

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“ACTIVACIÓN DE RESIDUALES Y MATERIALES CARBONOSOS PARA
PROMOVER LA GASIFICACIÓN CATALÍTICA”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la ilustre Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Maryurys E. Navarro para optar al
título de Licenciado en Química.

Caracas, marzo de 2009.

Yo Licenciado, Juan Carlos De Jesús, Investigador de los Laboratorios de Caracterización de Catalizadores de la Gerencia Técnica de Refinación de Pdvsa-Intevep y el Profesor, Paulino Betancourt, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Activación de residuales y materiales carbonosos para promover la gasificación catalítica”.

Que presenta la Br. Maryurys Eleani Navarro, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios de caracterización de catalizadores de la Gerencia Técnica de Refinación de Pdvsa- Intevep, bajo nuestra dirección, durante los meses de marzo a diciembre del año 2008, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 09 marzo de 2009.

Juan Carlos De Jesús

Tutor Industrial

Paulino Betancourt

Tutor Académico

Los abajo firmantes por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado "Activación de residuales y materiales carbonosos para promover la gasificación catalítica", presentado por la Br. Maryurys E. Navarro, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudio para optar por el título de Licenciado en Química.

Juan Carlos De Jesús

Director

Carmen Milena López

Jurado

Miguel La Rosa

Jurado

A mi ángel que me cuida y me protegió desde la tierra, muy cerca desde el primer día que me vio, y ahora desde lo más alto junto a Dios y a la virgen, para ella mi abuela, es este gran logro.

A mi luchadora madre que nunca se venció y no ha dejado nunca caerme, a ella que siempre ha estado allí y por ella yo estoy donde estoy, para ella mi título, para ella mi alegría.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios y a la virgen santísima por acompañarme y protegerme cada momento de mi vida, y por darme cada una de las cosas que he logrado.
- A mi abuela, Esther Portillo que me crío y me enseñó a ser la persona que soy, a ella que estuvo allí en cada momento de mi carrera dándome fuerzas, escuchando mis derrotas y mis felicidades, a ella que me sigue viendo desde el cielo y está orgullosa de mi.
- A mi mama, Marleny Navarro, gracias por darme la vida y cada una de las enseñanzas de vida, si no fuera por su apoyo y esfuerzo no habría logrado esta meta, ella no dejó que me rindiera, sin ella no sería quien soy ahora, te quiero mami.
- A Didier Navarro, mi feo quien llegó a mi vida a los ocho años para alegrarla, para ser mi compañero, quien se siente orgulloso de su hermana.
- A Joao Serrao, gracias por ser mi padre durante todos estos años, por estar aquí conmigo y sentirte orgulloso de mi, y por todo tu esfuerzo junto al de mami para darme mis estudios y para que nada me faltará, gracias a ti también te quiero mucho.
- A Karely Camejo, mi amiga incondicional desde el primer día de clases en la universidad, por su apoyo como amiga, tanto dentro como fuera de la universidad por acompañarme en uno de los momentos más difíciles de mi vida, gracias kaki por estar allí.
- A Carlos Barroso, gracias a ti por haber aparecido en mi vida de una manera peculiar en mi última etapa de la carrera, por estar en ella y siempre creer en mí, por darme tú apoyo, tu compañía y tu amor. Gracias por ser parte de mí. Te amo mi niño.
- A Xiomara Guerrero, gracias a ti madrina por brindarme tu apoyo desde bachillerato para poder hacer mis trabajos, por enseñarme y darme herramientas para seguir adelante.

- A Karely, Carmen, Mercedes, Natalia, Luis Miguel, Reinaldo, Manuel, Ronald, Rafael, por todos esos días de estudio en el gallinero, por la compañía en las clases, por compartir conocimientos, por estar cuando los necesite, por ser una familia en nuestra casa de estudio.
- A Liana Laliotis, Marvella Contreras y Noris Rebolledo, gracias mis quinceañeras por tener fe en mi, por apoyarme, por darme sus consejos y brindarme su mano amiga llena de experiencia y conocimientos.
- A Raúl Méndez y Hugo Espaillat, tutores de pasantías en el ministerio de energía y petróleo, por sus enseñanzas en el área y su confianza, gracias a ellos por haberme recomendado en Pdvsa-Intevep.
- A Juan Carlos De Jesús, por permitirme en primera instancia llevar a cabo mi tesis en Intevep, por su tutoría, consejos y toda la asesoría brindada durante la investigación, por hacerme parte del grupo de trabajo de los laboratorios de caracterización, muchas gracias.
- A Alberto, Juan, Kareli, Luis Miguel, Reinaldo, Jaqueline, Ana Javier, Eva, Rosant, a todos ellos compañeros de la universidad Central y de Los Andes, que compartieron conmigo muchos almuerzos en Intevep, y por supuesto a ellos por estar muy pendiente de mi progreso en la tesis y brindarme su ayuda y apoyo.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la posible activación catalítica para gasificación con vapor de agua de varios materiales carbonosos de bajo valor agregado que se obtienen en el circuito refinador de Venezuela. Se seleccionaron coques retardados identificados con P (coque Petrozuata) y A (coque Amuay), así como Flexicoque. Para el caso del Flexicoque, la muestra original se trató previamente para lograr la remoción selectiva de V y Ni, permitiendo una evaluación del papel catalítico de estos metales por separado. Todas las muestras fueron sometidas a las diferentes reacciones parciales que conforman el proceso de gasificación con vapor de agua, utilizado industrialmente a nivel mundial en países como Estados Unidos, China, y Sudáfrica, entre otros. Las reacciones estudiadas fueron: pirolisis, oxidación, reacción con dióxido de carbono (reacción de Boudouard), y propiamente la gasificación con vapor de agua. Previamente, las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas de ICP- OES, DRX, XPS y estudio textural, por medio de las cuales se obtuvo la composición elemental de las muestras, distribución de los metales en la superficie, y el área superficial de microporo y volumen de poro. La interpretación de los resultados analíticos permitió alcanzar una correlación fisicoquímica entre la composición de los materiales carbonosos y la actividad. Las reacciones seleccionadas fueron llevadas a cabo principalmente en un termobalanza, utilizada como minireactor, acoplada a un cuádruplo de masas, con la finalidad de monitorear los gases consumidos y producidos en el transcurso de las reacciones. Los productos gaseosos identificados fueron hidrógeno, metano, vapor de agua, monóxido de carbono, oxígeno, y dióxido de carbono. Los estudios permitieron demostrar la actividad catalítica de los metales presentes de manera indígena en las muestras carbonosas: vanadio para la reacción de oxidación y níquel en las reacciones de Boudouard y gasificación con vapor de agua.

