



# **Acerca de las diferencias estructurales y de reactividad en carbones derivados de carbón mineral y biomasa**

F. Vallejos-Burgos<sup>1</sup>, N. Díaz-Pérez<sup>1</sup>, A. Silva-Villalobos<sup>1</sup> R. Jiménez<sup>1</sup>, X. García<sup>1</sup>,  
A. L. Gordon<sup>1</sup> and L. R. Radovic<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile

<sup>2</sup>Department of Energy and Mineral Engineering, PennState University, USA

# Nuestro grupo de investigación: Carbones & Catálisis

- Universidad de Concepción, Concepción
- Website: [www.udec.cl/~carbocat](http://www.udec.cl/~carbocat)

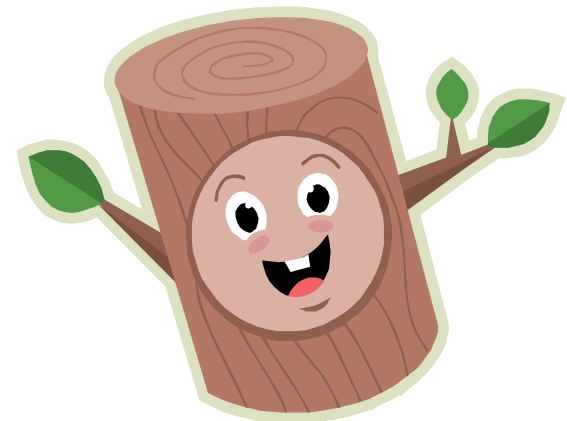


## Áreas de interés:

- Reacciones de carbones
- Transferencia de O
- Gasificación de coke
- Oxidación parcial de metano
- Reformado de metano
- Combustión catalítica de hollín
- Gasificación catalítica de biomasa
- Modelado de reacciones en grafeno
- ....

# Motivación

- Como Prof. Fogler postuló, necesitamos entender los asuntos críticos en materias energéticas y también aumentar nuestro conocimiento de nano-ciencia
- Los esfuerzos en I&D de biomasa ( $\text{CO}_2$ -neutral) no se benefician lo suficiente del vasto conocimiento en relación al comportamiento del carbón (*e.g.*, procesos de gasificación y combustión) → el calentamiento global y los altos precios del **crudo** han aumentado el interés en la **biomasa** como fuente de energía



# ...más motivación aún

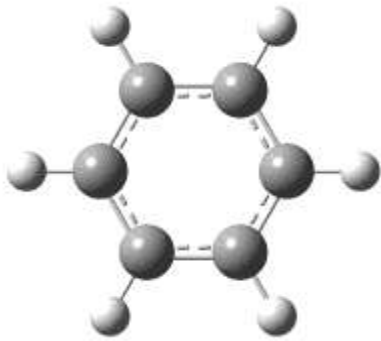


- De la estructura y reactividad de los 'chars' (residuos sólidos carbonosos) existe abundante literatura debido a los muchos años de I&D de la combustión y gasificación del carbón
- Existe un buen conocimiento cualitativo (estructura  $\leftrightarrow$  reactividad)
- No tan buen conocimiento cuantitativo  $\rightarrow$  química cuántica computacional

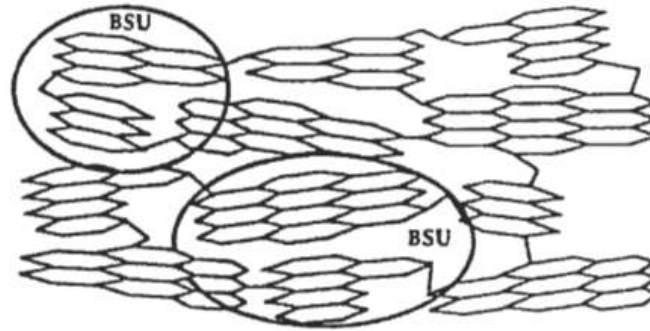
# Objetivos

- General
  - Aprovechar el conocimiento de reacciones de ‘chars’ de carbones para aplicar a sus semejantes de biomasa
- Específicos
  - Preparar carbones (‘chars’) a partir de materias primas de biomasa (aserrín y taninos de corteza) y carbón mineral
  - Caracterizar la estructura y la química superficial de los ‘chars’ preparados
  - Comparar experimentalmente la reactividad de los distintos ‘chars’ preparados
  - Estudiar los mecanismos de reacción de ‘chars’ de biomasa y carbón mineral con oxígeno mediante química computacional

