# Proceso de producción de carbón activado a partir de cáscaras de palma de aceite en un horno rotatorio y su aplicación en la limpieza de NO

Activated Carbon Production Process from Oil Palm Shells in a **Rotary Oven and its Application on NOx Cleaning** 

Alexánder Gómez Wolfgang Klose Sonia L. Rincón Wolfgang Wiest<sup>1</sup>

## Palabras Clave

Carbón Activado, Gasificación, Biomasa, Adsorción NO, Horno rotatorio, Cáscaras, Uso residuos, Medio ambiente.

#### Resumen

Para la producción de carbón activado se requieren materias primas con estructura porosa, suficiente resistencia mecánica, bajo contenido de material inorgánico, altos contenidos de carbono y abundancia. Normalmente se han utilizado como materias primas el carbón, la madera, el lignito, algunos polímeros, las cáscaras de coco, nueces y almendras y las pepas de aceitunas (olivas). Las cáscaras de palma de aceite reunen las propiedades indicadas para la producción de adsorbentes; como ventajas adicionales se tienen el mayor valor agregado que se obtiene con el carbón activado y la adecuada disposición ambiental de las cáscaras en un esquema de cero emisiones de la industria extractora del aceite de palma. En este artículo se describe el desarrollo del proceso de gasificación parcial, con vapor de agua, de las cáscaras de palma de aceite en un horno rotatorio a escala técnica de laboratorio. Se presentan las pruebas de caracterización del área superficial y de porosimetría de los carbones activados producidos, se comparan con carbones activados comerciales, se analiza el gas combustible generado y se indican los parámetros óptimos del proceso. Como aplicación del carbón activado producido se evalúa su desempeño en un reactor de lecho fijo, para la disminución de la concentración de óxidos de nitrógeno presentes en los gases de procesos de combustión.

### Summary

The production of activated carbon requires raw materials with porous structure, sufficient mechanical resistance, low content of inorganic material, high carbon content and must be abundant. Normally, coal, wood, lignite, and some polymers, as well as acorns, coconut, nut shells and olive seeds have been used as raw material. Oil palm shells have the right properties for the production of adsorbents, and have additional advantages such as higher value added from the activated carbon and proper disposal of the shells within the zero emissions scheme of the palm oil extracting industry. This article describes the development of the partial gasification steam process of oil palm shells in a rotary oven at laboratory level. The article also presents surface characterization and porosimetry tests of the activated carbon produced, comparison with commercial activated carbons, analysis of the fuel gas generated and the process optimum parameters. As an application of the activated carbon produced, its performance in a fixed bed reactor is evaluated in relation to the reduction in nitrogen oxides concentration in the combustion gases.

 Instituto de Ingeniería Térmica, Universidad de Kassel. Kassel, Alemania. E-mail: klose@ite.maschinenbau.uni-kassel.de

Nota: Este artículo se publica "sin editar", la responsabilidad de los textos es de los autores.

#### Introducción

Los carbones activados (CA) son productos carbonosos con estructura porosa desarrollada y elevada área superficial que, por medio del proceso de adsorción, atrapan en su superficie una alta gama de moléculas. Industrialmente se producen a través de la reacción con gases, por activación física, o por medio de la adición de químicos en el proceso llamado activación química. Su volumen de poros es, en general, mayor a 0,2 ml/g y su superficie interna mayor a 400 m²/g. El ancho de sus poros se extiende desde 0,3 hasta varios miles de nm (nanómetros). De acuerdo al Iupac (1), la clasificación de los poros según su ancho (x), es:

- Microporos: x < 2 nm
- Mesoporos: 2 = x = 50 nm
- Macroporos: x > 50 nm

Los carbones activados pueden ser utilizados en múltiples aplicaciones para la limpieza de flujos gaseosos o líquidos. En la adsorción en fase gaseosa se emplean para la purificación de aire industrial y residencial, en automóviles para la adsorción de vapores de gasolina, en la recuperación de solventes, en la adsorción de SO<sub>2</sub> y NOx, en filtros de cigarrillos y en máscaras de gas, entre otros. Para la adsorción en fase líquida se emplean en los tratamientos de agua potable y residual, en el procesamiento de comidas y bebidas, en la industria farmacéutica y en la industria minera, en la recuperación de oro, por ejemplo (2,3).