Palabras clave: coque retardado, flexicoque, gasificación, catálisis, vapor de agua, vanadio, níquel, termobalanza, cuádrupolo de masas.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
MARCO TEÓRICO.....	4
II.1. El Petróleo.....	4
II.1.1 Clasificación del Petróleo.....	4
II.1.2 Procesos de Refinación.....	6
II.2.1 Proceso de Coquización.....	9
II.2.2. Tipos de Coques.....	13
II.3. Gasificación, proceso de conversión de material carbonoso.....	21
II.3.1. Química de la Gasificación.....	21
II.3.2. Tipos de Gasificación.....	25
II.3.3. Usos del Gas de Síntesis.....	26
II.4. Antecedentes.....	29
OBJETIVOS.....	37
III.1 Objetivo General.....	37
III.2 Objetivos Específicos.....	37
MARCO EXPERIMENTAL.....	38
IV.1 Reactivos.....	38
IV.1.1. Muestras carbonosas.....	38

IV.1.2. Óxidos Metálicos y sales.....	38
IV.1.3. Solventes.....	38
IV.1.4. Gases.....	39
IV.2. Instrumentos.....	39
IV.3. Introducción a las Técnicas a Emplear.....	40
IV.3.1. Técnicas de análisis de material carbonoso y de los productos tanto gaseosos como de los residuos.....	40
V.3.2. Sistemas de Reacción.....	44
IV.4. Metodología Experimental.....	45
IV.4.1. Análisis de las muestras iniciales y residuos.....	46
IV.4.2. Análisis de los productos de reacción, Cuadrupolo de masas.....	46
IV.4.3. Sistemas de Reacción.....	49
IV.4.4. Mezclas Mecánicas.....	52
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
V.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos.....	53
V.1.1. Caracterización de los metales por ICP.....	53
V.1.2. Caracterización de la distribución de los metales en la superficie de los materiales carbonosos por XPS.....	55
V.1.3. Caracterización por difracción de rayos x.....	55
V.1.4. Análisis textural de los materiales carbonosos.....	56
V.2. Calibración del cuádruplo de masas, marca Pfiffer Vacuum, modelo Omnistar.....	57
V.2.1.1 Calibración por descomposición de oxalato de calcio.....	57
V.2.1.2 Calibración por inyección de pulsos de los gases en estudio.....	60

V.3. Reactividad de los materiales carbonosos.....	62
V.3.1. Reacción de Pirolisis (Ar 100%).....	63
V.3.2. Reacción de Oxidación (10 % O ₂ /Ar),.....	72
V.3.3. Reacción con dióxido de carbono (CO ₂ /Ar 20%).....	77
V.3.4. Reacción con vapor de agua (4,5% de H ₂ O, Ar saturado en agua).....	80
V.4. Mezclas mecánicas y gasificación con vapor de agua.....	89
CONCLUSIONES.....	93
RECOMENDACIONES.....	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
APÉNDICE.....	100
Apéndice A. Cálculos para la calibración por medio de la descomposición de oxalato de calcio y los datos de las calibraciones.....	100
Apéndice B. Modelo de hoja de Excel para la calibración por inyección de pulsos.....	101
Apéndice C. Modelo de hoja de Excel para el cálculo de % de agua que se satura en argón.....	102
Apéndice D. Modelo de hoja de Excel para cálculo de flujo para mezclas de gases ..	104
Apéndice E. Resultados de XPS para las tres (3) muestras de flexicoque.....	104
Apéndice F. Tabla de resultados para calibración por pulsos de los diferentes medios de reacción.....	105
Apéndice G. TGA de la reacción de pirolisis de las tres (3) muestras de flexicoque...	107
Apéndice H. Hoja de cálculo para la reacción de pirolisis.....	107
Apéndice I. Hoja de cálculo para la reacción de oxidación.....	108
Apéndice J. QMS de la reacción de oxidación de las tres muestras de flexicoque.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de refinación del petróleo en Venezuela.....	8
Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de Flexicoquización, Tecnología Exxon, [4]...	10
Figura 3. Diagrama en bloque del Proceso de Coquización Retardada.....	13
Figura 4. Octaetilporfirina de níquel	15
Figura 5. Etioporfirina de níquel	15
Figura 6. Vanadilo octaetilporfirina	16
Figura 7. Vanadilo aftalocianina	16
Figura 8. Diagrama en bloque de una planta de Gasificación convencional.....	24
Figura 9. Usos del Gas de Síntesis (Syngas).....	27
Figura 10. Cantidad de gas formado durante la reacción vs. Tiempo para diferentes tamaño de partículas.....	30
Figura 11. Variación de la gasificación con la conversión a diferentes temperaturas ...	33
Figura 12. Reactividad del coque de petróleo hacia la gasificación activada por diferentes métodos de molienda.	34
Figura13. TGA muestras de carbón para la gasificación con vapor de agua a T=775°C.	35
Figura 14. Composición de los gases producto de la gasificación de carbón	35
Figura 15. TGA de oxidación parcial de coque petrozuata a diferentes concentraciones de oxígeno.....	36
Figura 16. Cuádruplo de masa, marca Pfiffer Vacuum, modelo Omnistar	40
Figura 17. Superficie irradiada con una fuente fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones	42
Figura 18. Efecto de fotoemisión.....	42
Figura 19. XPS, Lab 6 Pdvsa-Intevep	43
Figura 20. Termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx.....	45
Figura 21. Burbujeador para saturación de Ar con vapor de agua	50
Figura 22. Portamuestra luego de la reacción de oxidación parcial	51