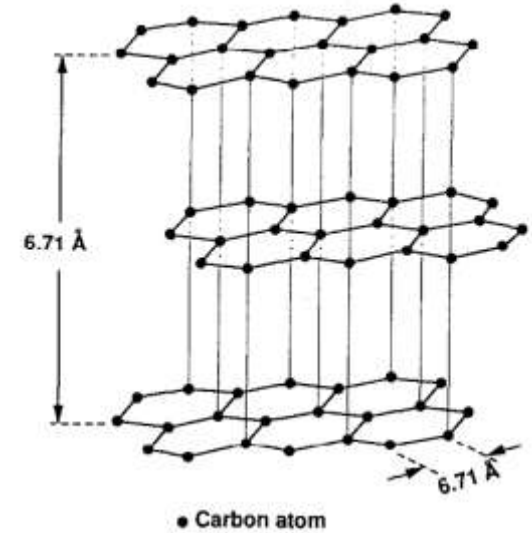
# Estructura de los carbonos



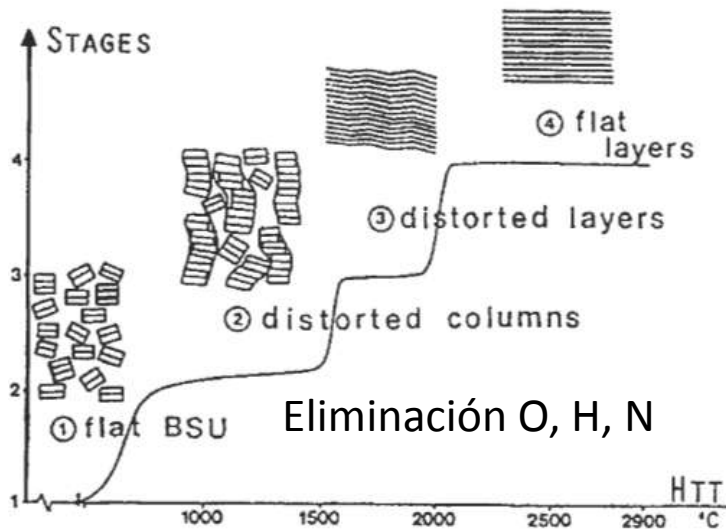
Benceno



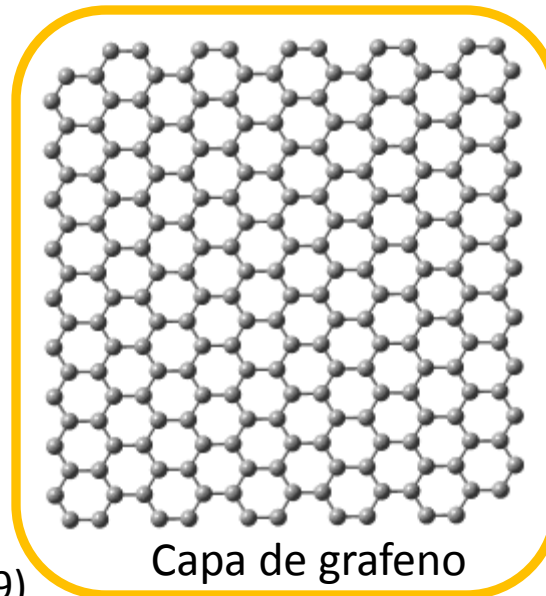
BSU = unidad estructural básica



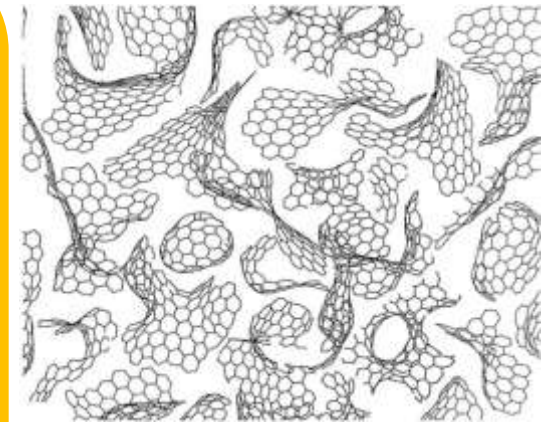
Estructura del grafito  
(Pierson 1993)



