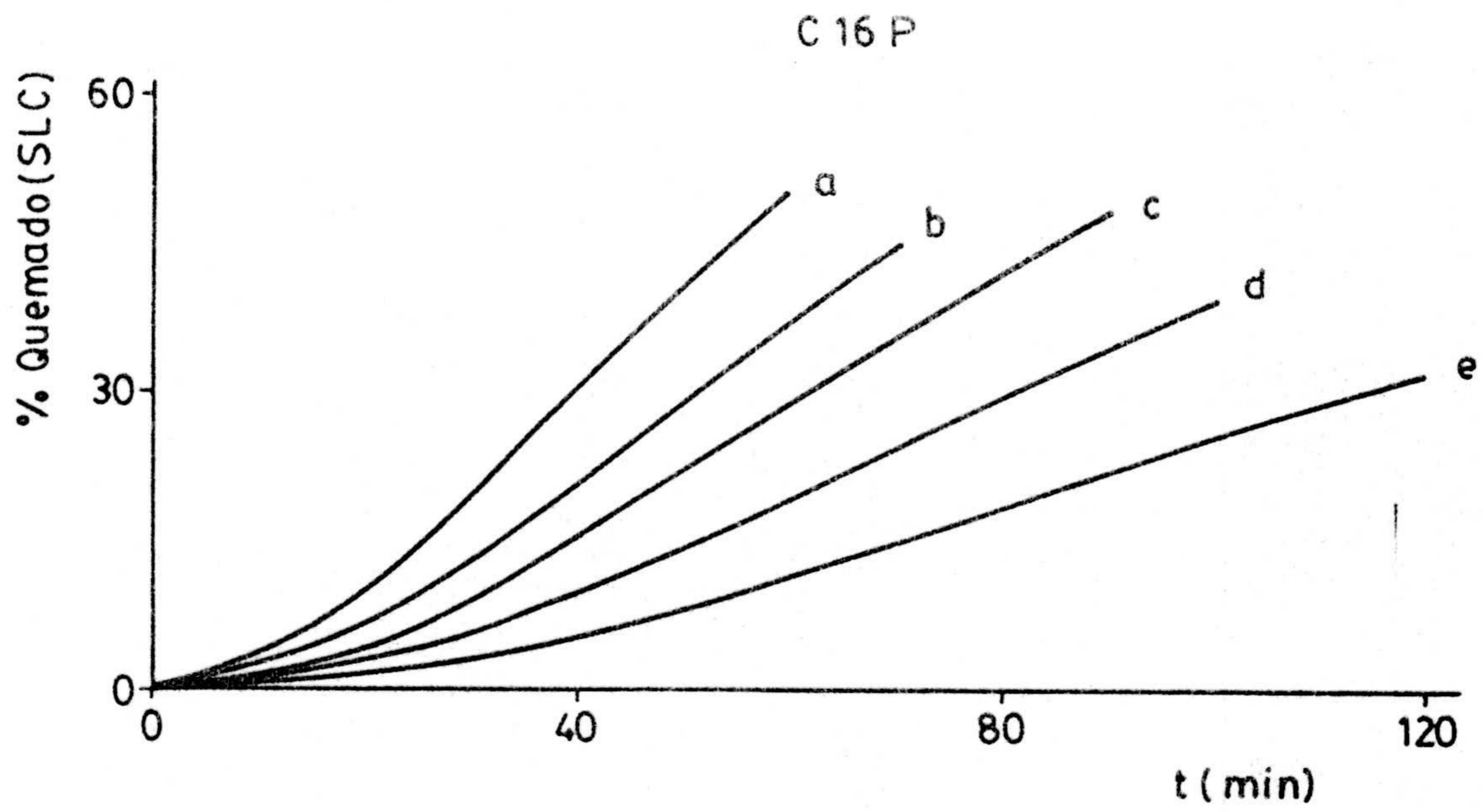


Figura A-5.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

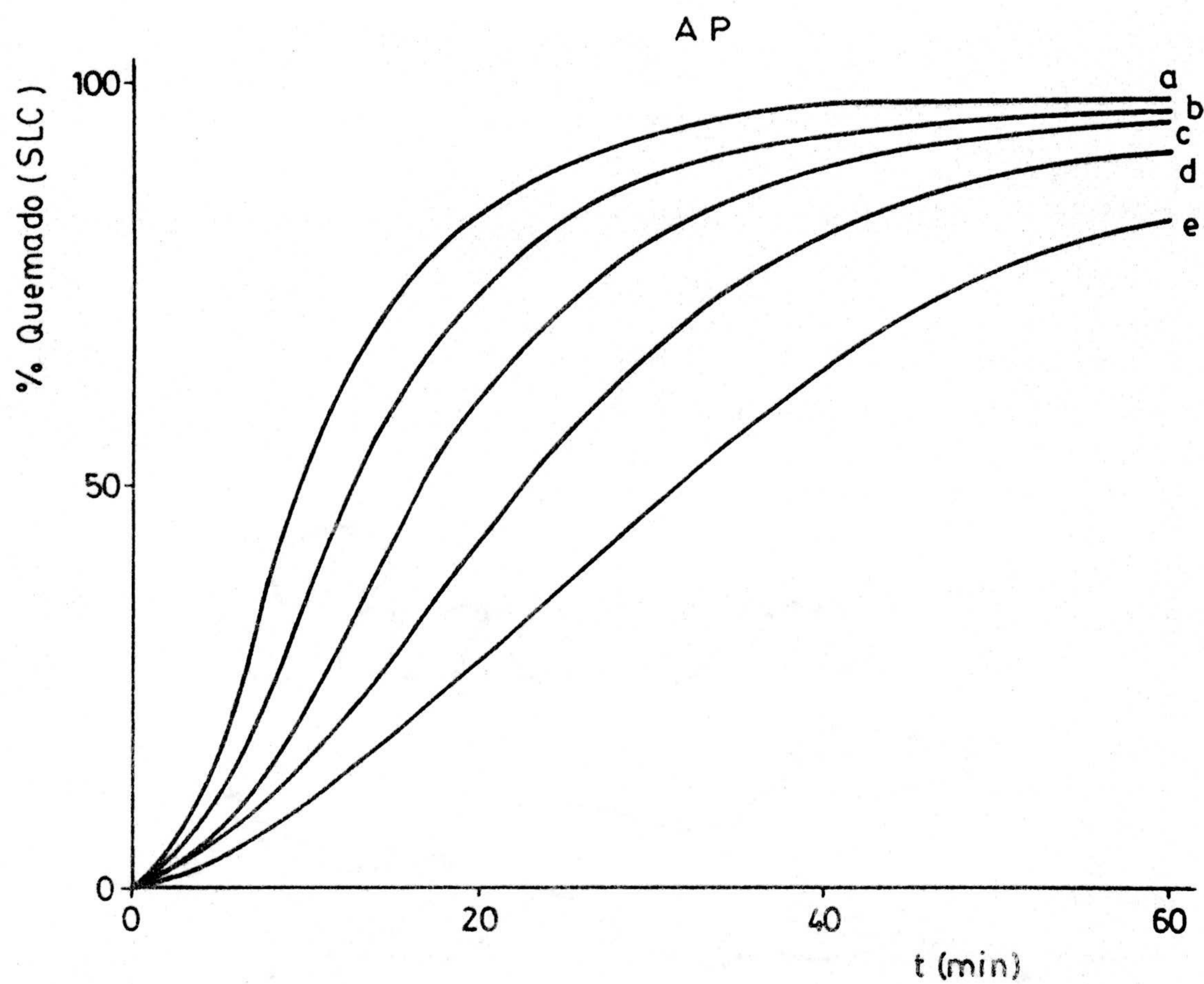


Figura A-6.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

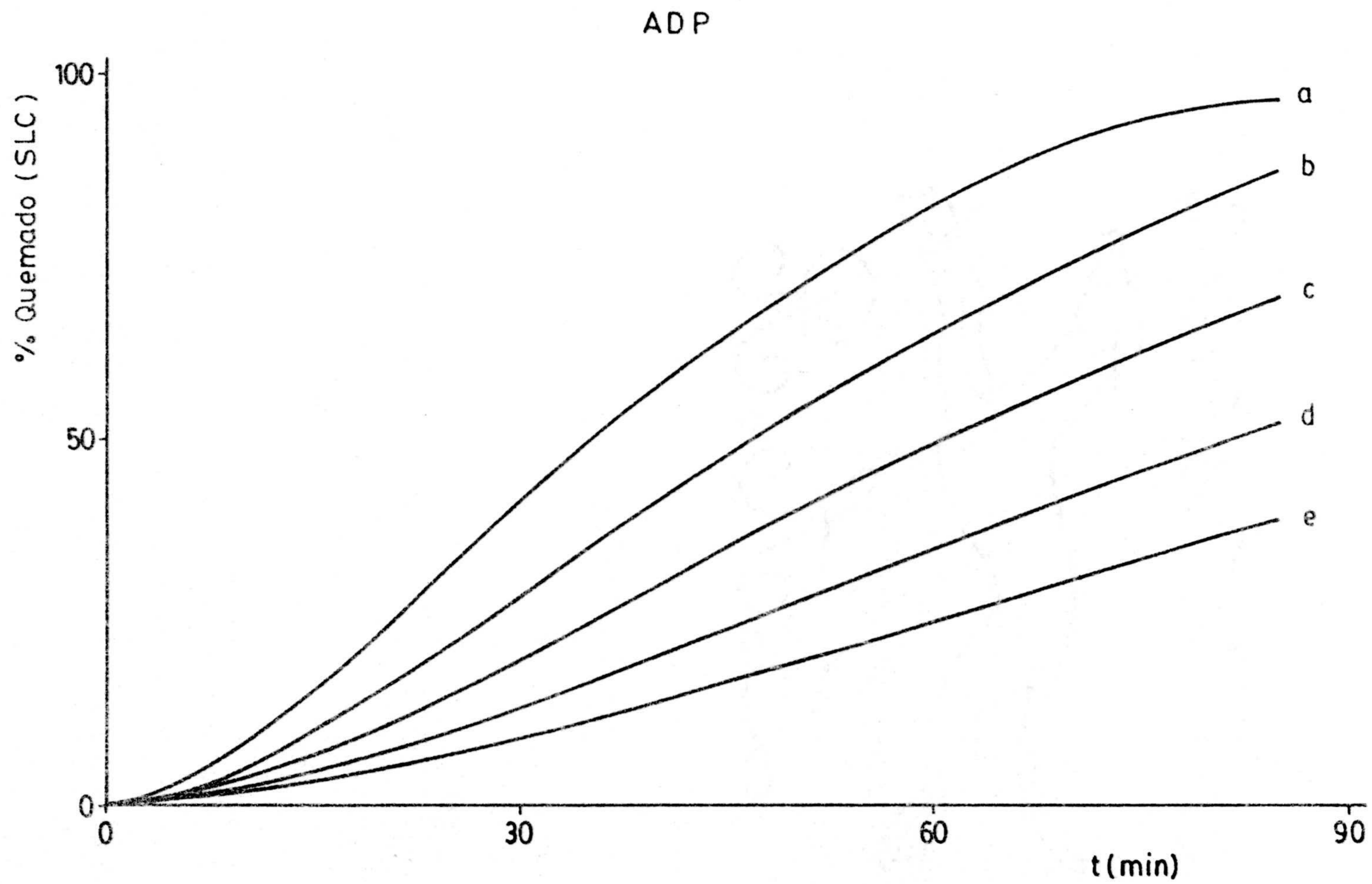


Figura A-7.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

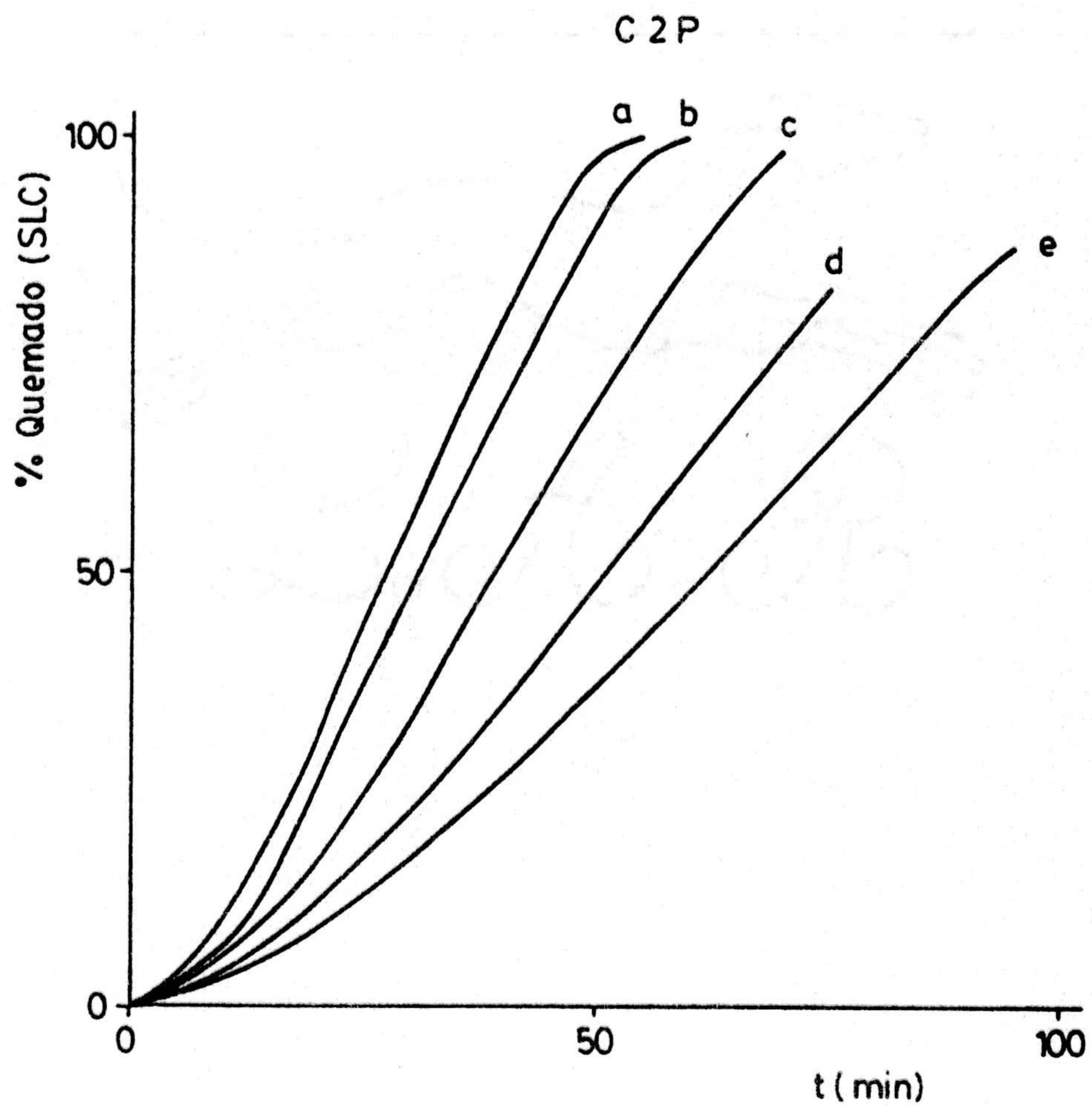


Figura A-8.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