Figura 23. Patrón de difracción para el flexicoque inicial alto vanadio	56
Figura 24. TGA de la descomposición del oxalato de calcio	58
Figura 25. Señales del cuádruplo de masas en función de la temperatura para la reacción estudiada	59
Figura 26. Curvas de calibración del CO, por medio de la descomposición de oxalato de calcio	60
Figura 27. Pulsos de H ₂ inyectados en un flujo de argón (50 mL/min) para la calibración del cuádruplo de masas	61
Figura 28. Curva de calibración del H ₂ en Ar (50 mL/min)	61
Figura 29. Comparación del comportamiento frente a la pirolisis entre el coque retardado y el flexicoque, en base a la producción de hidrógeno y metano.....	64
Figura 30. Mecanismos de reacción de radicales libres para obtención de H ₂ y CH ₄	65
Figura 31. Modelos de moléculas de coque retardado realizados por Iván Machín (PDVSA-Intevep). Izquierda: Coque P, Derecha: coque A.....	66
Figura 32. Ajuste de modelo de molécula de coque P, en base a los resultados de pirolisis del material. (Relación H ₂ aromático/H ₂ alquílico= 1.56)	67
Figura 33. Ajuste de modelo de molécula de coque A, en base a los resultados experimentales de pirolisis del material. (Relación H ₂ aromático/H ₂ alquílico= 4.0).....	67
Figura 34. Análisis termogravimétrico de la pirolisis de flexicoque alto vanadio y coque petrozuata	69
Figura 35. Comparación del comportamiento del CO en la pirolisis de muestras de flexicoque	70
Figura 36. Estructura del grafito	72
Figura 37. Análisis por cuadrupolo de masas de la reacción de oxidación de los coque. Coque P utilizado como ejemplo.....	73
Figura 38. TGA de la oxidación de las muestras de flexicoque.....	75
Figura 39. Primera derivada (DTG) del TGA de la oxidación de las muestras de flexicoque	76
Figura 40. Comportamiento del coque P en la reacción de Boudouart	78

Figura 41. Análisis de la catálisis por parte del óxido de níquel presente de manera indígena en el flexicoque para la reacción de Bouduard.....	80
Figura 42. Reacción de gasificación de vapor de agua para una muestra de grafito	81
Figura 43. Comparación del comportamiento de las muestras de flexicoques tratadas por diferentes procesos de lixiviación frente a la reacción con vapor de agua.....	82
Figura 44. Reacción con vapor de agua para la muestra de flexicoque base	83
Figura 45. Reacción con vapor de agua para la muestra de flexicoque Ni	84
Figura 46. Primera derivada del TGA de la reacción con vapor de agua para el flexicoque Ni.....	85
Figura 47. Reacción con vapor de agua para la muestra de flexicoque V/Ni.....	86
Figura 48. Patrón de difracción de un residuo del lavado de flexicoque inicial con agua caliente.....	89
Figura 49. QMS de la gasificación con vapor de agua para la mezcla mecánica de flexicoque base más óxido de níquel (Ni 3%).....	90
Figura 50. QMS de la gasificación con vapor de agua para la mezcla mecánica de flexicoque base más pentóxido de vanadio (V 8 %).....	91
Figura 51. QMS de la gasificación con vapor de agua para la mezcla mecánica de flexicoque base más sulfato de níquel hexahidratado (Ni 3%).....	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de Flexicoque obtenido en Amuay [7].....	14
Tabla 2. Composición de Coque de Petróleo [8]	17
Tabla 3. Producción actual y a futuro de Coque de Petróleo en Venezuela [12]	19
Tabla 4. Características generales del Coque de Petróleo venezolano [4]	20
Tabla 5. Composición del gas de síntesis en función del agente gasificante [21].....	27
Tabla 6. Comparación de la actividad catalítica de algunos metales en forma de óxidos o nitratos frente a la reacción con vapor de agua en helio.	31
Tabla 7. Reacciones que conforman la descomposición del oxalato de calcio (patrón)	47
Tabla 8. Composición elemental de las muestras carbonosas estudiadas	54
Tabla 9. Análisis textural de los materiales carbonosos.....	57
Tabla 10. Calibración por descomposición del oxalato de calcio	59
Tabla 11. Resumen de la calibración del cuádruplo de masas en Ar, 50 mL.....	62
Tabla 12. Resumen de la pirolisis de las muestras carbonosas.....	71
Tabla 13. Resumen de los resultados para la oxidación de las muestras carbonosas .	74
Tabla 14. Resumen de la reacción de Boudouard de las muestras carbonosas.....	79
Tabla 15. Resumen de la reacción con vapor de agua para las muestras de carbonosas	87

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

MMB	Millones de barriles
TD	Toneladas por día
GOL	Gasoil liviano
GOP	Gasoil pesado
FCC	Craqueo catalítico fluidizado
MBD	Miles de barriles diarios
HDH	Proceso de hidrotatamiento
FKYA	Flexicoque
CVG	Corporación Venezolana de Guayana
ppm	Partes por millón
ΔH	Entalpía, (kJ/mol)
ASU	Unidad de fraccionamiento de aire
XRD	Difracción de rayos X
ESEM	Microscopio electrónico de barrido ambiental
XPS	Rayos X de fotoelectrones
ICP-OES	Espectroscopia de emisión atómica inductivamente acoplada al plasma
E_B	Energía de ligadura de los electrones
E_K	Energía cinética del electrón
m	Masa (g)
v	Velocidad
$h\nu$	Energía del fotón
eV	Electrón voltio
AES	Espectroscopia de electrones Auger
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SAM	Microscopio de electrones Auger de barrido