Entre las propiedades que debe tener una materia prima para la producción de carbón activado se cuentan su abundancia, su dureza, una estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización. Entre las materias primas mayormente utilizadas se tienen diferentes tipos de madera, carbón, lignito y cáscaras y huesos de algunas frutas, como el coco y las olivas, respectivamente. Las cáscaras de la almendra del fruto de la palma de aceite *(Elaeis Guineensis)* reúnen las propiedades necesarias para la fabricación de carbón activado (2,3).

Para la Agroindustria de la Palma de Aceite es una ventaja lograr aplicaciones para la biomasa residual que se genera durante el proceso de extracción del aceite. En términos globales la biomasa residual del proceso, conformada por los racimos de fruta vacíos, la fibra y las cáscaras de la almendra, es una fracción cercana al 42% en masa de los racimos de fruta fresca (RFF). De acuerdo a balances de masa realizados por Cenipalma, las cáscaras de la almendra, o cuesco, corresponden a una fracción entre 5 – 7% en peso de RFF. Con estos valores se hace un estimativo de la disponibilidad de la materia prima según la producción de RFF de algunos países (Tabla 1) (4,5).

Tabla	Estimativo de disponibilidad de biomasa residual y
1	cáscaras (cuesco) de algunos países

	Producción — RFF	Biomasa residual	Cáscaras (cuesco)
País	x1000 Toneladas/a	x1000 Toneladas/a	x1000 Toneladas/a
Indonesia *	35.620	15.000	2.137
Malasia *	55.165	23.170	3.310
Tailandia *	2.942	1.235	177
Colombia *	2.630	1.105	158

Valores calculados para el 2001 según información en (3).

En Malasia se ha producido carbón activado a partir de las cáscaras de la almendra desde hace varios años. Recientemente un grupo de investigación de la Universidad Tecnológica de Malasia ha presentado una amplia serie de resultados de la activación de las cáscaras de palma de aceite, empleando tanto la activivación física como la química, a nivel de laboratorio (6).

En el presente trabajo se describen los resultados de la activación física de las cáscaras de palma de aceite, empleando el vapor de agua como agente de reacción. Para la realización del trabajo experimental se emplean dos tipos de reactores: inicialmente se realiza la activación en un equipo de termogravimetría para obtener información sobre la cinética de reacción de la materia prima bajo diferentes condiciones de procesamiento. A partir de esta información se plantea y ejecuta una serie experimental en un horno rotatorio de calentamiento indirecto, con capacidad de procesamiento de hasta 5 kg/h. Los hornos verticales y los hornos rotatorios son los más utilizados a nivel industrial para la fabricación de carbón activado por medio de gases de reacción. Los gases que se emplean a nivel de laboratorio para la activación física son H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y aire. Sin embargo, a nivel industrial el agente de gasificación que se emplea en mayor proporción es  $H_2O$ , debido a su bajo costo, las facilidades de dosificación y separación de la mezcla del gas resultante y a la mayor reactividad respecto al  $CO_2$  (del orden de 3 a 4 veces mayor para temperaturas entre 800 y 1000 °C). Aunque el oxígeno permite condiciones de mayor reactividad, su uso es poco frecuente debido a la formación elevada de macroporosidad por la quema superficial de las partículas, y a la dificultad de controlar adecuadamente el desarrollo del proceso. El oxígeno, y el aire, se emplean para algunos tratamientos de oxidación de los carbones activados a temperaturas del orden de 300°C.

En el proceso de fabricación del carbón activado se realizan pretratamientos a la materia prima que incluyen algunas de las siguienetes etapas: molienda, tamizado, oxidación, peletizado y secado (2). Posteriormente se realizan los procesos térmicos que incluyen la carbonización de la materia prima y su gasificación parcial o activación. Estos dos procesos pueden realizarse de manera simultánea o separada, lo que se designa como proceso de activación en una o dos etapas, respectivamente. El proceso en dos etapas se realiza en reactores del mismo o diferente tipo. La temperatura de carbonización es en la mayoría de los casos menor a 800°C y la temperatura de activación se encuentra entre 800 y 1100°C. La etapa final del proceso de fabricación del carbón activado consiste en las labores de alistamiento del producto.