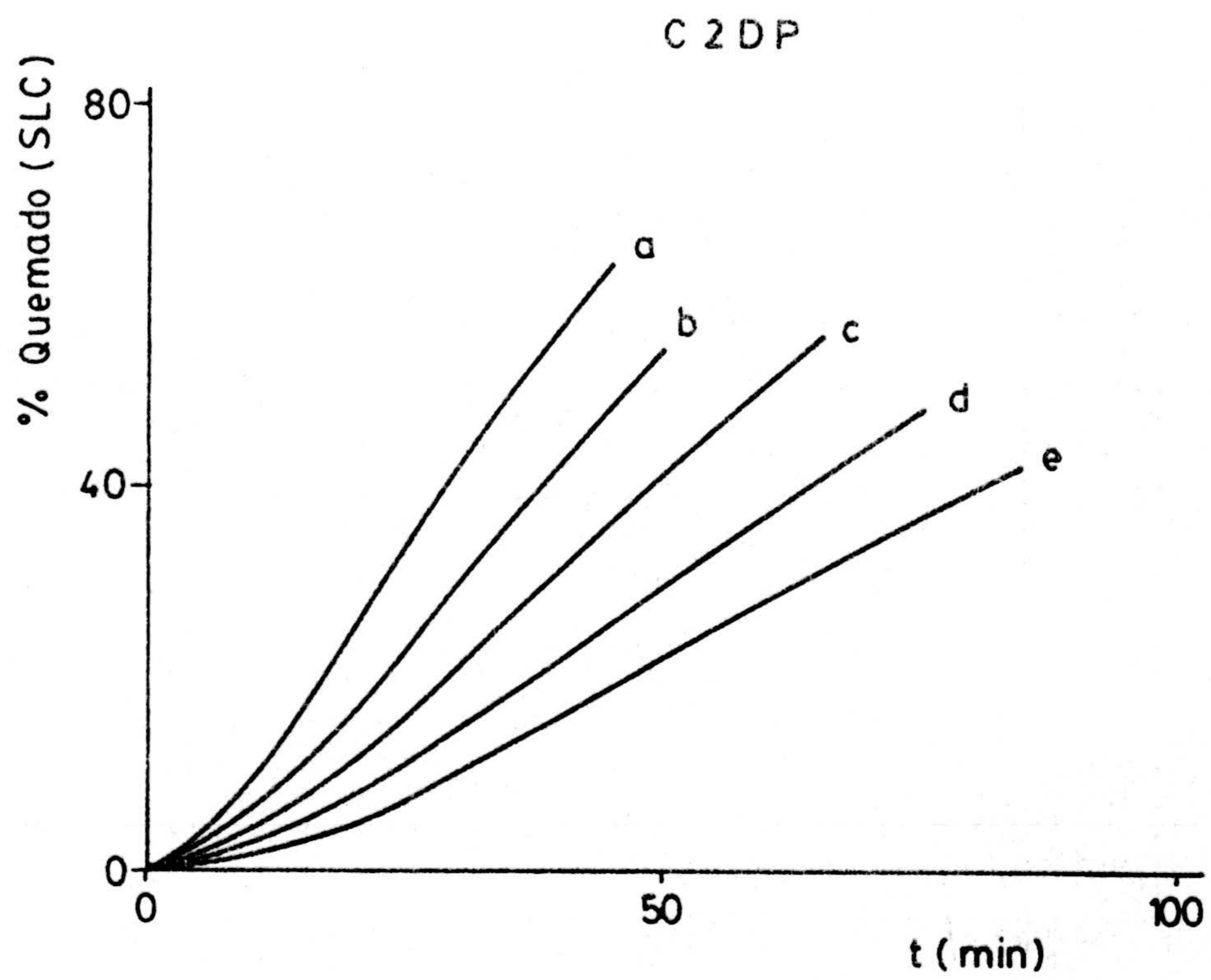


Figura A-9.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

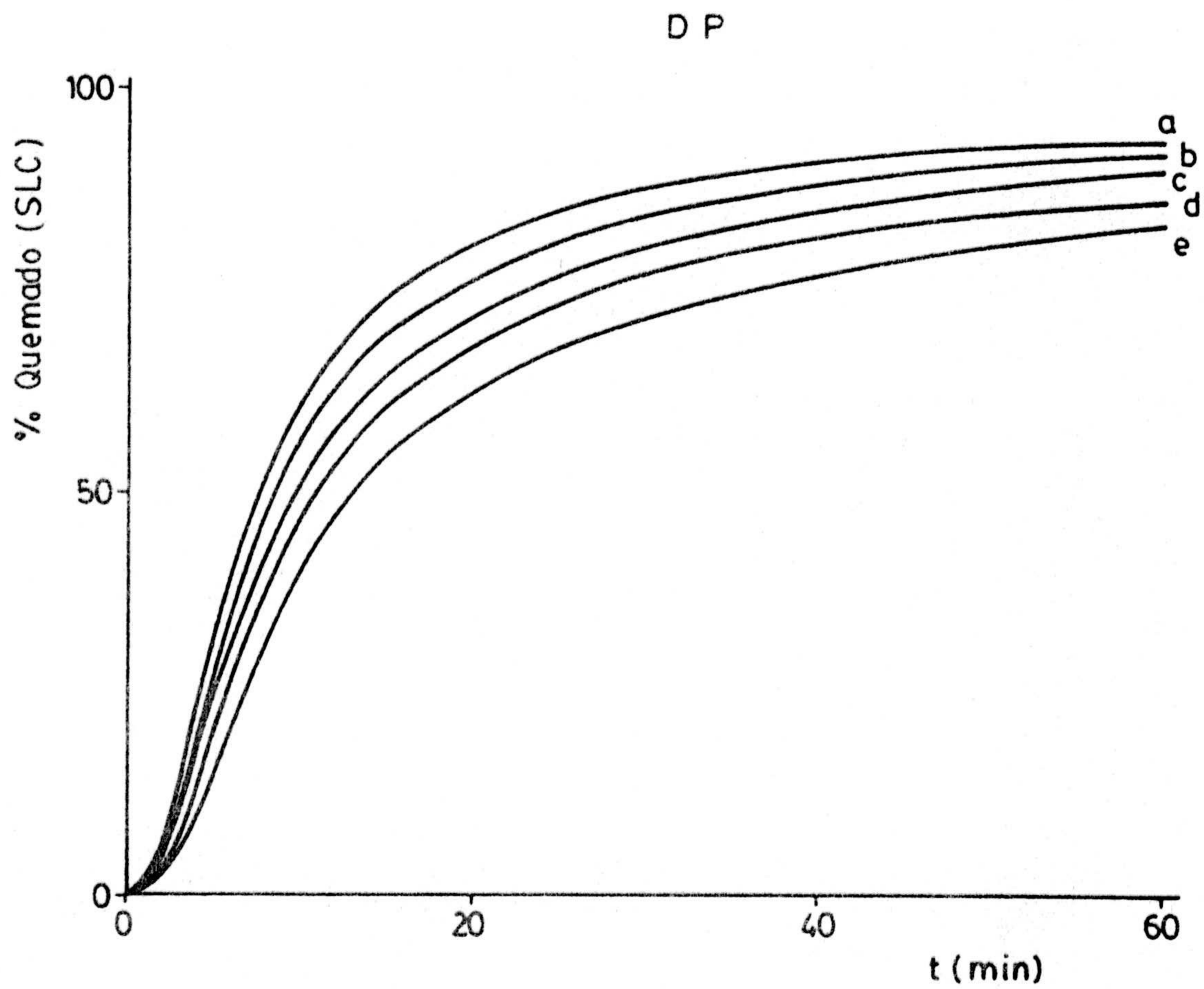


Figura A-10.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

DDP

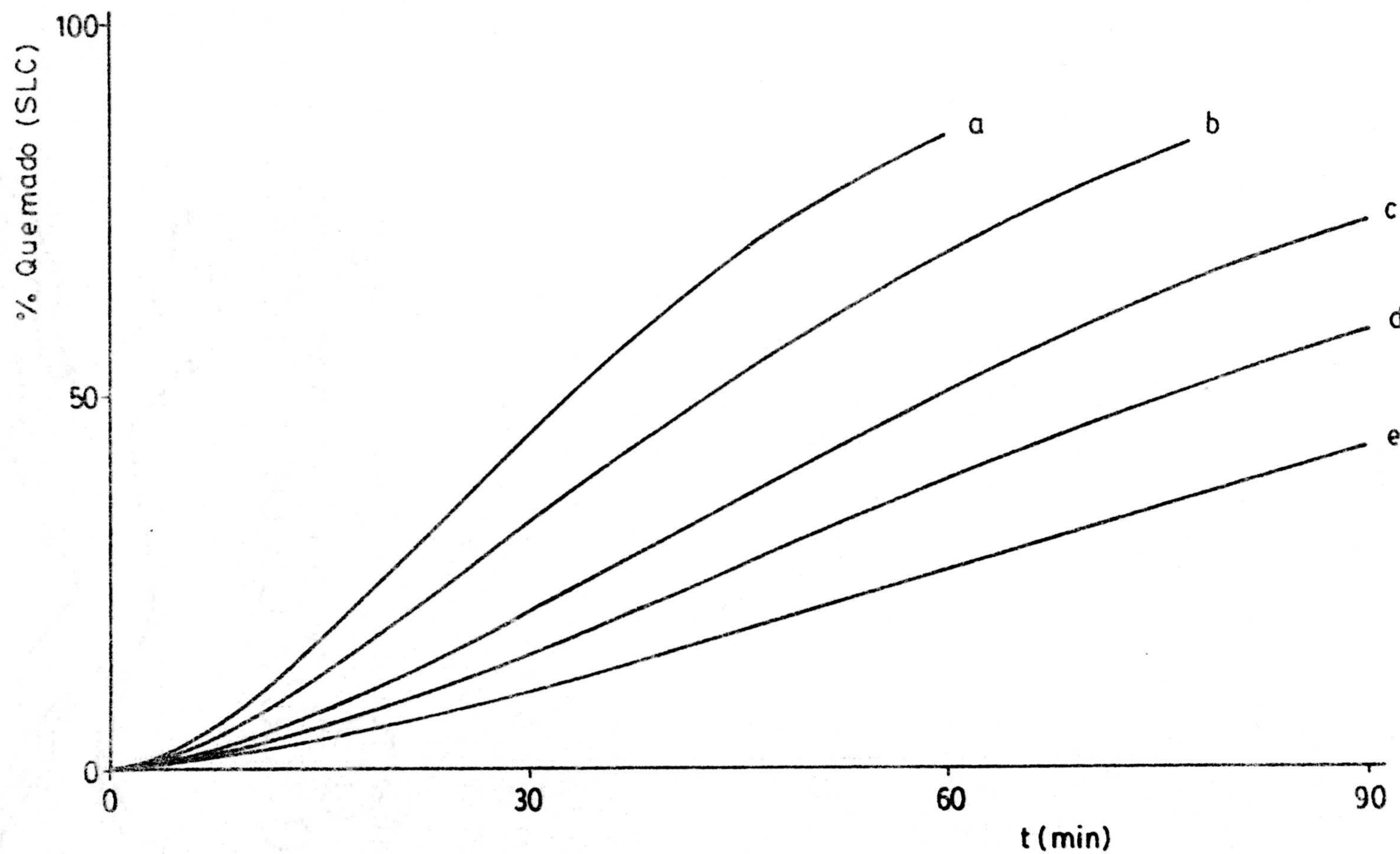


Figura A-11.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

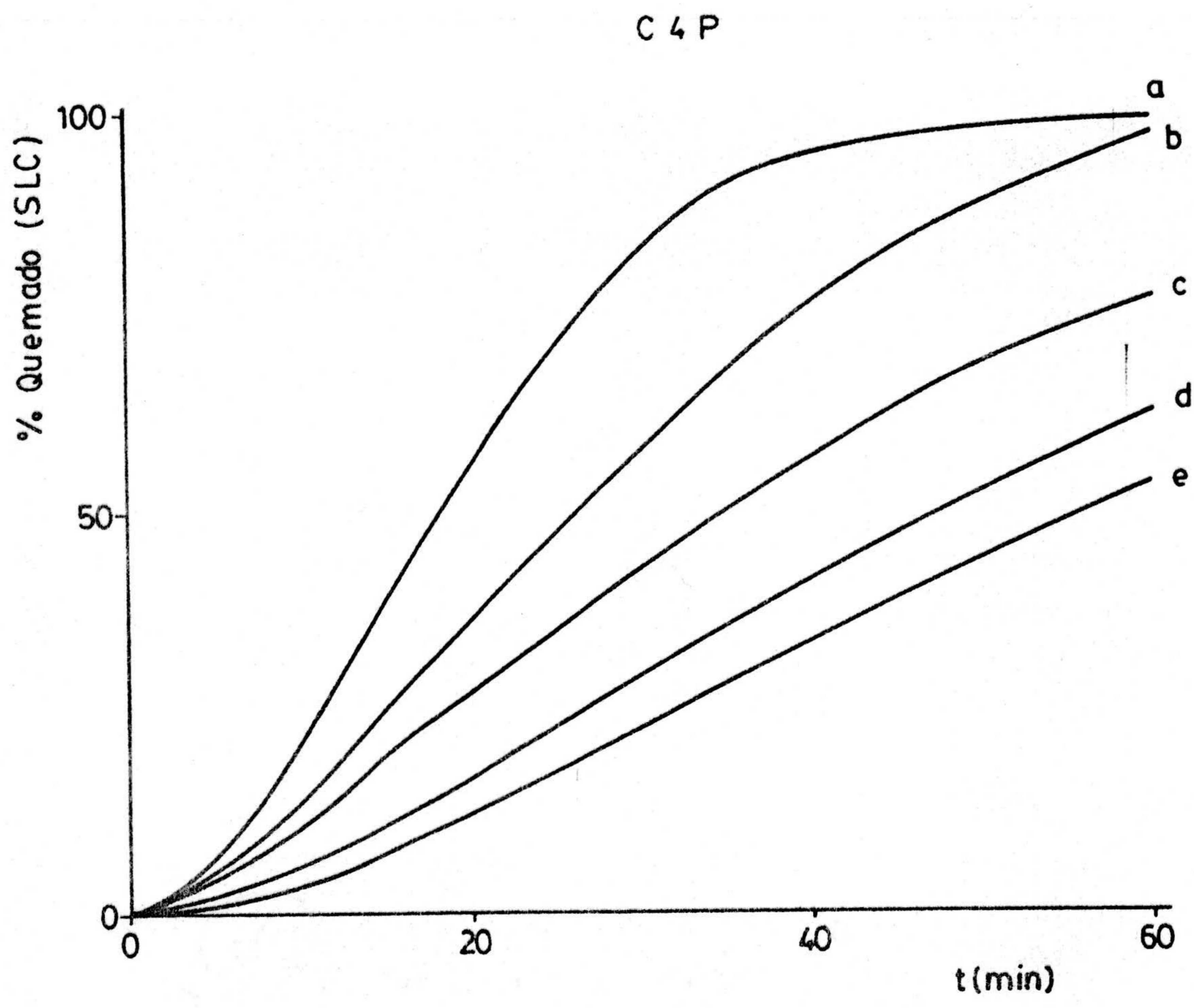