2D	Dos dimensiones
TGA	Análisis termogravimétrico
DTA	Análisis térmico diferencial
DTG	Primera derivada del TGA (%/min)
AMU	Masa atómica
r^2	Coefficiente de correlación
QMS	Cuadrupolo de masas
V	Volumen (mL)
ρ	Densidad (mg/mL)
PM	Peso molecular (g/mol)
Fm	Flujo molar (mol/min)
Fv	Flujo volumétrico (mL/min)

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La mayor riqueza de Venezuela respecto al petróleo se encuentra distribuida en la Faja Petrolífera del Orinoco, siendo esta a su vez la mayor reserva petrolera de crudos pesados y extra-pesados a nivel mundial, que cuenta con más de 1000 MMB en su totalidad y con una disponibilidad de explotación hasta 320 MMB. Se clasifican como extra-pesados debido a que su densidad medida en grados API es menor de 10 y su viscosidad es mayor de 10.000 cp, alta relación carbono / hidrógeno y un elevado contenido de metales (mayoritariamente vanadio y níquel), y azufre cuyas características le confieren la obtención de bajos porcentajes de destilados livianos y medianos en la torre de destilación atmosférica. Por ello se han sumado a los procesos de refinación, destilación atmosférica y destilación al vacío, procesos de mejoramiento de crudos como el proceso de coquización e hidroconversión profunda HDH con el objetivo principal de aumentar la calidad y valorizar los residuos de la destilación al vacío, que son mayores en cantidad debido a las propiedades de nuestro crudo.

En el proceso de coquización se obtienen combustibles líquidos, como destilados livianos, gasoil, naftas entre otros, pero a su vez se obtiene un residuo sólido conocido como coque, el porcentaje en el cual se obtiene depende del tipo de coquización, las condiciones de operación y de las características iniciales de la alimentación (residuo de vacío).

El coque está constituido por aglomerados de partículas sólidas en un estado no grafitico con poco material volátil y bajo contenido de cenizas, y posee altas cantidades de metales como níquel y vanadio originalmente presentes en el crudo. Estas propiedades lo diferencian sustancialmente del carbón fósil, que posee usualmente altas cantidades de ceniza de naturaleza principalmente silíceo. El coque es

físicamente duro, quebradizo, poroso y de color variable entre gris y negro, y además es insoluble en agua, es decir, tiene carácter hidrofóbico.

En la actualidad la producción de coque en las refinerías del país se estima en unas 20.500 TD, y se prevé un aumento considerable en la producción en la medida en que las dietas sean crudos pesados y extrapesados, debido a la apertura de nuevas refinerías y mejoradores en la Faja Petrolífera del Orinoco. Dicho residuo en la actualidad es exportado en su mayoría para la obtención de energía en plantas termoeléctricas y para calentamiento de hornos cementeros, pero la combustión de este material es cada vez más cuestionable por razones ambientales y se estima una importante pérdida de mercado en los años siguientes. Por ello se busca una solución integral que permita encontrar alternativas para el uso racional de los coques de petróleo, y a su vez genere una ganancia económica. Para ello se ha llevado a cabo una serie de investigaciones en el área de gasificación de material carbonoso, aplicado a coque de petróleo. Dicho proceso se conoce desde finales del siglo XIX, donde fue empleado en Alemania para el procesamiento de carbón, y ha retomado importancia desde mediados del siglo veinte en países como Estados Unidos, Sudáfrica, España, Holanda, Japón y actualmente China. El producto principal de la gasificación es el gas de síntesis, una mezcla de CO e H₂ empleada como valioso intermediario para la obtención de hidrocarburos líquidos mediante el proceso Fischer – Tropsch (combustibles, naftas y diesel), metanol, amoníaco, diversos químicos y para un servicio de gran importancia como es la energía eléctrica por ciclo combinado.

El proceso de gasificación puede ser catalizado por sales de metales alcalinos y óxidos de metales de transición como níquel, hierro, vanadio entre otros, donde el fin principal de estos aditivos es incrementar la velocidad de reacción y con ello poder utilizar condiciones operacionales menos severas. De aquí la base de la investigación realizada en el presente trabajo de grado, tomando en cuenta la presencia de una alta concentración de metales como níquel y vanadio en el coque de petróleo venezolano. Estos metales según sus antecedentes pueden ser activos catalíticamente para las

diversas reacciones que conforman el proceso industrial conocido como gasificación, en el caso particular de la investigación se pretendió reconocer si al estar de manera indígena los metales presentan alguna ventaja en la reacción a estudiar, de igual manera a cuando estos son impregnados químicamente en la materia carbonosa inicial. Las reacciones se conocen principalmente como pirolisis, oxidación, reacción con dióxido de carbono y reacción con vapor de agua.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1. El Petróleo

El petróleo es un combustible fósil, líquido oleoso bituminoso de color rojizo a oscuro de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas, principalmente es una mezcla compleja de composición variable de hidrocarburos saturados e insaturados, naftenos y aromáticos que suelen contener compuestos de azufre (tiofeno), nitrógeno (piridina, pirroles) y de oxígeno [1]. También recibe los nombres de petróleo crudo, crudo petrolífero o simplemente "crudo". Aunque se trata de un líquido aceitoso de color oscuro, es considerado una roca sedimentaria.

En el petróleo natural, también se encuentran colessterina, productos derivados de la clorofila y de las heminas (porfirinas) y, como elementos trazas se encuentran metales como sodio, hierro, vanadio, níquel, cobalto y molibdeno.

II.1.1 Clasificación del Petróleo

Los crudos se pueden clasificar en base a su composición o en base a propiedades físicas como la densidad y la viscosidad.

Los términos de gravedad específica y °API son de gran importancia para clasificar los crudos en base a sus propiedades físicas, por lo que a continuación se muestra como calcularse.

$$\text{Gravedad específica} = 141,5 / (131,5 + \text{°API})$$

$$\text{°API} = (141,5 / \text{gravedad específica}) - 131,5$$

A continuación se presenta la clasificación del crudo según [2]:

a) La U.S. BUREAU Mine propone una clasificación basada en el tipo de componentes que se encuentran mayoritariamente en el crudo.