La carbonización de la materia prima se lleva a cabo por medio de su degradación térmica o pirólisis. Esta etapa del proceso se realiza normalmente en atmósfera inerte y constituye la preparación de la estructura porosa para su posterior activación. Durante la activación se presentan reacciones químicas tanto heterogéneas, entre el agente de reacción y el carbonizado, como homogéneas, entre los productos de reacción, y entre éstos y el agente de reacción. De estas reacciones las principales son las reacciones heterogéneas, las cuales dependen del tipo de agente de reacción que se use:

•	$C + H_2O = CO + H_2$	$\Delta H_{R} = 131 \text{ kJ/mol}$
---	-----------------------	-------------------------------------

•  $C + CO_2 = 2CO$   $\Delta H_R = 173 \text{ kJ/mol}$ 

El grado de activación o de quema del carbonizado determina las propiedades del carbón activado producido. En el grado de activación influyen la temperatura del proceso, la concentración del gas de reacción y el tiempo de permanencia del material a dicha temperatura, principalmente. A mayores temperaturas y concentraciones del gas de reacción, se obtiene mayor reactividad del carbonizado y variaciones de masa mayores para tiempos de permanencia iguales.

Las condiciones óptimas de producción se establecen para el mayor rendimiento en masa, o en volumen (densidad a granel), del carbón activado, de acuerdo al área superficial desarrollada. Se debe considerar adicionalmente, la distribución adecuada de los macro y mesoporos, ya que éstos permiten el transporte de la fase gaseosa o líquida que se pretende filtrar hasta los microporos, los cuales son los responsables directos del área superficial del carbón activado y de la adsorción. La resistencia a la abrasión es otra propiedad que se debe considerar en un carbón activado. Debe ser suficientemente alta para permitir el uso por períodos de tiempo prolongados durante su aplicación.

## Metodología

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las pruebas de caracterización de combustibles de las cáscaras y otros productos como la fibra, las almendras y el afrecho, la cascarilla de café y el bagazo de caña para efectos de comparación. Para las pruebas de análisis elemental se utiliza un equipo de la marca Carlo Erba, referencia 1106; con este equipo se obtienen los porcentajes de C, H y N, el oxígeno se determina por diferencia. Para las pruebas del análisis próximo se sigue la norma DIN 51718 para determinar el contenido de humedad, DIN 51720 para determinar el contenido de materia volátil y DIN 51719 para determinar el contenido de ceniza. El poder calorífico de las cáscaras de la almendra se determina con una bomba calorimétrica, según la norma DIN 51900. Los demás valores del poder calorífico se determinan a través de la correlación de Boie (7) que ofrece un margen de error menor al 4%:

Ho,<sub>bs</sub>=34,83 c,<sub>bs</sub>+115,84 h,<sub>bs</sub>+6,28 n,<sub>bs</sub>-10,8 o,<sub>bs</sub>

Los elementos c, h, n, o se encuentran en base seca (bs) en fracciones normalizadas.

	Análisis elemental / %				Análisis próximo / %			Poder calorífico / MJ/kg	
	C	H	N	01	W	M.V.	a <sup>2</sup>	Ho <sup>3</sup>	Hu³
Cáscaras	52,8	5,7	< 1	40,5	11,2	79	1,7	22,2	21,1
Fibra	48,7	6,3	< 1	44,4	5,2	79	5,2	18,4	17,1
Almendras	62,5	8,8	2,1	26,6	6,5	93	1,7	28,7	26,8
Afrecho	59,6	5,5	2,4	42,5	10,5	81	3,5	18,5	17,3
Cascarilla de café	50,3	5,3	< 1	43,8	10,1	82	1,2	18,7	17,5
Bagazo	53,1	4,7	< 1	41,7	15,0	87	8,1	17,9	16,9

Caracterización de diferentes residuos de biomasa y productos del proceso de extacción

1. Valor calculado por diferencia

Tabla

2. Valores correlación Boie: Ho<sub>rbs</sub>= 34,83 c<sub>rbs</sub> + 115,84 h<sub>rbs</sub> + 6,28n<sub>rbs</sub> - 10,8 o<sub>rbs</sub> 3. Valor experimental.

Las cáscaras se seleccionan con un tamaño de grano entre 2 y 5 mm, rango comúnmente usado por varios fabricantes de carbón activado a nivel comercial. Además este tamaño de grano permite obtener buenas condiciones de reacción durante la activación y disminuir los efectos debidos a la difusión de masa dentro de la partícula.