Figura A-12.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

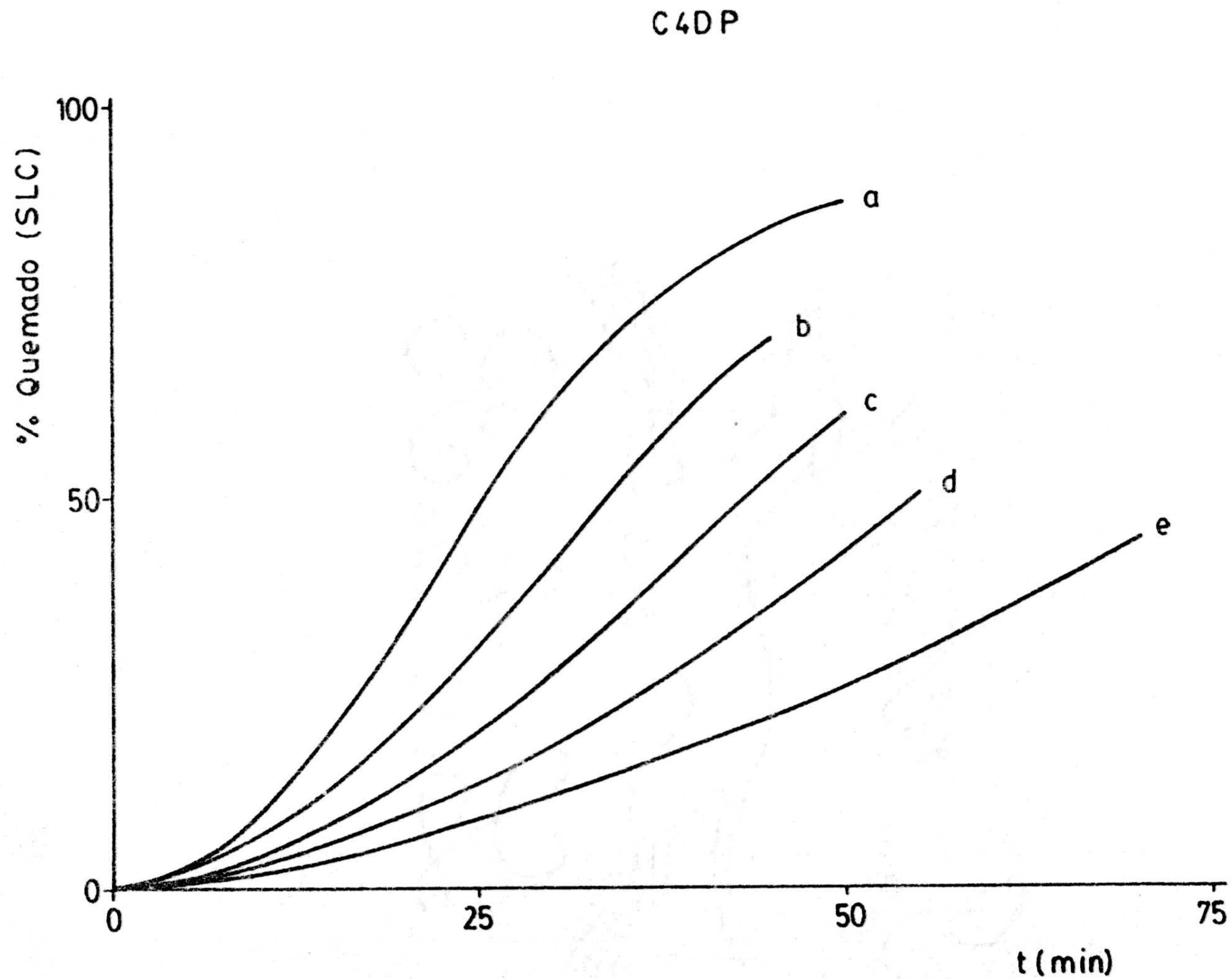


Figura A-13.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

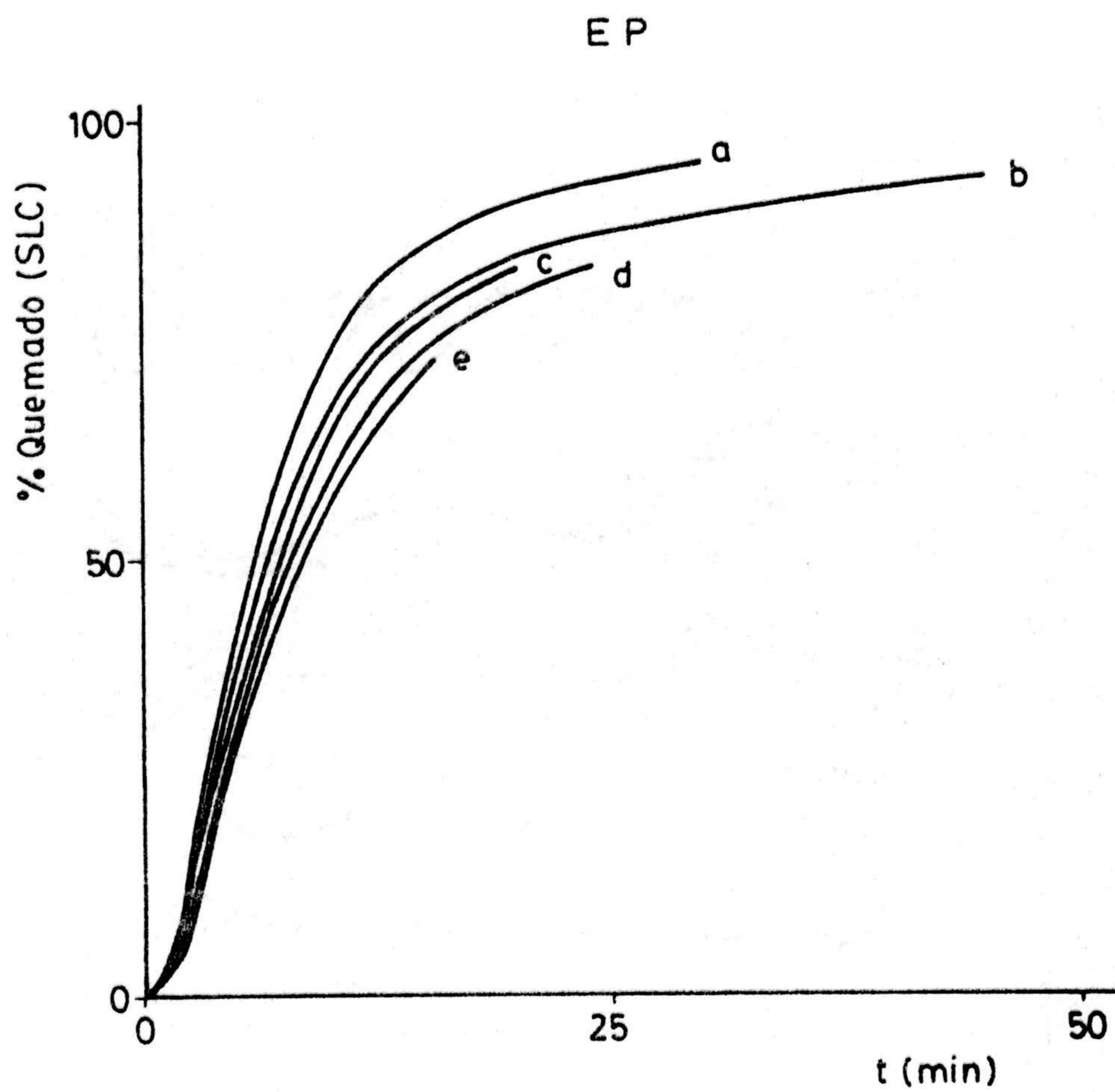


Figura A-14.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

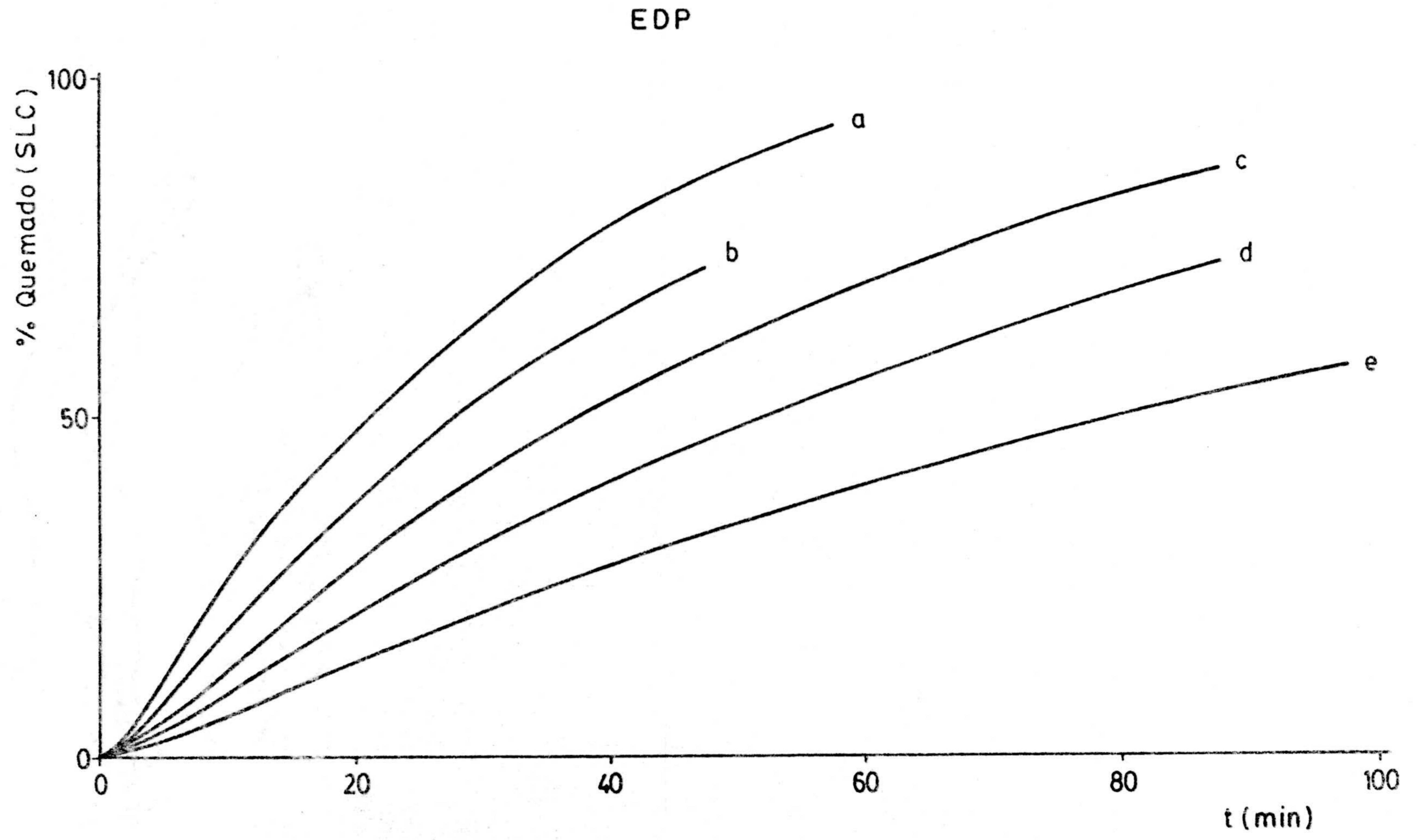


Figura A-15.- Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

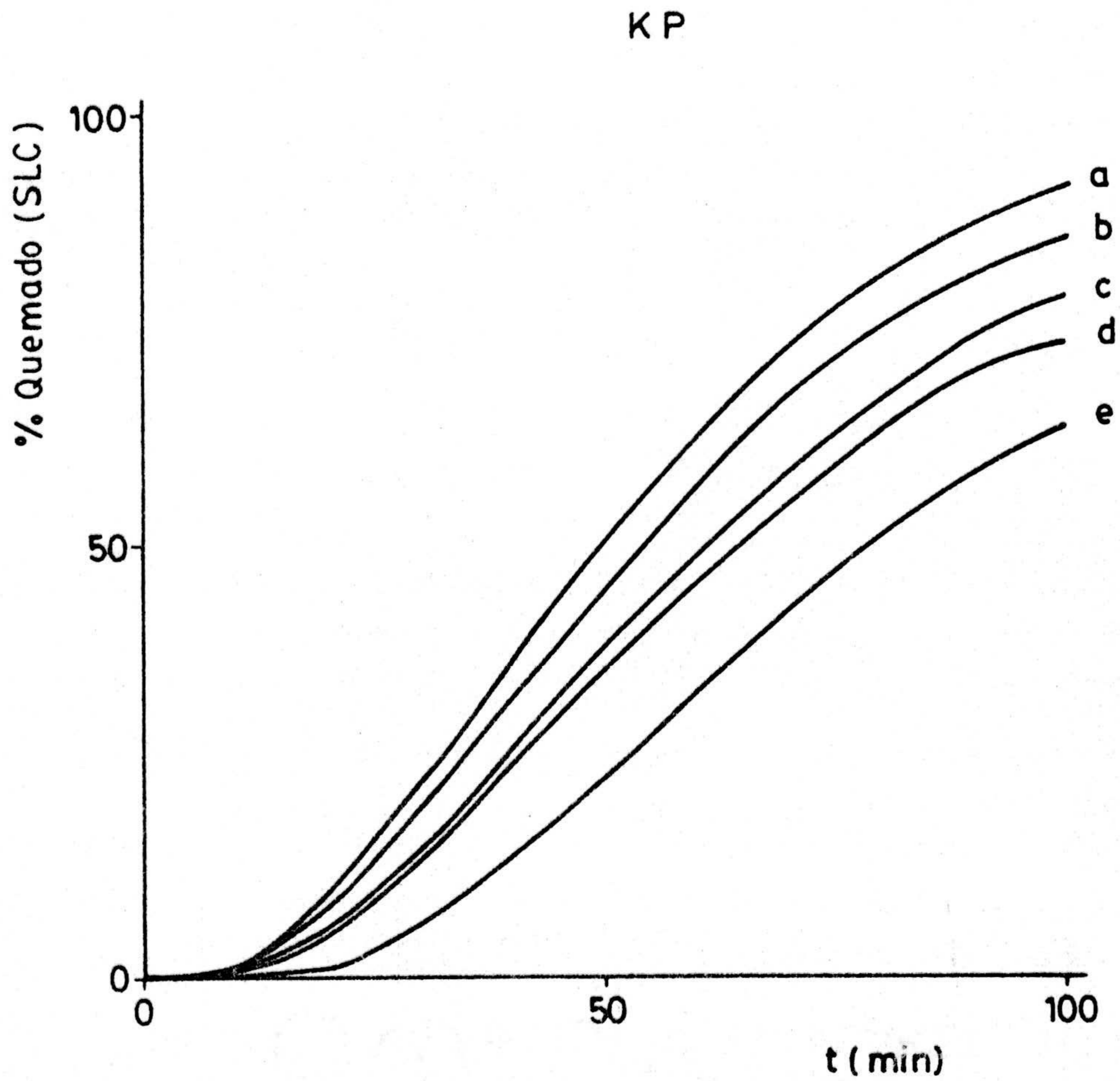