✓ **Petróleo de base parafínicas:** Son muy fluidos de colores claros y bajo peso específico (aproximadamente 0,85kg/L), compuestos mayoritariamente por hidrocarburos saturados o parafínicos. Dicho crudo por destilación produce abundante parafina y poco asfalto y a su vez proporciona mayores porcentajes de nafta y aceite lubricante.

✓ **Petróleo de base asfáltica o nafténica:** Son muy viscosos, de coloración oscura y mayor peso específico (aproximadamente 0,950 kg/L), predominan los hidrocarburos etilénicos y diétilínicos, cíclicos (llamados nafténicos), y bencénicos o aromáticos. Por destilación producen un abundante residuo de asfalto.

✓ **Petróleo de base aromática:** Poseen grandes cantidades de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y naftenos.

✓ **Petróleo de base mixta:** De composición de bases intermedias, formados por toda clase de hidrocarburos: Saturados, no saturados (etilénicos y acetilénicos) y cíclicos (ciclánicos o nafténicos y bencénicos o aromáticos). La mayoría de los yacimientos mundiales son de este tipo.

b) La American Petroleum Institute, propone la siguiente clasificación basada en la gravedad API a 60 °F(15.6 °C), explicado anteriormente, de los petróleos:

Crudo Liviano	30 °API
Mediano	22-29.9 °API
Pesado	10-21.9 °API

Generalmente se considera que los crudos livianos son de base parafínica, los medianos de base mixta y los pesados de base asfáltica.

c) La UNITAR adoptó una clasificación para los crudos pesados en base a su viscosidad a la temperatura del reservorio o en su defecto en base a la densidad o

gravedad API a 15.6 °C (60 °F) .También se propuso una clasificación para los crudos convencionales.

Ligero	Densidad menor de 0,904 gr/cm ³ (25° API)
Intermedio	Densidad entre 0,904 - 0,934 gr/cm ³ (20-25° API)
Pesados	Máxima viscosidad de 10000 centipoises (cp), densidad 0,934-1 gr/cm ³ (10 a 20° API)
Extra Pesados	Máxima viscosidad de 10000 (cp), densidad mayor de 1 gr/cm ³ (< 10° API)
Arenas Bituminosas	Viscosidad mayor de 10000 centipoises (cp)

En Venezuela tomando en cuenta la clasificación según la Unitar las reservas de petróleo en su mayoría son de crudos pesados y extra-pesados, identificando a la Faja petrolífera del Orinoco, como la mayor reserva de Venezuela y a su vez la mayor reserva del mundo de crudos extrapesados (densidad de los crudos menor a 8° API).

II.1.2 Procesos de Refinación

El crudo tal como es obtenido de los yacimientos no puede ser utilizado directamente como combustible, por lo que es necesario que pase por varias etapas. Una fase inicial justo después de ser extraído el crudo del pozo, está constituida por los siguientes tratamientos que tienen como finalidad principal eliminar impurezas y agua [3].

- a) Decantado en tanques de recepción
- b) Desalado (130 °C – 14 kg/cm²)
- c) Dosificación con hidróxido de sodio
- d) Tratamiento con aminas

La segunda etapa se refiere a los diversos procesos de refinación principalmente destilación atmosféricas y al vacío (destilación a presión reducida) a los cuales se somete el petróleo para separar las diversas fracciones, que después de procesamientos adicionales de refinación (reformación catalítica, craqueo catalítico, isomerización, hidrotratamiento) dan origen a los principales compuestos que se venden el mercado como combustibles [3].

a) *Destilación atmosférica*: Es el primer proceso que sufre el crudo al entrar a una refinería. La unidad donde se realiza la destilación consiste en una torre fraccionadora con platos a distintas alturas, donde cada uno se encuentra a una temperatura diferente, siendo los más calientes los que se encuentran en el fondo de la torre (370 °C) y los más fríos ubicados a la cabeza de la misma (110 °C).

Los cortes que se obtienen son:

- ✓ Gases y naftas a la cabeza. La nafta es fraccionada para obtener dos cortes: nafta liviana a isomerización o petroquímica (temperatura de la bandeja 110 °C) y nafta pesada a hidrotratamiento (110 °C).
- ✓ Kerosene: es el primer corte lateral y se le envía a tanque (170 °C).
- ✓ Gasoil liviano (GOL): segundo corte lateral a tanque (260 °C).
- ✓ Gasoil pesado (GOP): es el último corte lateral y es enviado como carga a las unidades de isomax o a la de craqueo catalítico fluido (FCC) (320 °C).
- ✓ El producto de fondo (Residuo pesado) es el residuo que no se vaporizó en el horno y se lo envía como carga a la unidad de destilación al vacío (370 °C).

b) *Destilación al vacío*: En esta unidad se destilan las fracciones pesadas de crudo sin que se produzca la descomposición térmica de los mismos (craqueo). Para lograrlo se baja la presión de trabajo, con eyectores de vapor hasta alcanzar presiones absolutas de 20 mmHg.

Los cortes que se obtienen son:

- ✓ Gasoil liviano de vacío: es el primer corte lateral y se usa como carga a isomax (170 °C).
- ✓ Gasoil pesado de vacío: es el segundo corte lateral y se usa como carga craqueo catalítico fluido (FCC) (305 °C).
- ✓ El producto de fondo es residuo de vacío el cual puede enviarse según el proceso de mejoramiento de la refinería a un proceso de desfalcación, a ruptura de viscosidad o un proceso de coquización. El último proceso mencionado es de gran importancia para la investigación, debido a que por medio de este se obtiene las muestras carbonosas utilizadas conocidas como coque verde y flexicoquización, los cuales serán explicados en la próxima sección del presente capítulo.

A continuación en la figura 1 se muestra el proceso de refinación explicado de forma resumida anteriormente.