Para el proceso de activación se utiliza inicialmente el equipo de termogravimetría que se muestra en la Figura 1. Este equipo permite determinar los parámetros cinéticos de reacción de las cáscaras. La muestras de aproximadamente 4 gramos de peso se depositan en un recipiente, que se posiciona posteriormente dentro del reactor de vidrio de cuarzo, de manera que cuelgue de la balanza, marca Bosch (precisión de 0,1 mg), que se encuentra ubicada encima del reactor. Como gas de arrastre se utiliza nitrógeno. El calentamiento del horno se inicia a través del programador PID del controlador de temperatura. La temperatura en la muestra se estima a partir de la termocupla que se indica en la Figura 1; ésta se incrementa hasta 106°C y se permite un tiempo de secado entre 45-60 minutos, hasta que no se detecta variación en la masa en la balanza. Posteriormente se inicia el calentamiento hasta la temperatura del proceso a una tasa de calentamiento constante de 5 K/min. La temperatura elegida de procesamiento es de 850 °C, que es la mayor que técnicamente se puede alcanzar en el horno rotatorio disponible. Con temperaturas menores a ésta se obtienen tasas de reacción muy bajas que hacen el proceso demasiado lento. Durante el calentamiento se dosifica una mezcla de N<sub>2</sub>-

Registeredorder Regist

Figura Equipo de termogravimetría

 $H_2O$  en proporción 30–70% en volumen, respectivamente. La concentración deseada de vapor de agua se regula por medio de un saturador ubicado en la parte inferior del reactor. A nivel industrial se opera con concentraciones de vapor de agua en la atmósfera de reacción que oscilan entre 30 y 70%. A medida que se aumenta la concentración de vapor de agua en la atmósfera de reacción, se pueden alcanzar los mismos grados de quema en tiempos de procesamiento menores. Para establecer los efectos en el desarrollo de la porosidad y el área superficial durante el calentamiento de las cáscaras, se realiza un experimento hasta 480°C, temperatura

a la cual ya se ha presentado, casi en su totalidad, la degradación térmica del material. Posteriormente se realizan experimentos a temperaturas finales de 850°C, sin tiempo de permanencia, y 857°C con tiempos de permanencia diferentes para obtener grados de activación o de quema cada vez mayores. El mayor grado de quema que se utiliza corresponde al 10% de producto final (CA) en base a la masa inicial de cáscaras. A cada una de las muestras de carbón activado producido se les realizan pruebas de caracterización: con intrusión de mercurio en un equipo Pascal 140 (Carlo Erba Instruments) se determina el volumen de macroporos y en un equipo Poros 4000 (Carlo Erba Instruments) se determina el volumen de mesoporos. La microporosidad y el área superficial se determinan mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Sorptomatic 1990 (Carlo Erba Instruments).

Los resultados obtenidos se emplean para elaborar el programa experimental en el horno rotatorio. Este equipo se muestra en la Figura 2, está conformado por un reactor de acero inoxidable con diámetro interno de 129 mm, 10 mm de espesor de pared y 1.570 mm de longitud en frío. El calentamiento se realiza a través de dos resistencias eléctricas de 10 kW cada una, que cubren un total de 1100 mm de longitud, con una separación de 50 mm entre ellas. Se cuenta con un reductor de velocidad de regulación variable continua entre 0,7 y 7 rpm, para la velocidad de rotación del reactor. El material se dosifica a través de un tornillo movido por un motoreductor de velocidad variable en continuo. El tiempo de permanencia del material dentro del reactor se establece con el ángulo de inclinación y la velocidad de giro del reactor y según el grado de llenado del reactor con el material que se procesa, lo que depende del flujo másico elegido. Para los experimentos en el horno rotatorio se selecciona un tiempo de permanencia constante del material en el reactor a la temperatura del proceso. Este tiempo es de 40 ± 3 minuntos y corresponde al 35% del tiempo total de permanencia dentro del reactor; el 65% restante del tiempo de permanencia corresponde al calentamiento y enfriamiento del material. Para estimar el tiempo de permanencia se utilizan las ecuaciones matemáticas desarrolladas por Saeman (8) y se realizan experimentos a