Etapas de la grafitización (Burchell 1999)



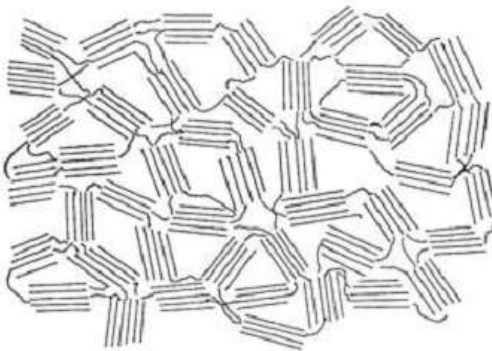
Capa de grafeno



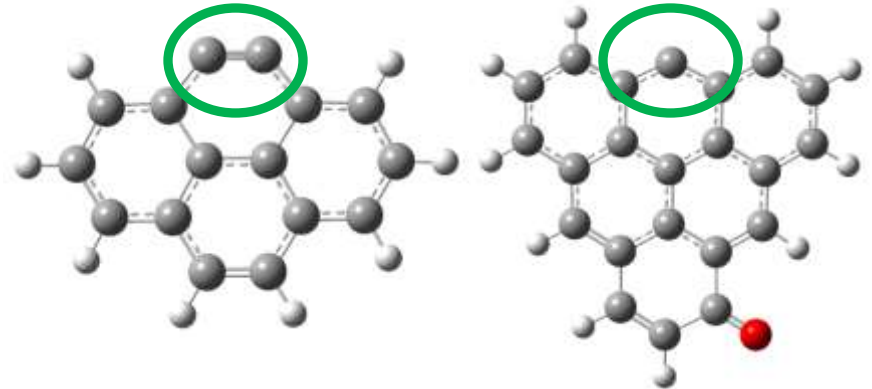
¿Superficies curvas?  
(Harris 2005)

# Estructuras representativas y sitios (re)activos (computacional)

- Carbón mineral

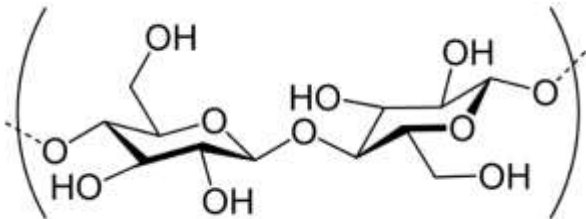


Estructura de Franklin (1951) para carbón no-grafitizable

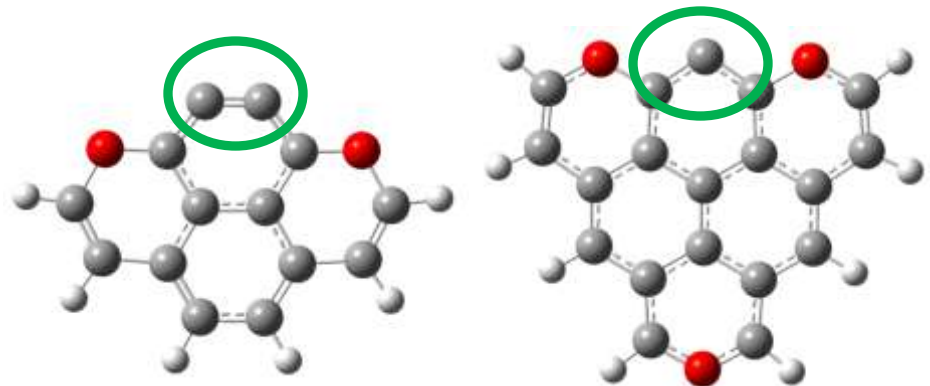


= sitio activo

- Biomasa



Celulosa



# Metodología

- Experimental:
  - Desmineralización del **carbón** y la **biomasa**
  - Pirólisis (550 – 1450 °C, cada 150 °C)
  - Caracterización (XRD, análisis elemental)
  - Reactividad (TG)
- Química computacional (Gaussian<sup>®</sup>):
  - DFT B3LYP/6-31G(d)
  - Optimización de la geometría
  - Propiedades termoquímicas