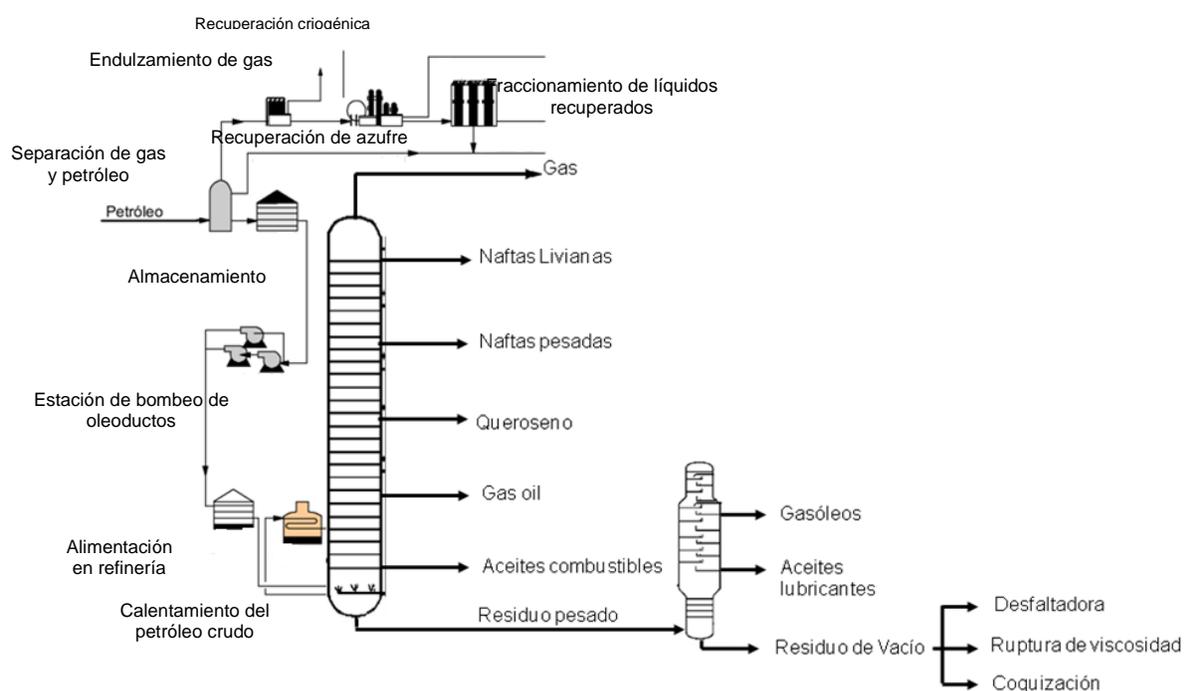


Figura 1. Proceso de refinación del petróleo en Venezuela

II.2. Coque de petróleo

El proceso de coquización que forma parte del proceso de refinación de algunas refinерías como se mostró en la figura 1 da como residuo final un sólido conocido como coque. A continuación se muestran los distintos tipos de procesos de coquización que nos permitirán clasificar y caracterizar los coques obtenidos en el país de las fracciones pesadas del petróleo.

II.2.1 Proceso de Coquización

El proceso de coquización consiste en la descomposición de fracciones pesadas del petróleo provenientes del residuo de vacío a elevadas temperaturas (400-600°C). Los principales tipos son *coquización fluida*, *flexicoquización* y *coquización retardada*, los dos últimos procesos utilizados en Venezuela, los cuales a continuación serán explicados.

a) *Flexicoquización*: Es un proceso desarrollado por Exxon entre los años 1974-1975, en una primera planta piloto en Baytown, Texas (Estados Unidos) y su primera planta comercial fue puesta en marcha en 1976 en Toa (Japón), con una capacidad de 20 MBD [4]. Consiste en la combinación de desintegración térmica de hidrocarburos, gasificación del carbono y operación de lechos fluidizados, el cual se rige por las diferencias de densidades entre lo que está poco fluidizado en la tubería vertical y lo de mayor fluidización en la tubería ascendente. Este proceso se realiza en un medio oxidante.

Inicialmente, la alimentación se hace pasar por un reactor donde ocurre la desintegración térmica del material inicial por el contacto con partículas fluidizadas de coque caliente presentes en el lecho del reactor a una temperatura aproximada de 515 °C y del reciclo del calentador. La finalidad principal del calentador es proporcionar el calor requerido por parte del reactor. Las condiciones de trabajo son: Temperatura 593 °C y una presión de 3,1 bar (3,2 atm). Las unidades de flexicoquización convierten 98

% p/p de las fracciones más pesadas de crudo en flexigas (gas de bajo poder calorífico), naftas, destilados livianos y gasóleos. En Venezuela el proceso de Flexicoquización fue patentado por la tecnología Exxon, instalando el primer y único flexicoquizador en la refinería de Amuay en el año de 1982, y cuyo diagrama de proceso se puede observar en la figura 2. Su capacidad actual es de 64 MBD [5].