temperatura ambiente, en los que se emplean partículas coloreadas de traza para medir el tiempo de permanencia del material en el reactor. Para la ejecución de cada experimento se depositan cerca de 10 kg de cáscaras en la tolva del horno rotatorio y se procede a sellar completamente el equipo para evitar la entrada de aire o la salida de la fase volátil. Se realiza una prueba de estanqueidad en la que se alcanza entre 50 – 70 mbar sobre la presión atmosférica, para un flujo volumétrico de nitrógeno de 2,0 l/ min. Luego se realiza la calibración del sistema de análisis de gas, que consta de los analizadores Hydros 100 para hidrógeno, Oxynos 100 para oxígeno (ambos marca Leybold AG), y un analizador Uras 10E marca Hartmann & Braun para el metano, monóxido y dióxido de carbono. Cuando se tiene el equipo preparado se inicia el calentamiento del horno a través de un controlador de temperatura PID. Este calentamiento toma alrededor de seis horas. Cuando se ha alcanzado la temperatura constante del proceso se inicia la dosificación de las cáscaras de la tolva del material al reactor. de acuerdo a las condiciones establecidas para el grado de llenado; simultáneamente se dosifica un flujo de 2,0 l/ min de N<sub>a</sub>, como gas de arrastre en el reactor. Igualmente, se provee un flujo másico de agua, según las condiciones del proceso y la concentración de vapor de agua en la atmósfera del proceso que se quiere alcanzar. El agua se suministra al reactor por su sección frontal, como se muestra en la Figura 2, a través de una o dos bombas peristálticas con precisión de ± 0.5 g/min. La etapa inicial del experimento se extiende hasta alcanzar el estado estacionario,

por un período de tiempo entre una y tres veces el tiempo de permanencia total de la fase sólida dentro del reactor. Como elemento de control se emplea la información en continuo de los analizadores de gas, que se transmite a un programa de computador, el que permite su visualización gráfica. Cuando se inicia la etapa en estado estacionario se cierra la compuerta inferior del depósito de material procesado del horno y se procede a la recolección de la muestra de carbón activado del proceso. Este estado se sostiene por un período de tiempo mínimo, correspondiente a una vez el tiempo de permanencia total del material en el reactor. Cuando finaliza el estado estacionario se cierra la compuerta superior del depósito del material procesado y se apaga el equipo de dosificación de la materia prima. Se deja el tiempo necesario para que el reactor se desocupe completamente y se continúa durante esta etapa con el análisis en continuo del gas generado. Luego del enfriamiento del equipo se hace la recolección y se pesa el material que permanece en la tolva sin procesar, el material sólido procesado del depósito final del horno y el producto condensado en el sistema de enfriamiento, todo con una precisón de 0,1 g. A partir de la información volumétrica tomada en continuo de la mezcla del flujo de gas generado durante el proceso y el nitrógeno empleado como gas de arrastre y las concentraciones obtenidas con los analizadores de gases y de un cromátografo de gas, marca Shimadzu, referencia GC-15A, se calcula la fracción en masa correspondiente al gas generado durante el proceso. Con esta información se procede a realizar el balance de masa y el balance de energía química del proceso. Se toman muestras del carbón activado producido en el estado estacionario para el análisis de porosimetría y área superficial, de manera similar a como se indica para los experimentos de termogravimetría.

El carbón activado producido se evalúa posteriormente en un reactor de lecho fijo para la adsorción de óxidos de nitrógeno. Este equipo está conformado por tres secciones como se muestra en la Figura 3: la preparación de la mezcla, el lecho fijo y el sistema de análisis posterior del gas. Se emplean muestras de gas que simulan las condiciones del gas generado en procesos de combustión y la cama del lecho



fijo de carbón se diseña de tal forma que conserva las relaciones dimensionales y de tiempo de permanencia de equipos a nivel industrial. El sistema de análisis del gas a la salida del lecho fijo permite establecer la curva de ruptura o saturación del carbón activado empleado, en función del tiempo.

#### Resultados

En la Figura 4 se muestra la curva de variación de la masa (daf: en base libre de agua y ceniza) en función del tiempo para el experimento en que se permite el mayor grado de activación, hasta una masa final del 10% en base a la biomasa inicial en el equipo de termogravimetría. La degradación térmica, o pirólisis, se presenta en un intervalo estrecho de temperatura; aproximadamente en el minuto 75, para una temperatura de 480°C, ya se ha completado esta etapa de carbonización. A partir de esta temperatura ya se presentan reacciones heterogéneas, entre las fases sólida y gaseosa, que hacen posible la reacción del carbonizado y la formación y ampliación de la microporosidad. Puede notarse que durante el calentamiento hasta la temperatura constante de procesamiento (857°C), que se alcanza en el minuto 150, se presenta desarrollo de los tres tipos de porosidad (Figura 5 y Tabla 3) y del área superficial (Figura 4 y Tabla 3). Se realizan experimentos hasta diferentes grados de quema a 857°C, que se indican en la misma figura. Puede observarse un desarrollo casi lineal del área superficial en función del porcentaje de quema o activación.