... estados de transición:  
Reactivos → Productos

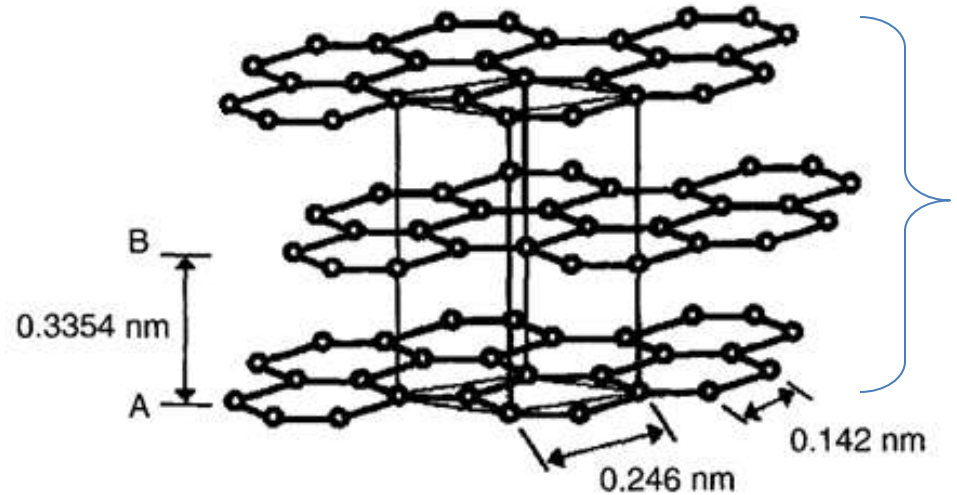
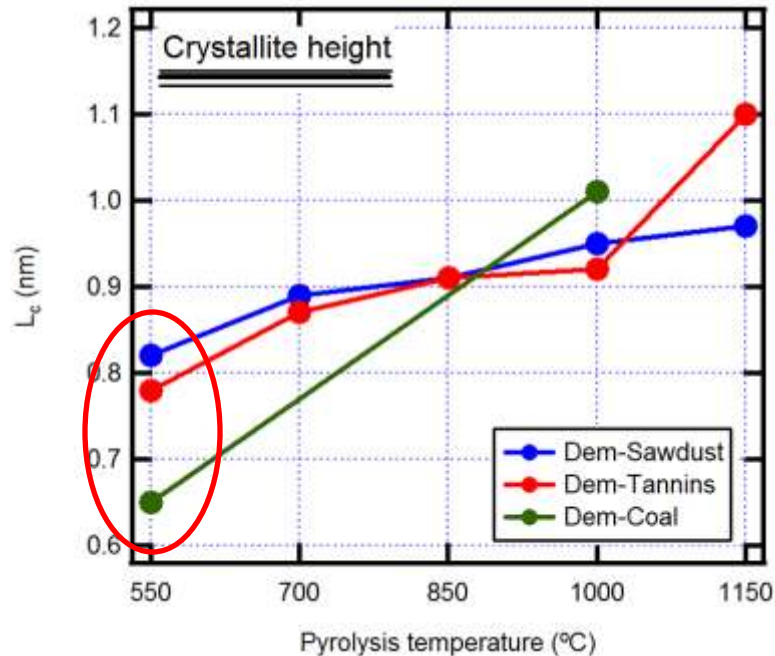