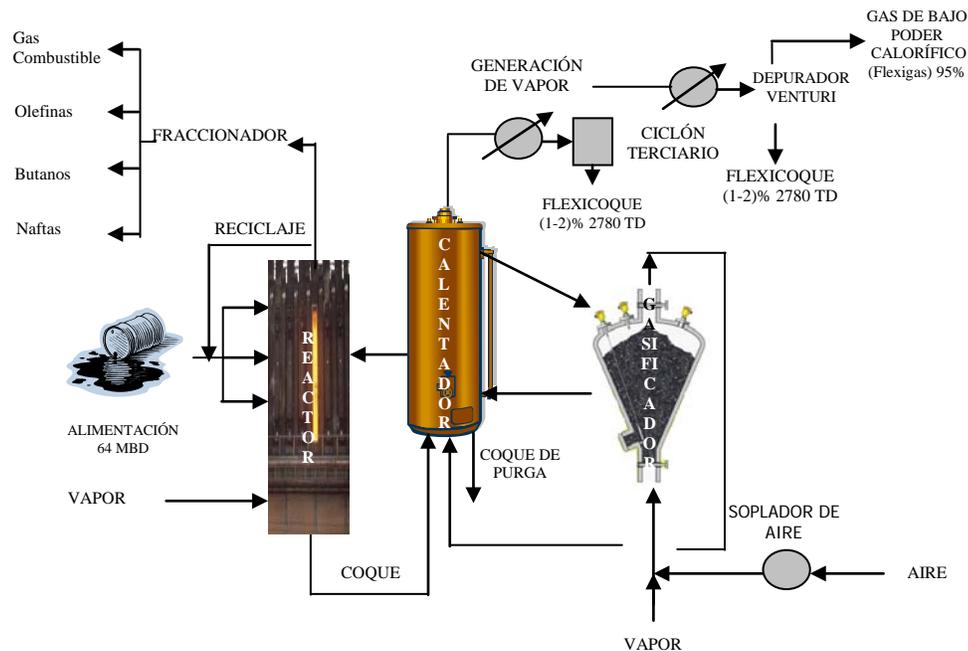


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de Flexicoquización, Tecnología Exxon, [4]

b) *Coquización Retardada:* Es un proceso de mayor capacidad a nivel mundial, patentado por Shell, el cual consiste en el craqueo térmico de residuos, donde se fragmentan las moléculas convirtiéndolas en destilados de alto valor, mediante elevadas temperaturas (aproximadamente 504 °C), para obtener así coque de petróleo. Este craqueo se produce a través de radicales libres y la distribución de productos está asociada a la estructura del sustrato dependiendo del número de protones que pueden ser eliminados así como de su reactividad relativa. Otro aspecto a tomar en cuenta es la inestabilidad de las olefinas formadas que producen reacciones secundarias, tales como la polimerización de olefinas formando moléculas de alto peso molecular,

ciclación de olefinas a naftenos, deshidrogenación de naftenos a aromáticos y condensación de moléculas aromáticas [6], las cuales son las responsables de la formación del coque de petróleo y todo ello unido a la característica principal de los radicales libres de permitir dar reacciones en cadenas.

✓ Formación del Radical Libre

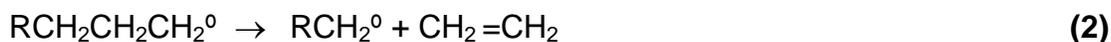


Hidrocarburo parafínico

Radical Libre

Olefina

✓ Formación de Olefinas



Radical Libre Radical Libre Olefina

✓ Reacciones en cadena



Radicales libres Polímeros

✓ Ciclización de olefinas

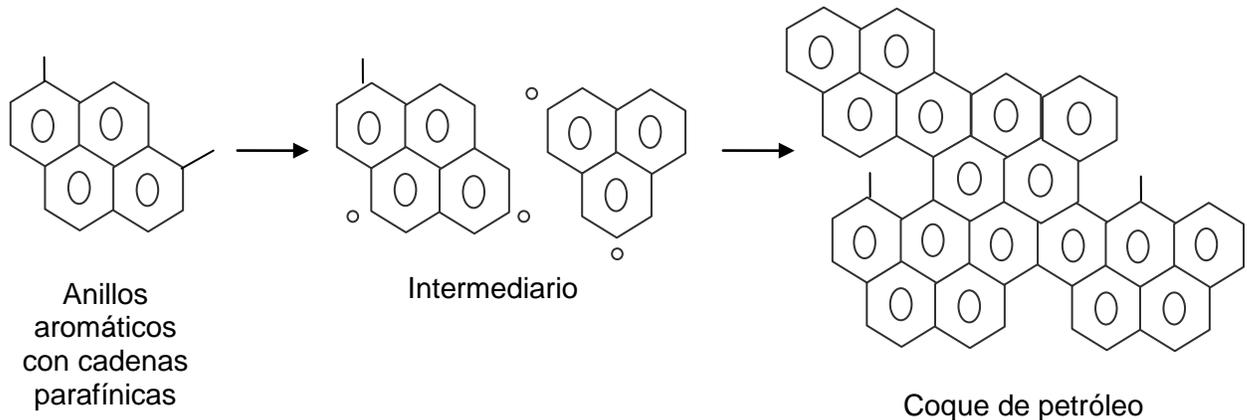


Radical libre Ciclopenteno

✓ Deshidrogenación de naftenos



✓ Condensación de Aromáticos



El proceso en general consta de hornos de batería, tambores y el fraccionador. Los hornos de batería tienen la función de calentar la alimentación (residuales de refinación del petróleo) a una T aprox. 496 °C, con tiempos de residencia cortos, y luego pasa a los tambores, los cuales se identifican como los reactores, donde los tiempos de residencia del material son grandes. Por cada horno de batería se tienen dos tambores que trabajan de forma alternada en un ciclo de 48 horas. En los reactores se obtienen gasóleos, hidrógeno, parafinas, olefinas, naftas, que van al tope del reactor como residuos livianos hacia el fraccionador y el coque el cual se deposita en el fondo de los tambores y removido usando agua a alta presión. Las condiciones generalmente son T 466 °C y presiones de 0,21-0,34 bar y se obtienen rendimientos de 30 %. El diagrama en bloque del proceso se observa en la figura 3.

En Venezuela se tienen 6 refinerías y mejoradores que utilizan este proceso, las cuales se identifican como Complejo Refinador Paraguaná (CRP, Amuay y cardón), Petroanzoategui (Petrozuata), Petrocedeño (Sincor), Petropiar (Ameriven) y Petromonagas (Cerro Negro).