Este desarrollo es similar al obtenido para la microporosidad que se muestra en la Figura 5. El desarrollo de la mesoporosidad tiene una pendiente mayor durante el procesamiento a la temperatura máxima constante y es mayor que la pendiente que se observa para la macroporosidad. Este hecho indica el crecimiento de los microporos para formar mesoporosidad y el rompimiento de paredes y la quema parcial de las partículas en su superficie, responsables del menor crecimiento relativo de la macroporosidad. En la Figura 6 se muestra la curva de rendimiento del área de los carbones activados producidos en función de la masa final obtenida. Puede observarse un máximo en la región correspon-





diente al intervalo entre 20-18 % de la masa incial de cáscaras, lo que corresponde a una quema total del 80-82 %, respectivamente.

De acuerdo a las condiciones de operación de hornos rotatorios a nivel industrial, se establece un tiempo promedio total de permanencia del material sólido en el reactor de 120 minuntos. De este tiempo, el carbonizado permanece 40  $\pm$ 3 minutos a la temperatura constante de proceso (840°C, máxima alcanzada en el horno rotatorio). Las condiciones de operación se eligen de forma tal que se obtiene un tipo de movimiento de la cama de material, que promueve la mezcla y el contacto entre la fase sólida y el gas de reacción,

Tabla<br/>3Area superficial y volumen de micro, meso y macroporos para diferentes carbones activados fabricados a partir de cáscaras<br/>(cuesco) de palma en el equipo de termogravimetría

Temperatura	Masa final / Masa	Area BET <sup>1</sup>	Volumen de	Volumen de	Volumen de
de activación	inicial de	/ m²/g	microporos <sup>2</sup> /	mesoporos <sup>3</sup> /	macroporos <sup>3</sup> /
/C°	biomasa, daf/%		mm³/g	mm³/g	mm³/g
480	37,62	50	22	62	161
854	28,91	480	195	53	165
857	22,28	748	305	68	182
857	19,41	941	381	121	182
855	19,07	884	362	109	222
855	17,94	934	382	153	198
855	13,94	1.133	461	221	240
857	9,46	1.424	612	287	307

1, 2. Valores calculados a partir de la isoterma de adsorción de  $\rm N_{2}$  a 77 K.

3. Valores calculados a partir de intrusón de mercurio.



6 Curva de rendimiento del área de los carbones activados producidos en termobalanza en función de la masa final obtenida



Figura Variación de la masa final obtenida y desarrollo del área superficial con respecto a la concentración de vapor de agua en la atmósfera del horno rotatorio

para un grado de llenado del reactor con material sólido del 15% (medido experimentalmente). Con el tiempo de permanencia, el grado de llenado y la temperatura establecidas, se realizan experimentos en los que se varía la concentración del vapor de agua en la atmósfera del reactor, en un intervalo aproximado de 30–85% en volumen. En la Figura 7 pueden observarse la variación de la masa y el desarrollo del área superfical BET (9), en función de la concentración del vapor de agua en la atmósfera del reactor. Se obtienen





resultados para el área superficial que se correlacionan bien mediante una línea recta, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de termogravimetría, para temperatura y concentración del vapor de agua constantes, hasta diferentes grados de quema. Estos resultados indican la fuerte dependencia en el área superficial del grado de quema o activación, sobre las demás variables del proceso consideradas individualmente. En la Figura 8 se muestran dos curvas obtenidas (isotermas de adsorción) del análisis de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, en el equipo Sorptomatic 1990; el área superficial se por medio de la teoría de BET (9) las muestras producidas en cada experimento. En la Figura 9 se muestra la distribución de la macro y mesoporosidad de tres muestras de carbones activados. Aquí puede notarse el desarrollo menor de macro y mesoporosidad para un carbón activado producido en el equipo de termogravimetría en comparación con el producido en el horno rotatorio. También se nota una pendiente mayor en el rango cercano a la microporosidad, para el carbón activado en el equipo de termogravimetría. Estos resultados indican la presencia de efectos de transferencia de calor y de masa durante el proceso en el horno rotatorio, que impiden el transporte del gas de reacción hacia el interior de las partículas y promueven la reacción en las regiones de meso y macroporosidad. Estos efectos se incrementan con el aumento de la temperatura y pueden llegar a generar concentraciones elevadas del gas de reacción en la superficie de las partículas, promoviendo su quema superficial y la destrucción de porosidad, efectos no deseados en la