Figura A-16.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

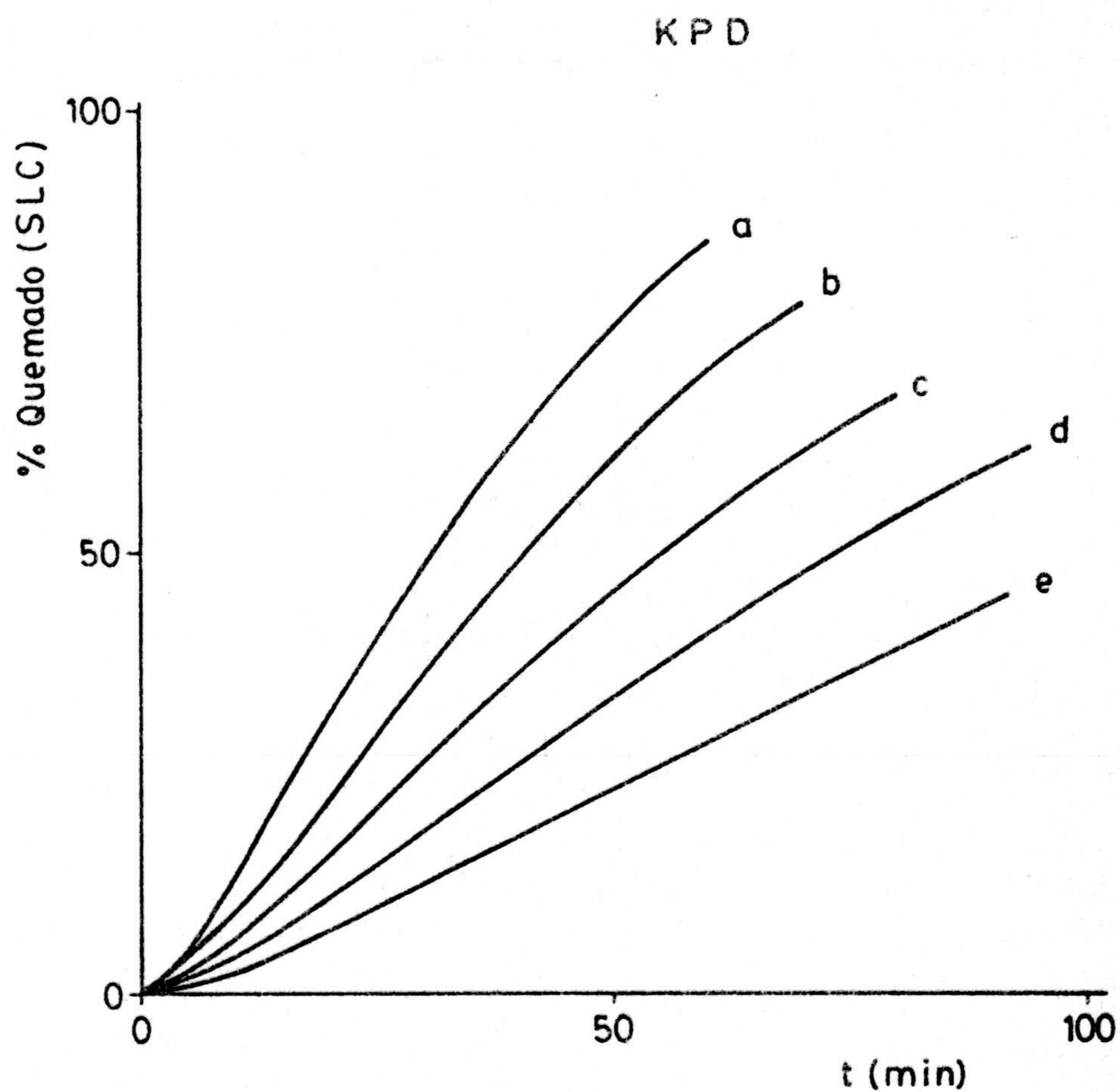


Figura A-17.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

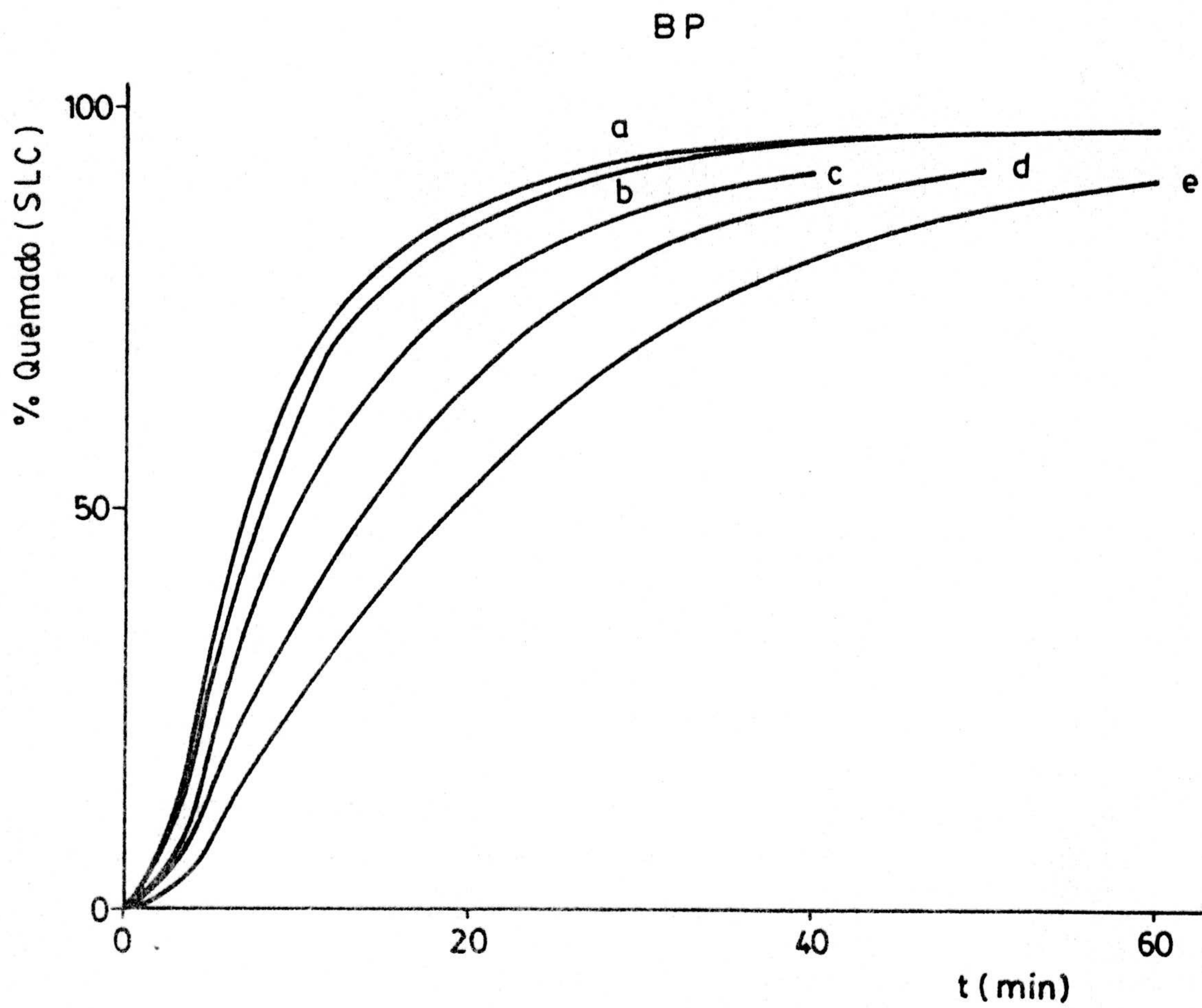


Figura A-18.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

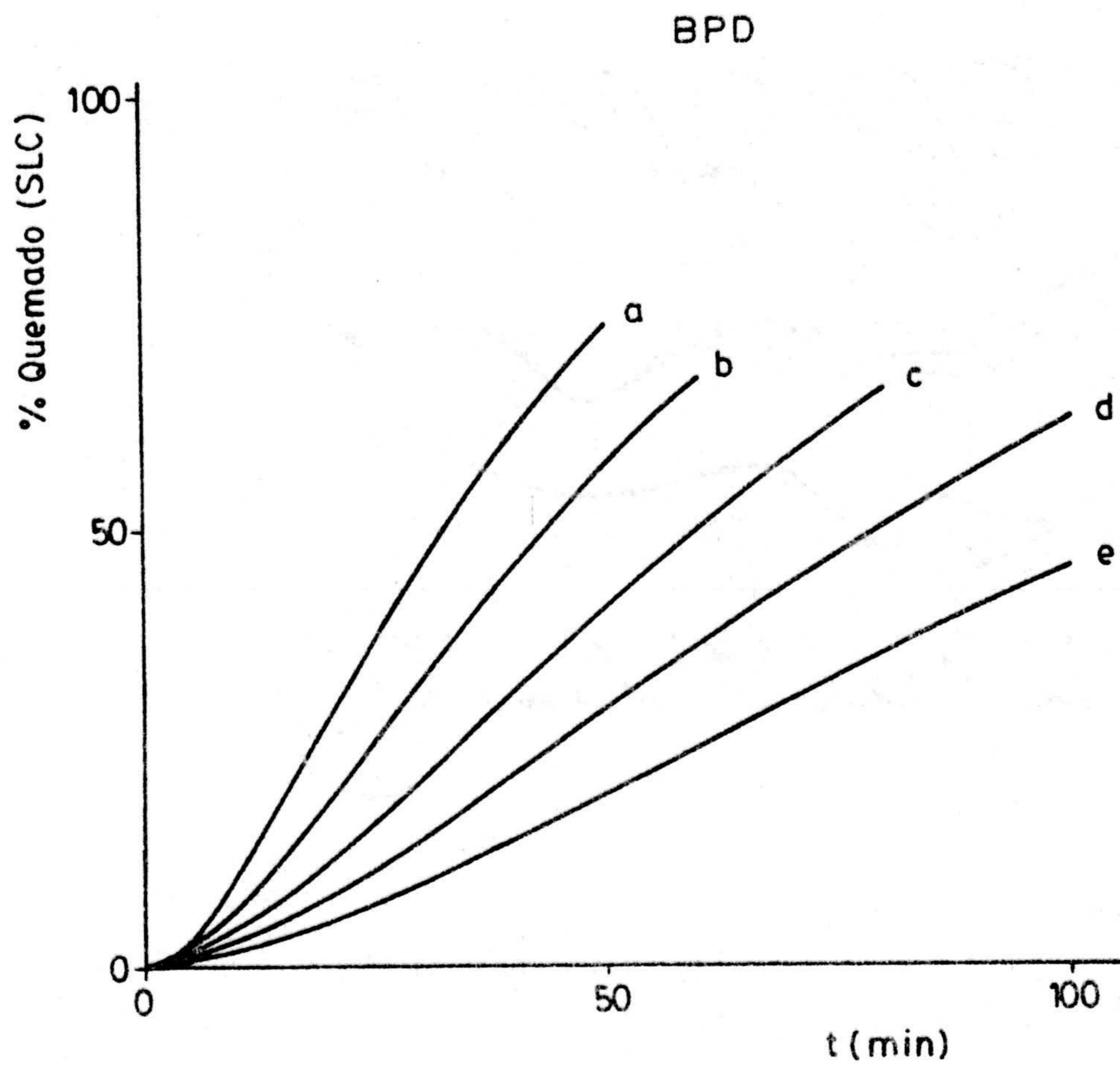


Figura A-19.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