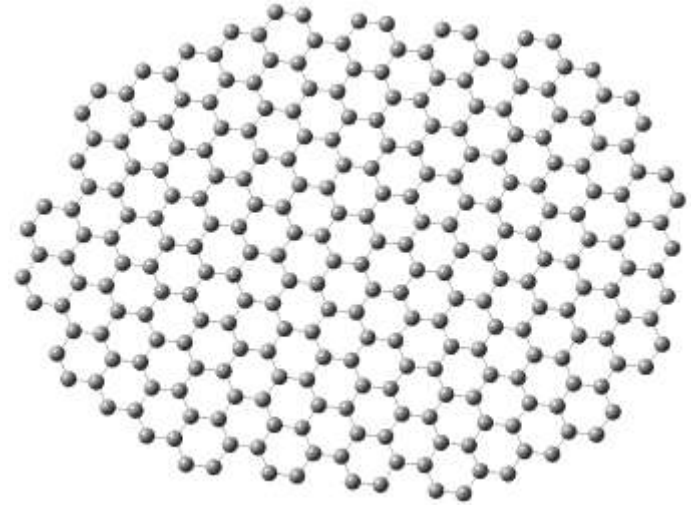
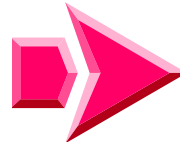
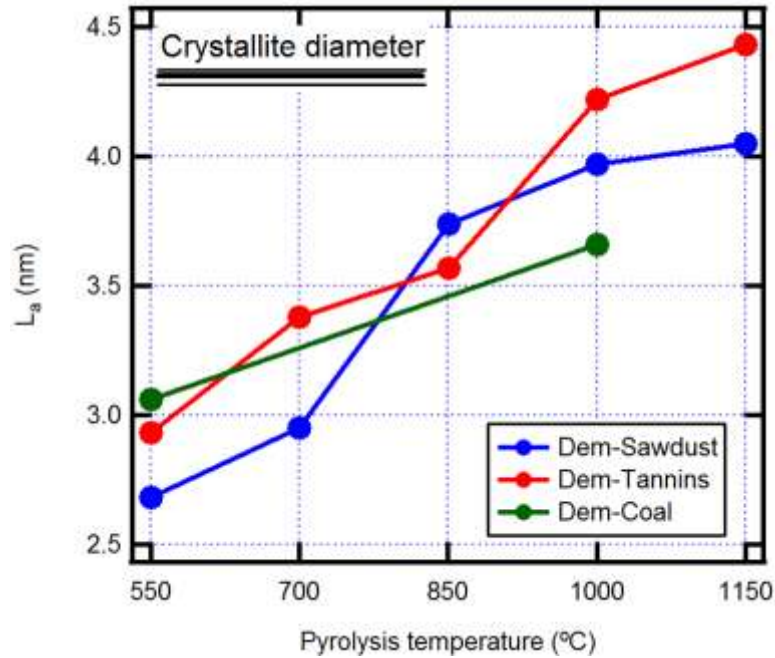