Figura Distribución de macro y mesoporosidad de tres muestras 9 de carbones activados

fabricación del carbón activado. En esta misma figura se muestra, para efectos comparativos, la curva de distribución de poros de un carbón activado comercial, producido a partir de hueso de oliva en un horno rotatorio con calentamieto directo.

En la Figura 10 se muestran las curvas de ruptura o saturación de tres carbones activados, entre ellos uno producido en el horno rotatorio con un área superfical de 653 m<sup>2</sup>/g. Puede observarse que una fracción corresponde a la adsorción de los óxidos de nitrógeno y otra a las reacciones que se presentan, gracias a los efectos catalíticos del carbón. Se muestra la buena disponibilidad del carbón activado para aplicaciones de este tipo, en la adsorción de componentes en la fase gaseosa.

En la Figura 11 se muestran los resultados de un balance de energía química de los productos de un experimento en el horno rotatorio. Con relación a la energía de las cáscaras utilizadas como materia prima, que se considera el 100%, una fracción superior al 60% de la energía se encuentra en la mezcla de gas producida. La necesidad neta de energía para desarrollar el proceso es menor al 10% de la energía en la biomasa inicial, lo que indica que el proceso no solamente es autosuficiente energéticamente, sino que genera energía adicional para otros usos.



#### Discusión

Los resultados de este trabajo corroboran una vez más la factibilidad técnica de producir carbones activados de calidad comercial a partir de las cáscaras de la almendra de la palma de aceite. En países como Malasia esta producción se hace por parte de cantidad de pequeños productores desde hace décadas. Recientemente se ha instalado una fábrica de producción de carbón activado a partir del cuesco en Ecuador. Para los años próximos se prevé un aumento del consumo de carbón activado por la implemen-





tación de nuevas regulaciones ambientales a nivel mundial. También contribuyen a este aumento del consumo el desarrollo de nuevas aplicaciones farmacéuticas. De manera global, para Estados Unidos se espera un incremento del mercado de carbón activado cercano al 3% anual hasta 230.000 toneladas en 2006 con un incremento en el valor cercano al 3,5% anual hasta US\$ 332 millones en el mismo período (10). En la Figura 12 se muestran los resultados de un estudio preliminar de las importaciones de carbón activado por parte de Colombia, obtenidos del DANE. El promedio de importaciones para el período 1998-2002 es de 831.105 kg por año; aproximadamente el 70% de las importaciones se hace de México y Brasil, a precios FOB promedio de 0,6 US\$/kg. Para aplicaciones especiales los carbones activados alcanzan valores crcanos a 3,0 US\$/kg y se importan en su mayor parte de Estados Unidos y Europa.

Según la información de producción de RFF el estimativo de generación de cáscaras en Colombia es de 158.000 t/año para el 2001 (ver Tabla 1). Según los resultados técnicos de desarrollo del proceso de activación de las mismas cáscaras, se obtiene una relación de 5:1 para la producción de un carbón activado de buenas propiedades, con área superficial igual o superior a 800m<sup>2</sup>/g. Esta información permite estimar un potencial de producción de carbón activado a partir de las cáscaras de 31.600 t/ año, para las condiciones de producción de RFF en el 2002 para Colombia. El mercado nacional es del orden del 5% de este potencial de producción, que considerando el precio promedio del carbón activado importado de México y Brasil, arroja un valor neto de venta aproximado de 600.000 US\$/año para un total de 5.000 toneladas de cáscaras utilizadas para su producción.