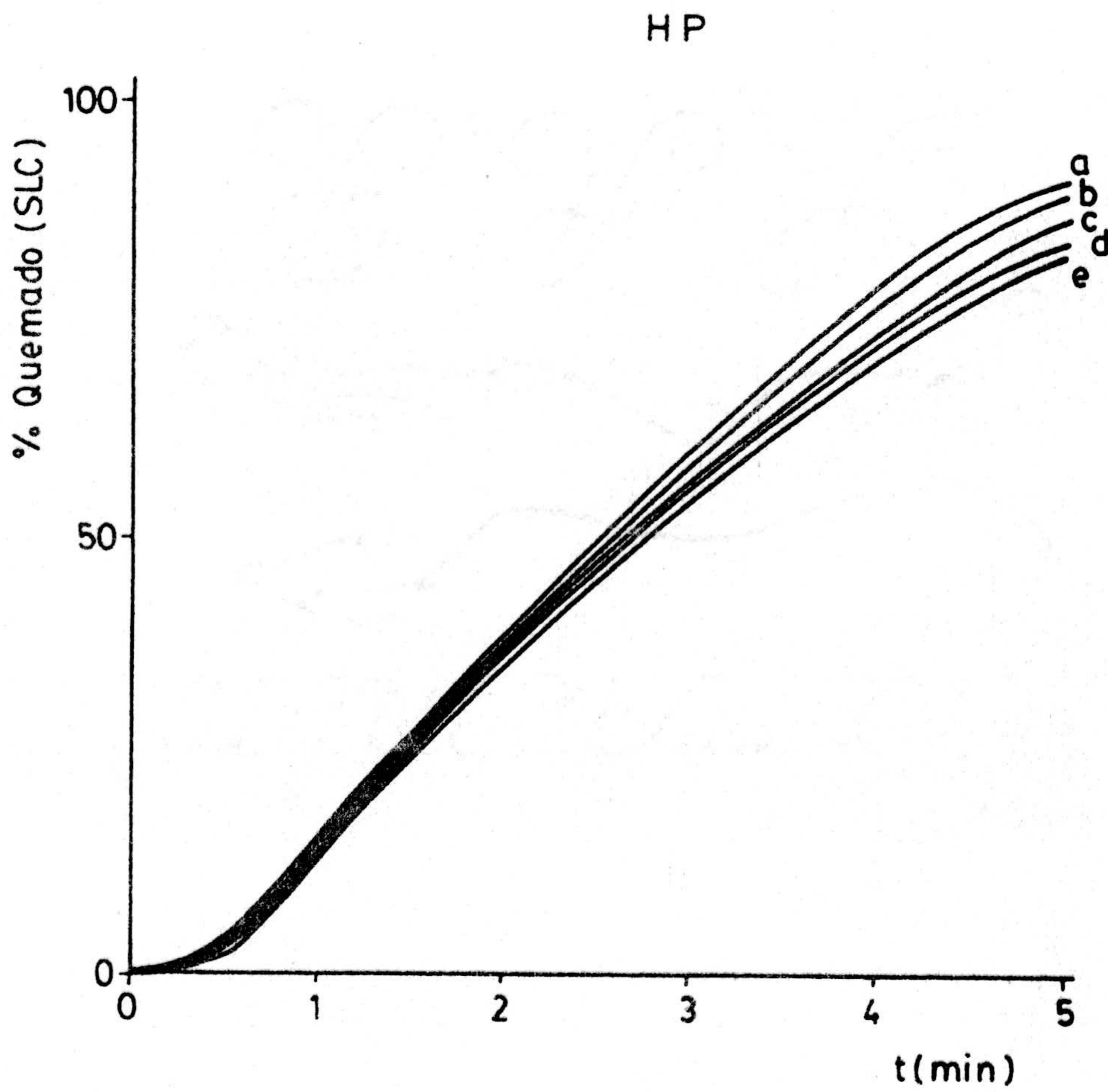


Figura A-20.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

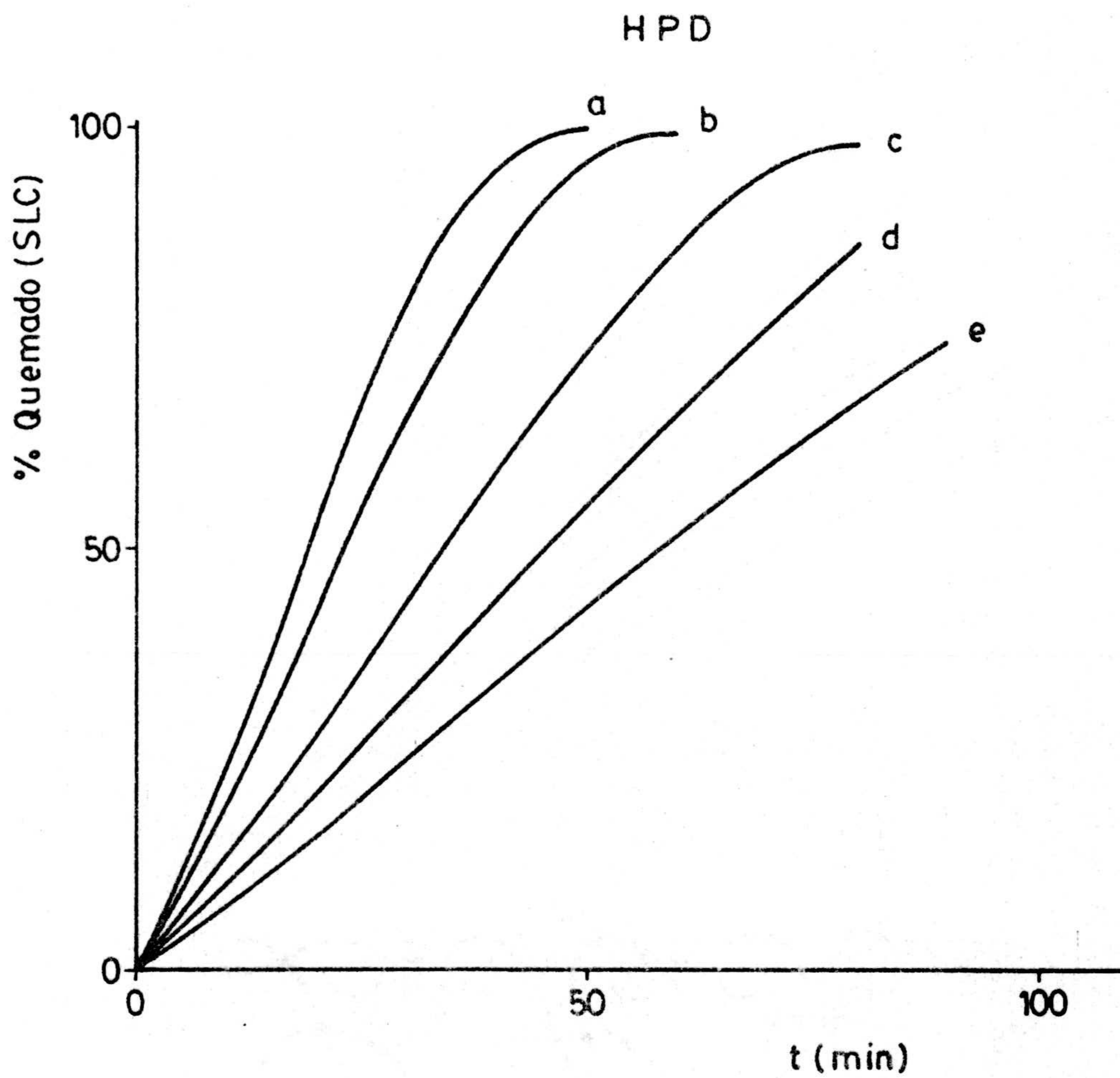


Figura A-21.-Curvas de porcentaje de quemado con aire en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 773K, b) 763K, c) 753K, d) 743K y e) 733K.

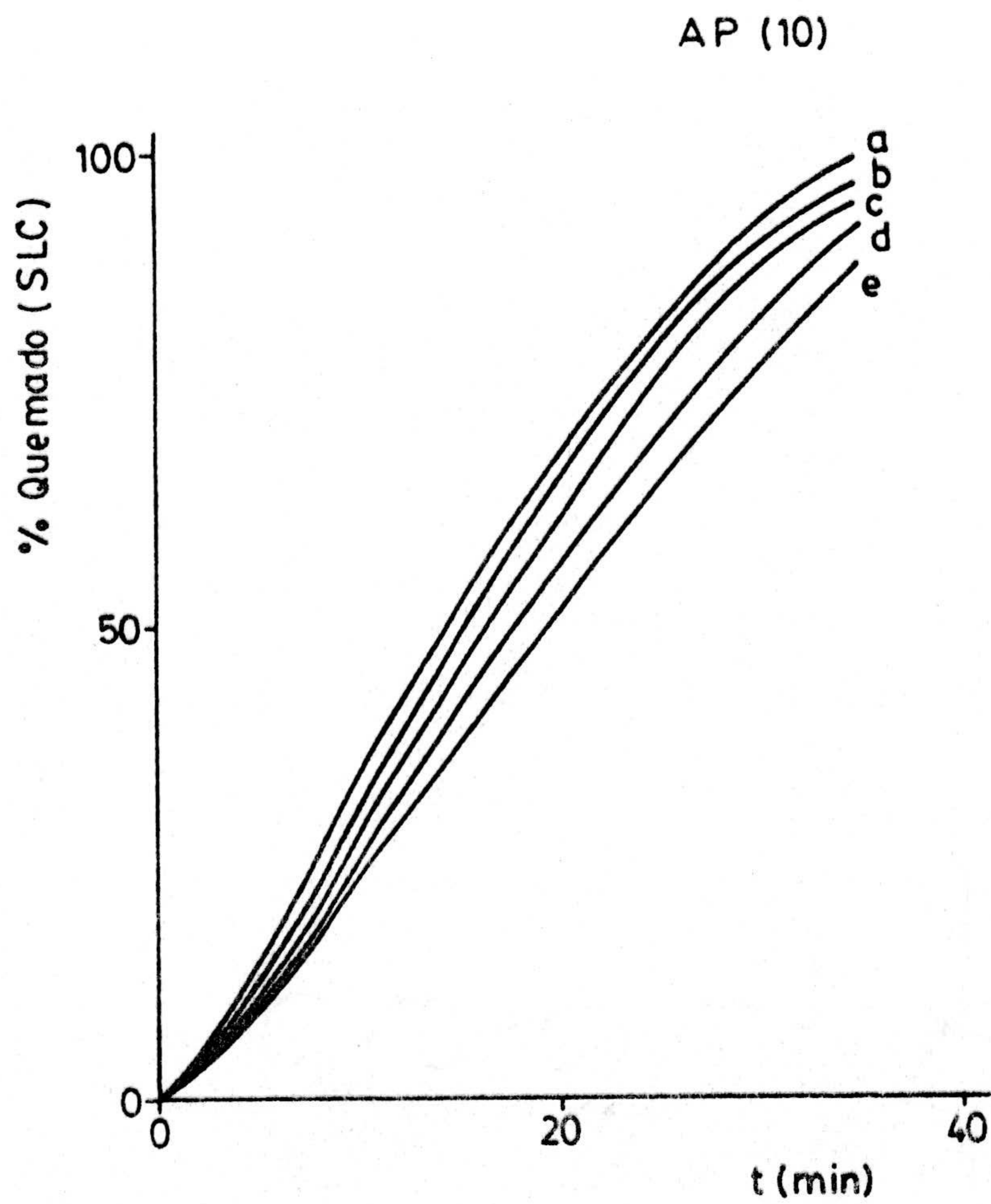


Figura A-22.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

ADP (11)