# Resultados:



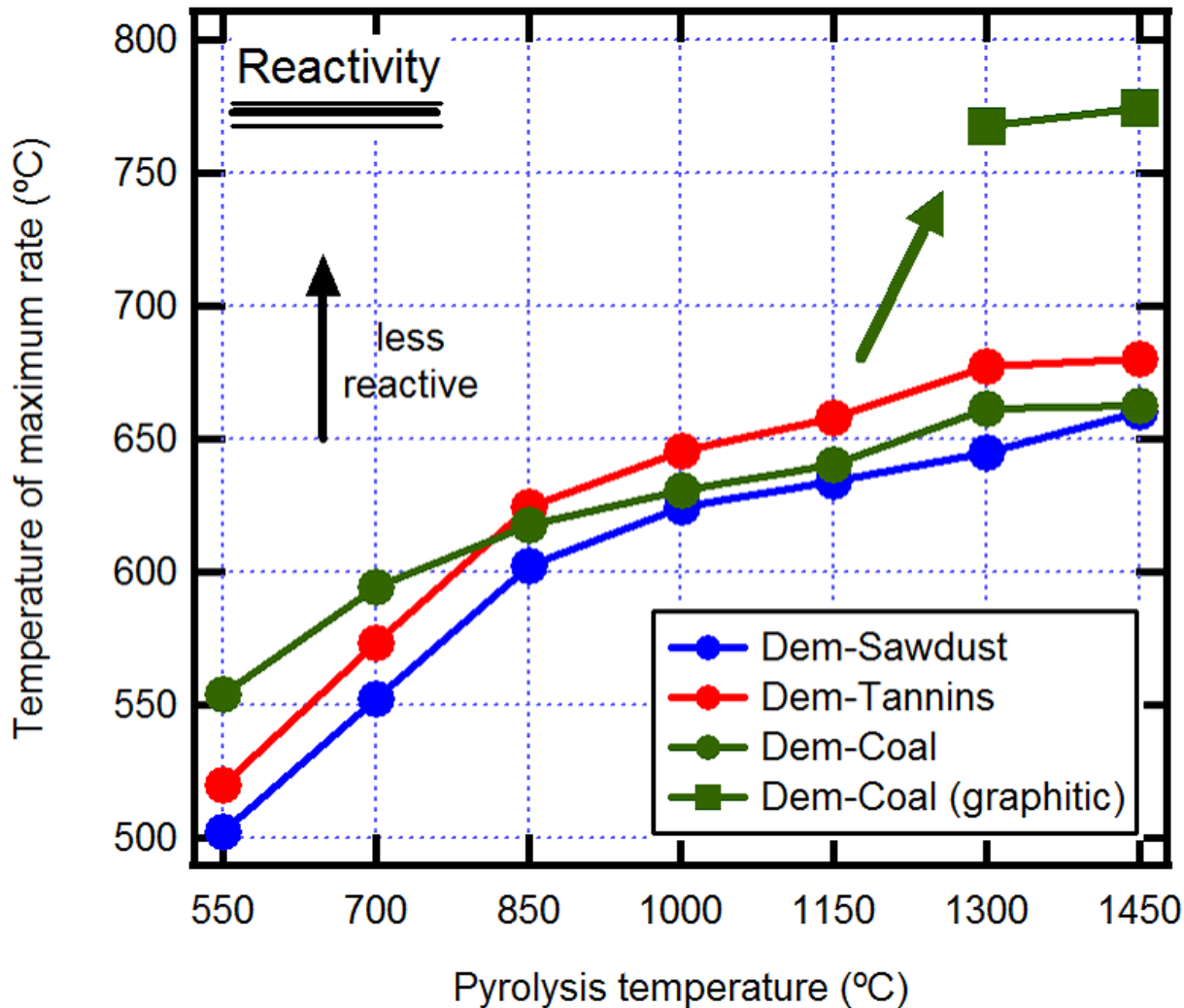
- Difracción de rayos-X
- Reactividad
- Contenido de hidrógeno
- Energía de activación (computacional)

# Tamaños de cristalitas (XRD)



- Dem-C estructuralmente más sensible a HTT
- ...debería ser más reactivo que biomasa (!)

# Reactividad (experimental)



- Reactividad disminuye con HTT
- Carbón mineral es inicialmente *menos* reactivo que biomazas
- (Al parecer) los heteroátomos de la biomasa se pierden rápidamente luego del tratamiento térmico