Una opción inicial para la fabricación de carbón activado en Colombia puede sustentarse en el consumo nacional. Es posible la obtención de muestras de los carbones activados que se importan actualmente y el desarrollo de productos similares respecto al área superficial. Aquí es necesario romper algunas prevenciones de los consumidores nacionales, que temen el cambio de productos en sus procesos estandarizados y en la mayoría de los casos certificados





con normas de calidad. Al respecto debe acudirse a laboratorios, a nivel nacional o internacional, que certifiquen la calidad de los carbones activados que se produzcan. El Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, Icontec, debe involucrarse en el desarrollo de normas nacionales para la caracterización y certificación de las propiedades y calidad de los carbones activados. Otra opción es el desarrollo de carbones para aplicaciones especiales, que sin tener un consumo masivo en Colombia tienen mejores precios de venta, como es el caso de los carbones utilizados para la adsorción de vapores de gasolina en los automóviles.

Se ha realizado suficiente trabajo experimental a escalas de laboratorio y técnica, que permiten plantear la construcción de un planta piloto de producción a nivel de t/día. Esta etapa permite ajustar el proceso de producción e iniciar la comercialización del carbón activado. Para ello debe contarse con el compromiso del sector palmero, propietario de la materia prima e interesado en dar valor agregado a su producto. Se cuenta con el incentivo adicional de lograr la producción simultánea de energía, que bajo los esquemas de cogeneración eléctrica y de calor para los procesos, puede suplir las necesidades energéticas del sector.

Para optimizar los esfuerzos de investigación y desarrollo que realizan algunos empresarios del sector palmero y académico del país, de manera

aislada, Cenipalma puede canalizar estas actividades para el desarrollo de una planta piloto, lo que trae ventajas competitivas para todo el sector de la agroindutria de la palma de aceite.

#### Conclusiones

Las cáscaras de la almendra de la palma de aceite reunen las propiedades adecuadas para la fabricación de carbón activado: abundancia, porosidad, dureza, rendimiento en masa, alto contenido de carbono. Los resultados experimentales obtenidos en un horno rotatorio de calentamiento indirecto, indican la factibilidad de escalar el proceso productivo a niveles de planta piloto y producción industrial; las propiedades de los carbones activados producidos son comparables o superiores a las de carbones activados comerciales producidos a partir de biomasa.

Los párametros óptimos del proceso de activación se encuentran para temperaturas mínimo de  $850^{\circ}$ C, tiempo de resistencia a la temperatura del proceso mínimo de 40 minutos para concentraciones de H<sub>2</sub>O entre 50–85% en la atmósfera de reacción y un tamaño de grano de la materia prima entre 2–5mm.

Se encuentra que el carbón activado así producido presenta buenas propiedades de adsorción de gases, a través de su evaluación para la adsorción de óxidos de nitrógeno presentes en los gases de combustión en un lecho fijo de carbón activado.

La producción de carbón activado a partir de las cáscaras de la palma de aceite es una alternativa

para su uso, que genera valor agregado al uso actual del residuo y contribuye a cumplir los objetivos del desarrollo sostenible, bajo un esquema de cero emisiones de la agroindustria de la palma de aceite. «»

## Bibliografía

- (1) CEFIC. European Council of Chemical Manufacters Federations. 1986. Testmethoden fuer Aktivkohlen.
- (2) RODRÍGUEZ REINOSO, F. 1997. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: Introduction to Carbon Technologies. Ed. Universidad de Alicante. Alicante, España.
- (3) BANSAL, R.; DONNET, J.P.; STOECKLI, F. 1988. Active Carbon. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York.
- (4) COGEN. 1995. Cogeneration potential in ASEAN and opportunities for European suppliers. Presentación seminario: COGEN 3: A Business Facilitator. Malmö, Canes, Londes. http://www.cogen3.net/presenta tions/eu/CogenerationpotentialASEAN.pdf.
- (5) FEDEPALMA. 2002. Anuario Estadístico.
- (6) ISLAM, M.N.; ZAILANI, R.; ANI, R. 1999. Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and ist characterisation. Renewable Energy, v.17, p.73-84.
- (7) BOIE, W. 1957. Vom Brennstoff zum Rauchgas. Ed. Teubner. Leipzig.
- (8) SAEMAN, W.C. 1951. Passage of solids through rotary kilns. Chemical Engineering Progress, p.508-514.
- (9) GREGG, S.J.; SING, K. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Ed. Academic Press, Londres.
- (10) FREEDONIA. 2003. Activated Carbon. US Industry Study. http://www.freedoniagroup.com/pdf/1593 smwe.pdf.