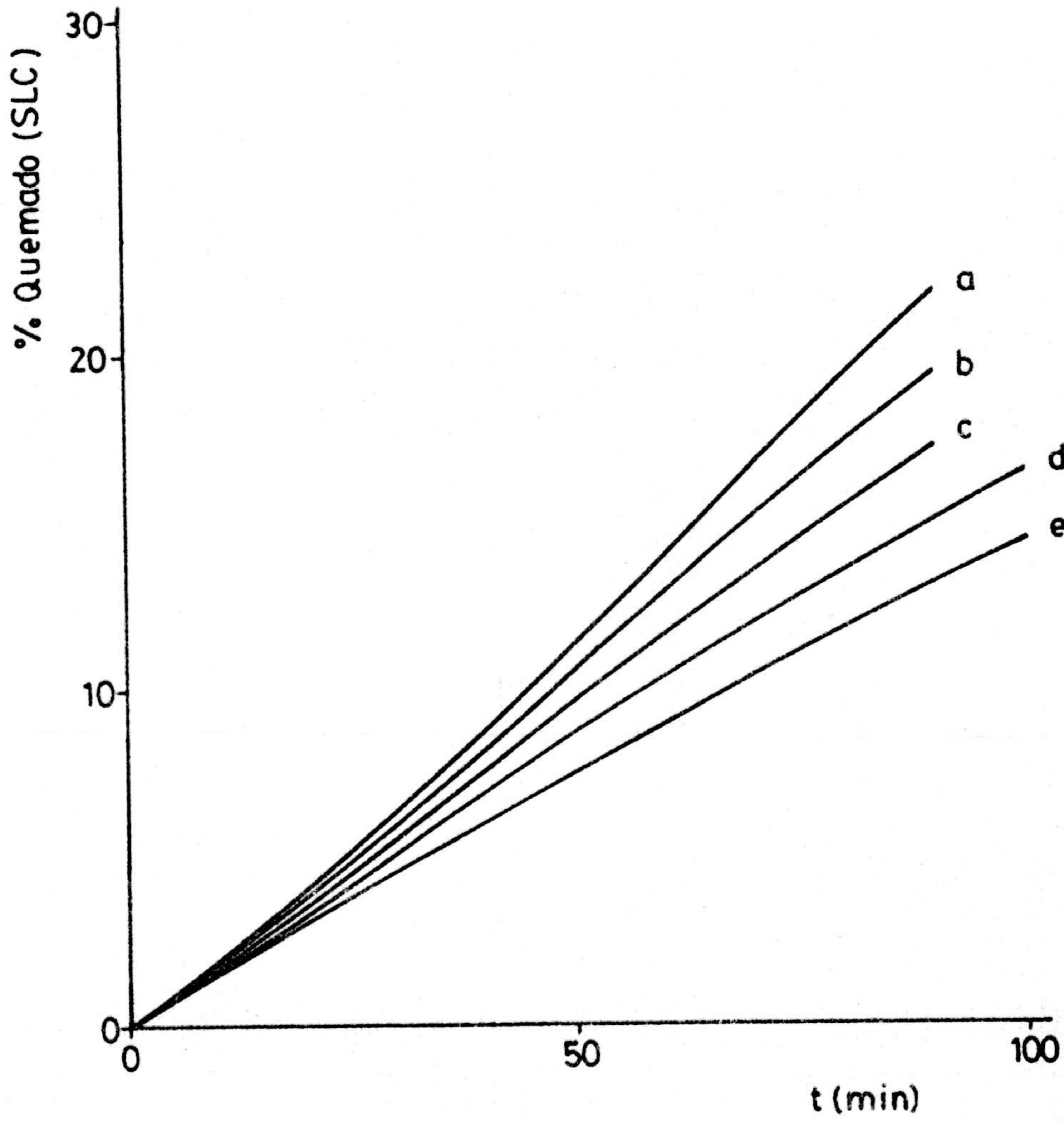


Figura A-23.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

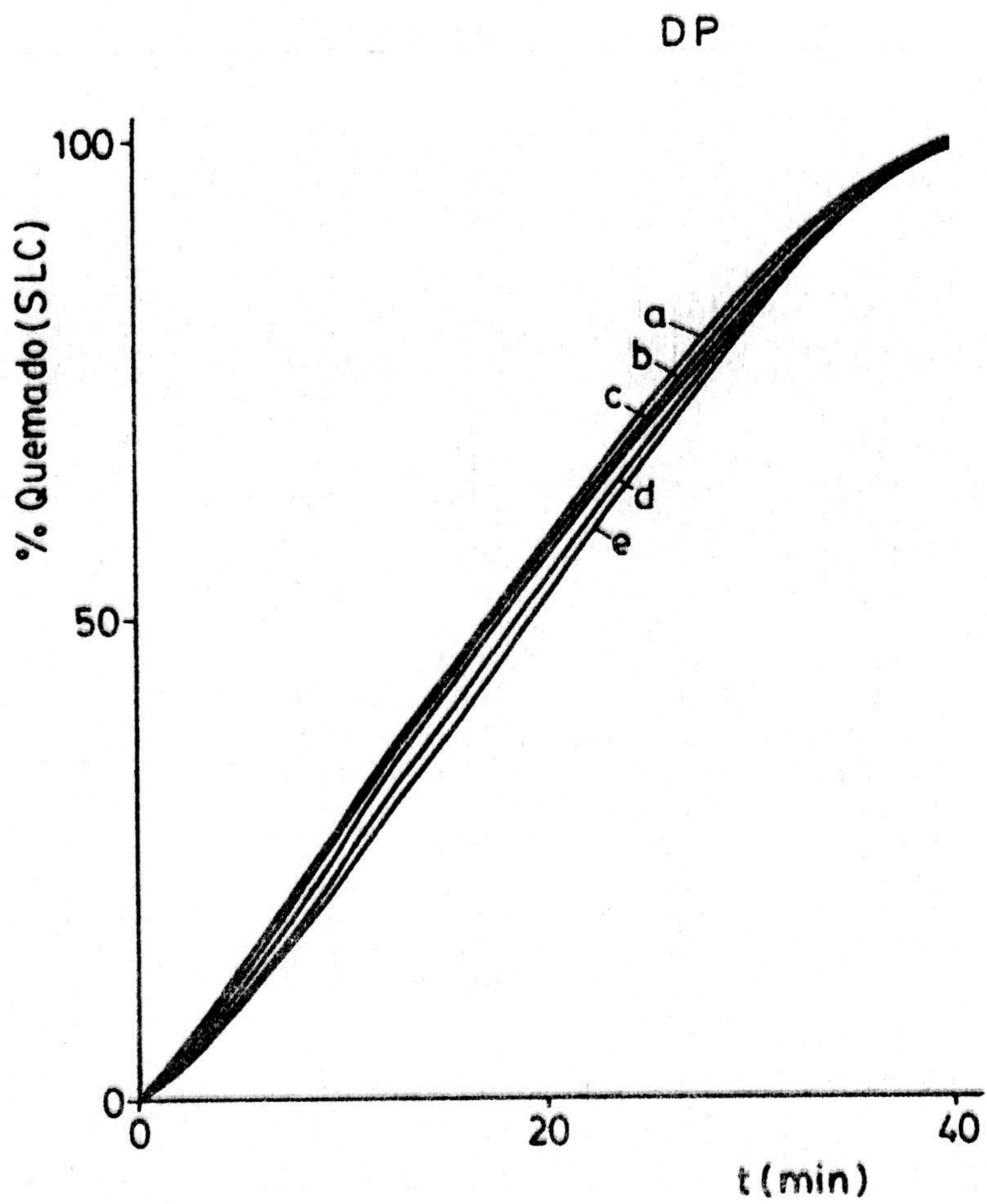


Figura A-24.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

DPD

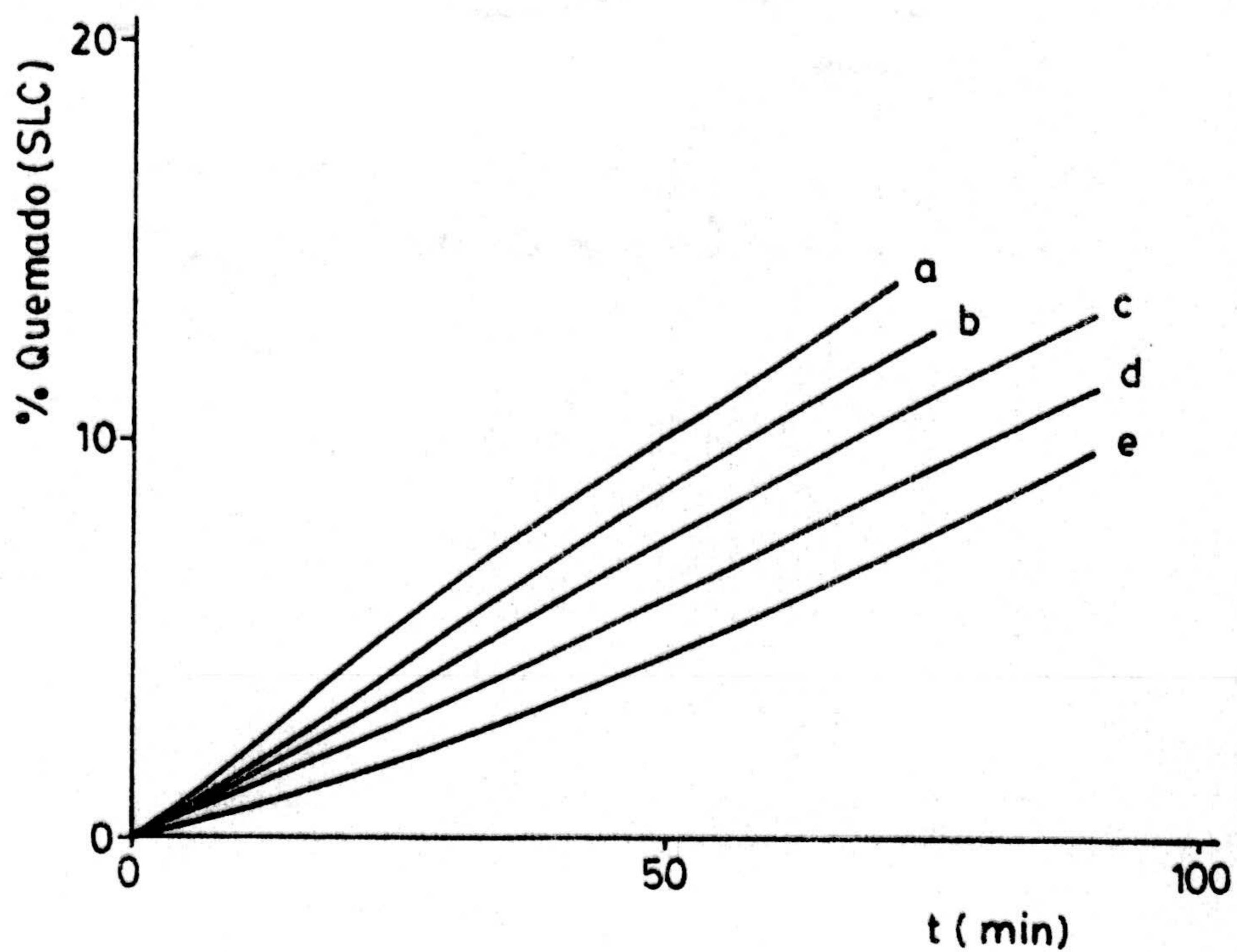


Figura A-25.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