Experimentos en termobalanza con aire, calentamiento 10 °C/min, 25 mg

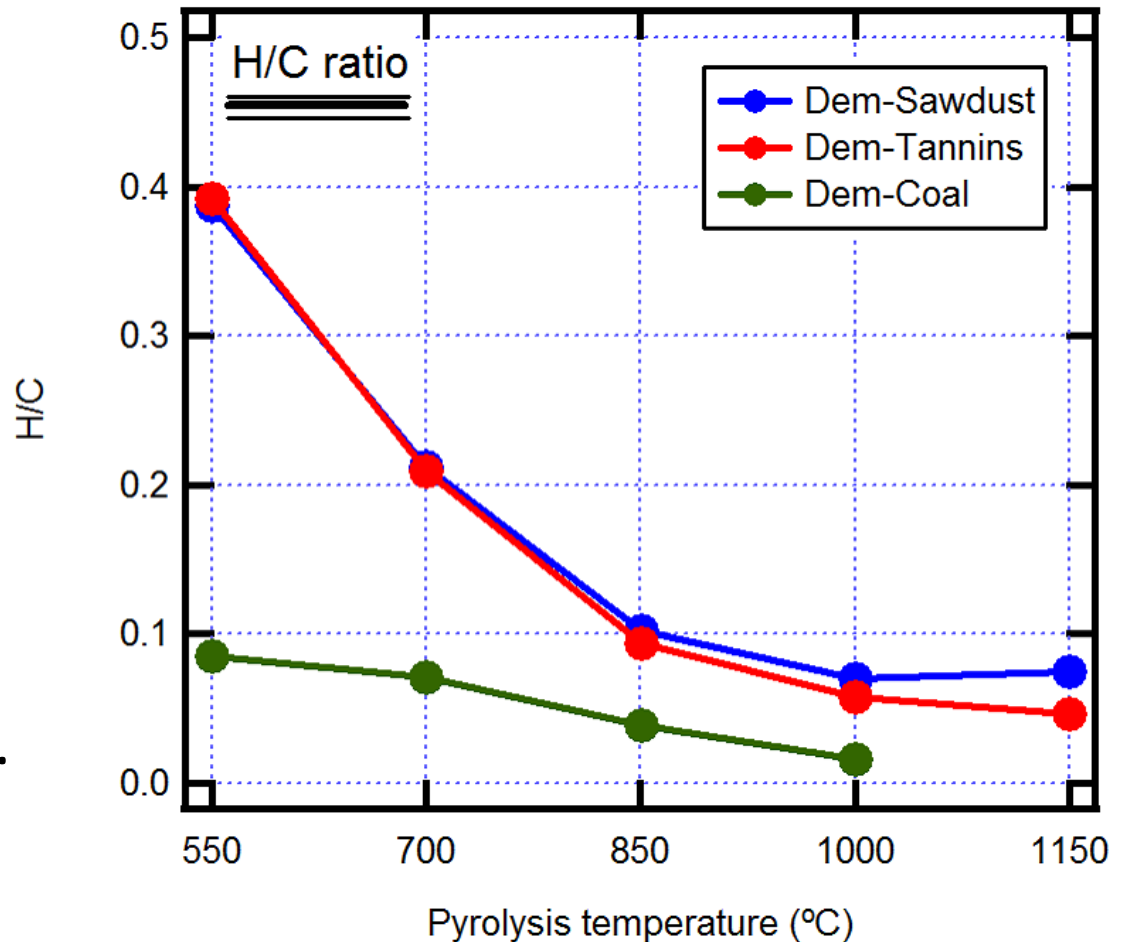
# Razón hidrógeno/carbono (experimental)

- Muy similar en derivados de biomasa
- Se correlaciona muy bien con la reactividad
- ¿Por qué los taninos son menos reactivos que el aserrín?



(a) ¿Mayor reactividad por sitio activo?

(b) ¿Mayor número de sitios reactivos? (Pero... Las cristalitas son más grandes, no más pequeñas!?)



# Reactividad (computacional)

- Energías de activación ( $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{C}(\text{O})$ )

	Disociación (kcal/mol)	Desorción* 1 <sup>er</sup> CO (kcal/mol)
Char derivado de carbón mineral	8.6	72.7
Char derivado de biomasa	8.2	53.7
Montoya <i>et al.</i>	Teórica: 84	
Ma <i>et al.</i>	Experimental: 79-92	

\*paso limitante

# Conclusiones

- La química computacional predice que los chars de biomasa son más reactivos que los de carbón mineral
- Experimentalmente, chars preparados a baja HTT son realmente menos reactivos que sus análogos de biomasa
- A medida que aumenta la HTT, sus reactividades se vuelven similares, lo que (tentativamente) se puede atribuir a una mayor pérdida de grupos superficiales C—O en los chars de biomasa con una HTT similar

# Trabajo futuro

- La alta sensibilidad de las reactividades calculadas requiere una exploración mas detallada de los efectos de la localización del oxígeno y su abundancia en la estructura carbonosa (*e.g.*, XPS, TPD, medición directa del oxígeno).
- Efectos de heterogeneidad superficial inducida (cambios en la reactividad cuando aumenta la conversión)

# Gracias!

## APOYO PARA ASISTIR AL CONGRESO

- Escuela de Graduados, UdeC
- Departamento de Ingeniería Química, UdeC
- Facultad de Ingeniería, UdeC
- FONDECYT 1080334

## FONDECYT 1080334:

“Quantum chemistry and electron spin resonance of nanomaterials: analysis of charge density distribution in graphenes”