EP

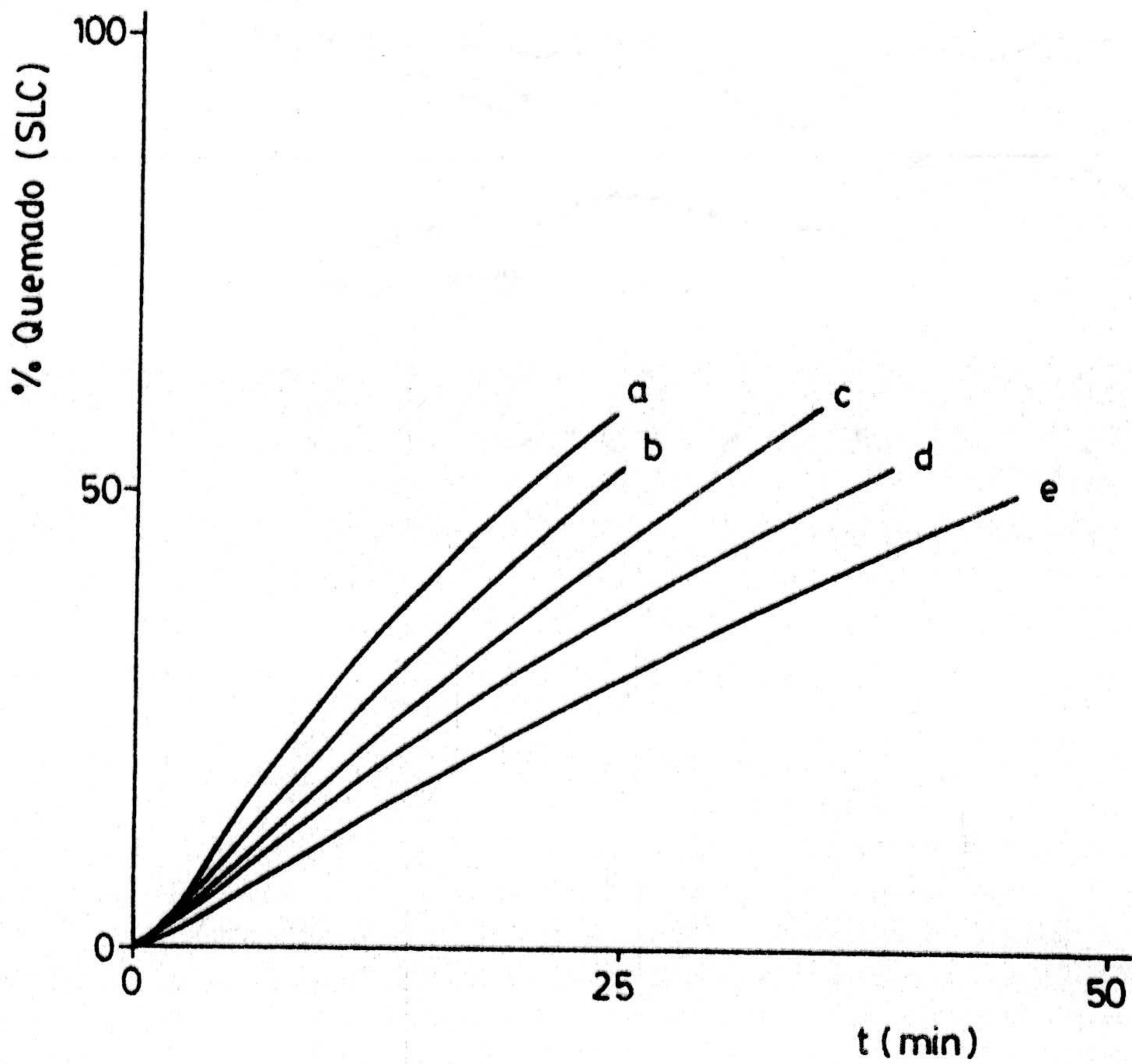


Figura A-26.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

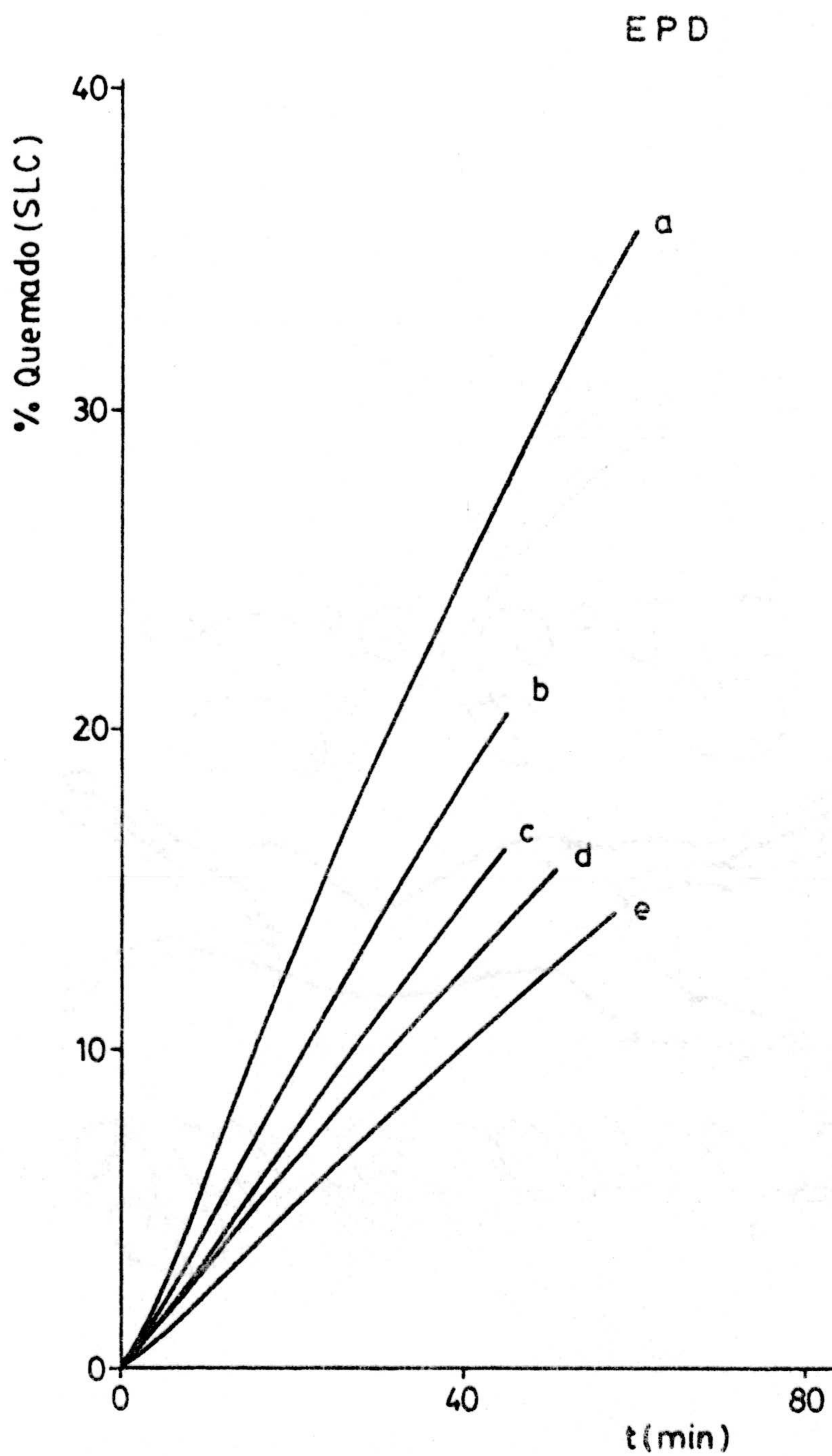


Figura A-27.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

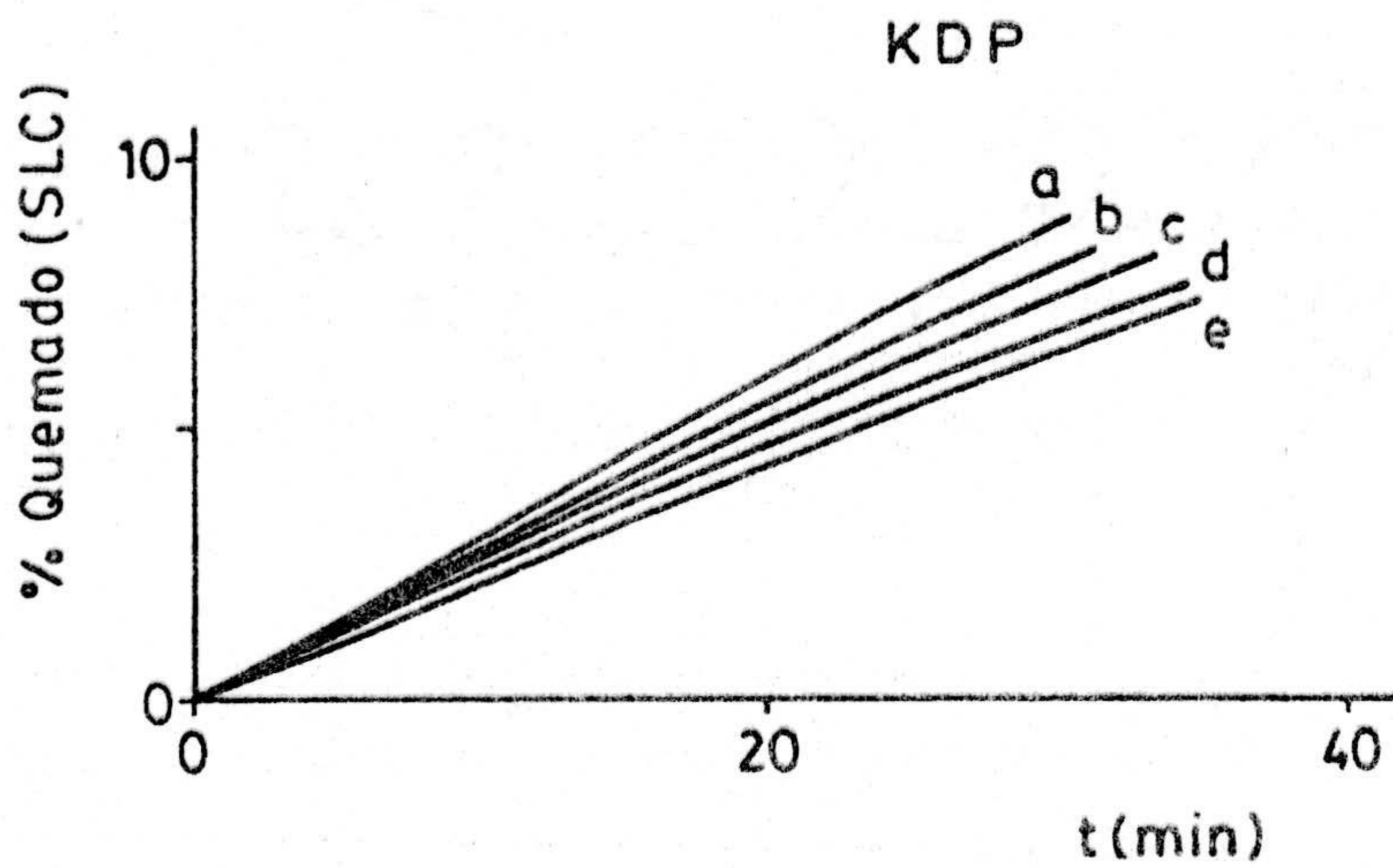
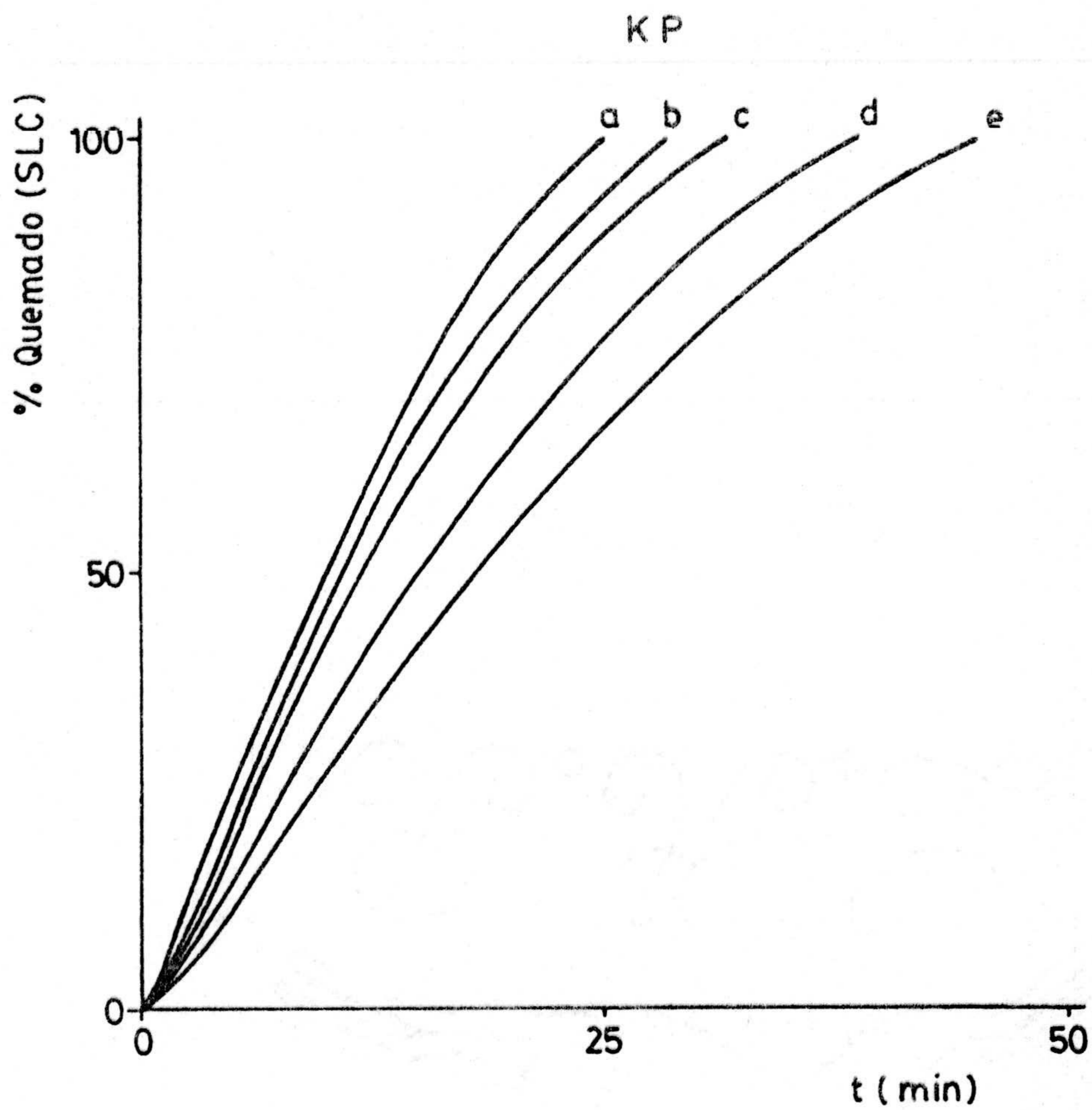


Figura A-28.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

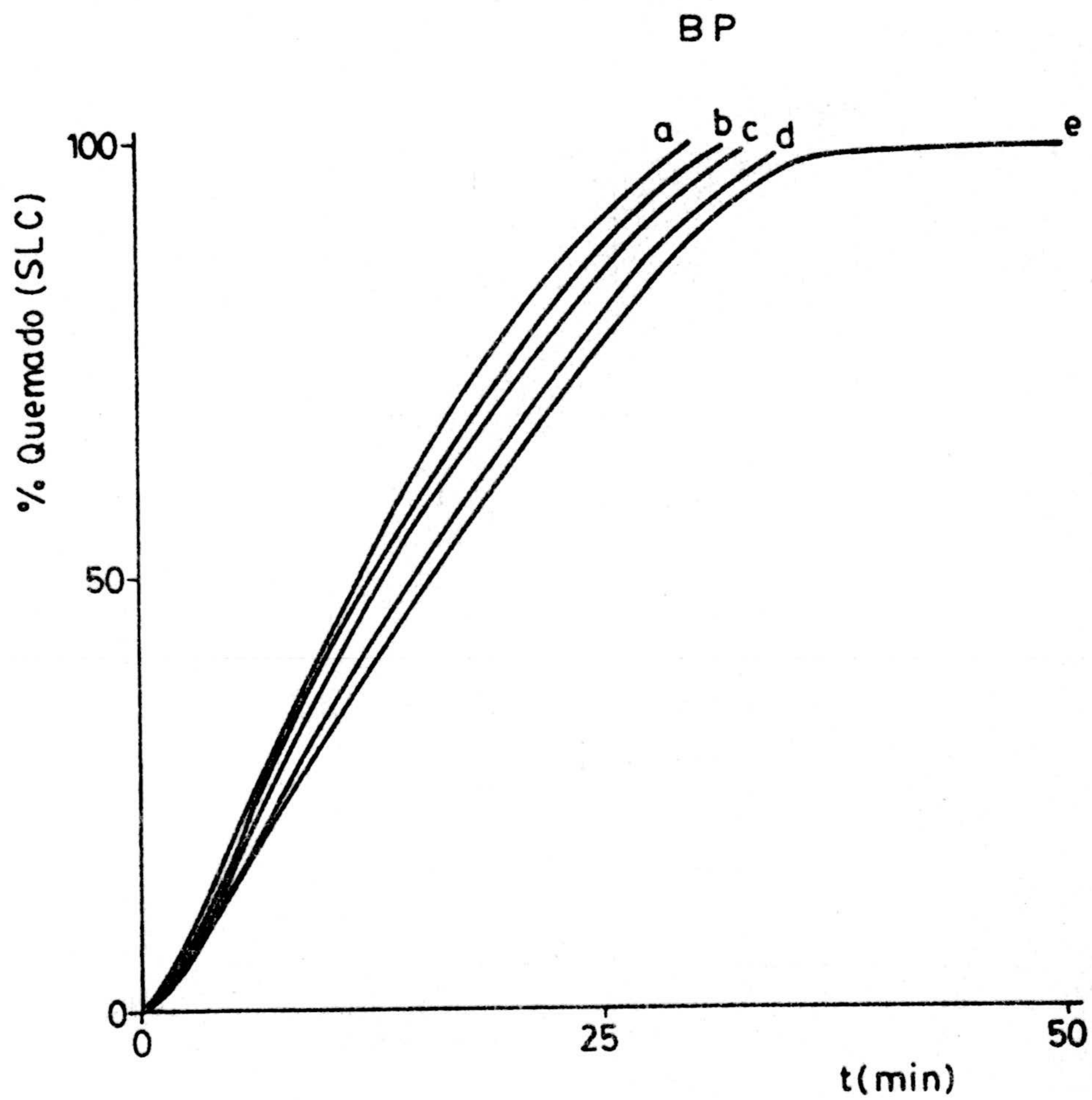


Figura A-29.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

BDP

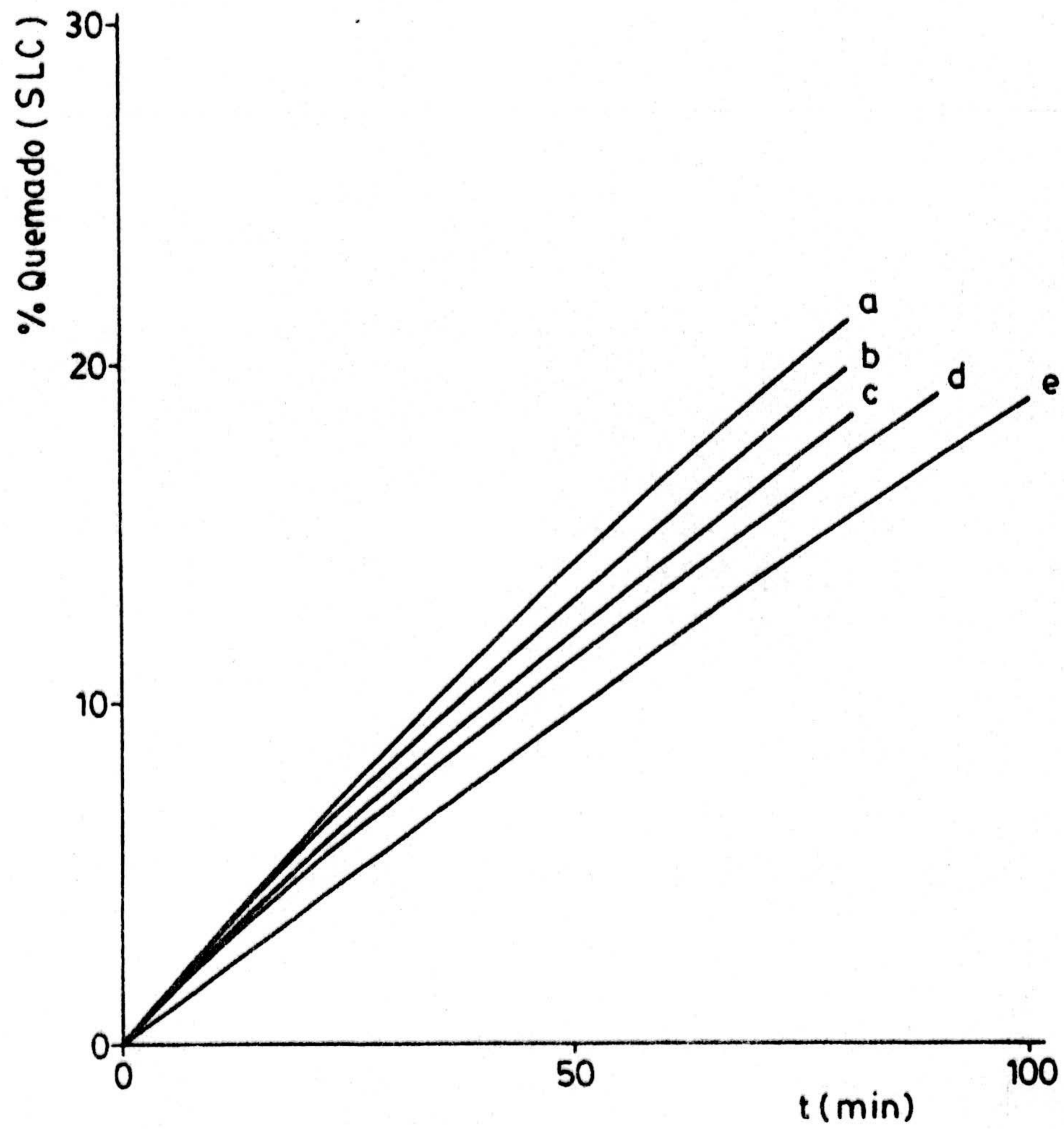


Figura A-30.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

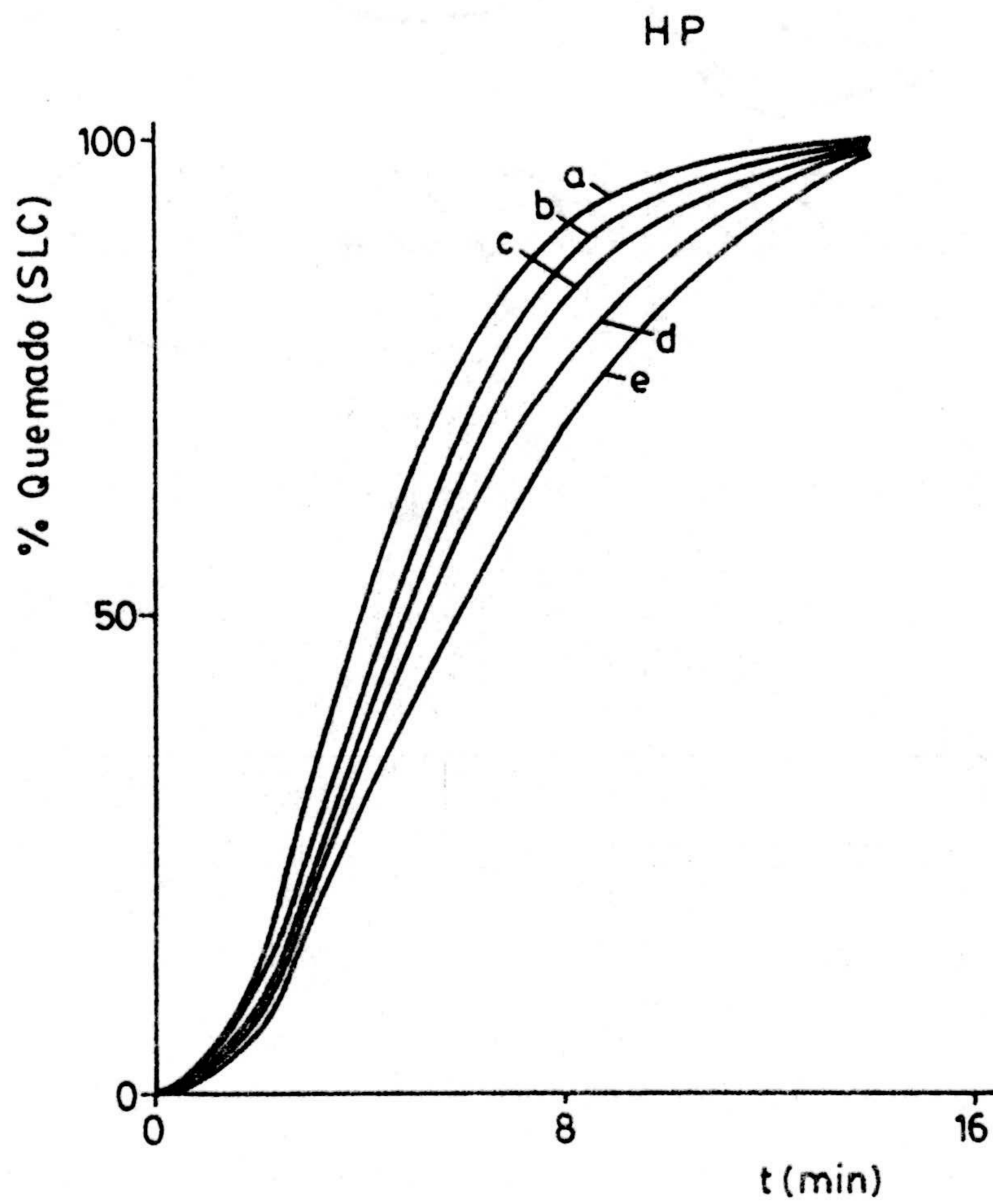


Figura A-31.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.

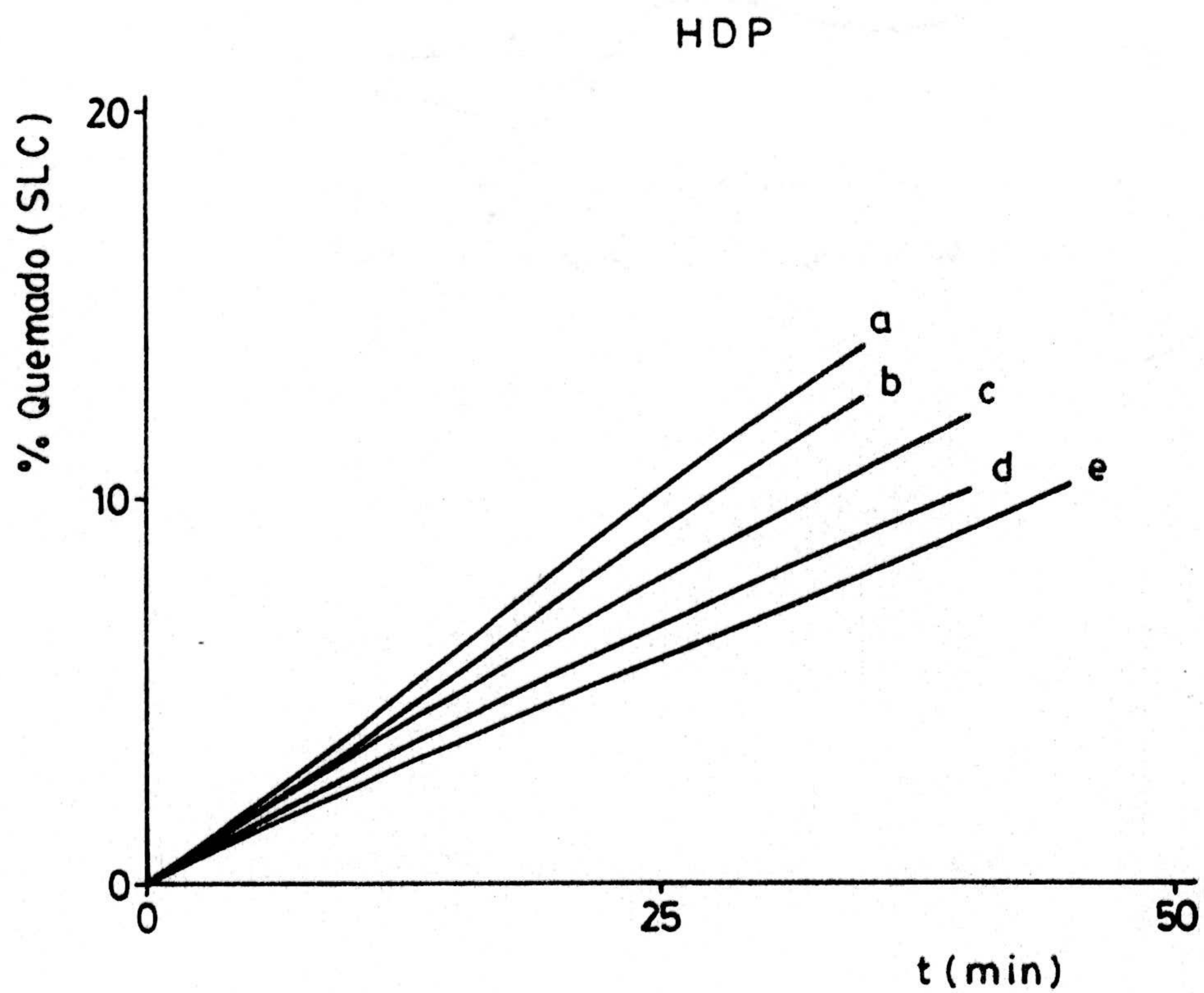


Figura A-32.- Curvas de porcentaje de quemado con CO_2 en función del tiempo de reacción a las temperaturas a) 1113K, b) 1103K, c) 1093K, d) 1083K y e) 1073K.