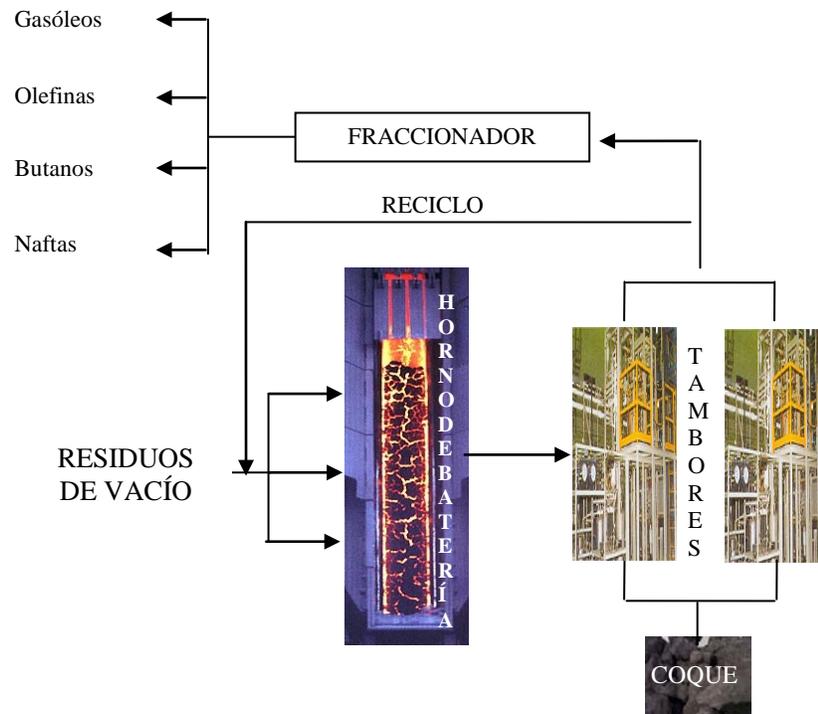


Figura 3. Diagrama en bloque del Proceso de Coquización Retardada

II.2.2. Tipos de Coques

Una vez conocidos los procesos de coquización se pueden explicar de forma detallada los distintos tipos de coques y nombrar sus principales características:

a) *Flexicoque*: es el producto sólido del proceso de flexicoquización de las fracciones más pesadas del crudo, en el cual se concentran la mayor cantidad de contaminantes (azufre, metales, ceniza). Este coque se emplea como combustible de bajo azufre o en la industria de cemento. Además podrían extraerse los metales (níquel y vanadio), que por la atmósfera oxidante del proceso se encuentran como óxidos de níquel y vanadio (NiO y V_2O_5) muy valiosos en la industria metalúrgica y siderúrgica, y actualmente importante para la obtención del acetato de níquel utilizado como catalizador en el

proceso de HDH-plus. Actualmente en Pdvsa-Intevep se realizan varias investigaciones para desarrollar una metodología eficaz de extracción de dichos compuestos inorgánicos. En Venezuela, como se mencionó se obtiene el flexicoque en el complejo refinador de Paraguaná (Refinería Amuay), el cual tiene las características descritas en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de Flexicoque obtenido en Amuay [7]

<i>Característica</i>	<i>FKAY (Alto Vanadio)</i>	<i>FKAY (Bajo Vanadio)</i>
<i>Carbón (% peso)</i>	79	88
<i>Hidrógeno (% peso)</i>	1,55	0,76
<i>Azufre (% peso)</i>	47,3*	0,3
<i>Vanadio (% peso)</i>	11	2,4
<i>Níquel (% peso)</i>	No disponible	2,6
<i>Sodio (% peso)</i>	2,5	2,5
<i>Humedad (% peso)</i>	9,3	1,3
<i>Cenizas (% peso)</i>	0,7	0,2
<i>Materia Volátil (% peso)</i>	0,3	0,1
<i>Poder Calorífico(BTU/lb)</i>	5000 – 5300	7000 – 7300
<i>Densidad (lb/ft³)</i>	28	55
<i>Dureza (HGI)</i>	No disponible	35

* Del 100% en peso del flexicoque alto vanadio, un 47,3 % p/p es de humedad, la cual proviene directamente del proceso de flexicoquización.

b) Coque de Petróleo: es el producto residual de la pirolisis de las fracciones pesadas obtenidas en la refinación del petróleo, que ha pasado a través de un estado líquido-cristalino, denominado mesofase¹, durante el proceso de Coquización retardada. Igualmente al proceso de flexicoquización se aumenta el contenido de carbón y se

¹ Es un estado intermedio dentro del proceso de coquificación, el cual está constituido por esferas carbonosas, en una distribución de anillos aromáticos condensados, y tienen la propiedad de un cristal-líquido.

disminuye la material volátil, pero por llevarse a cabo en ausencia de oxígeno (atmósfera reductora) los metales están presentes como porfirinas de vanadio y níquel. Estos son compuestos con estructuras complejas de anillos cíclicos tetrapirrólicos unidos a través de carbonos alfa a cuatro pirroles y se caracterizan por ser solubles en agua, ejemplos de porfirinas de níquel presentes en el coque se muestran en la figura 4 y 5, y en la figuras 6 y 7 se muestran porfirinas de vanadio.

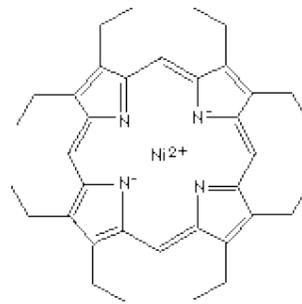


Figura 4. Octaetilporfirina de níquel

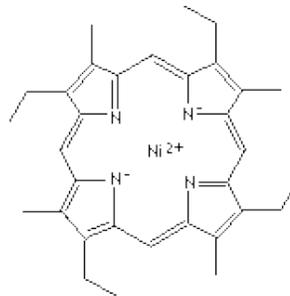


Figura 5. Etioporfirina de níquel

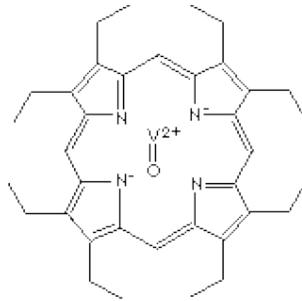


Figura 6. Vanadilo octaetilporfirina

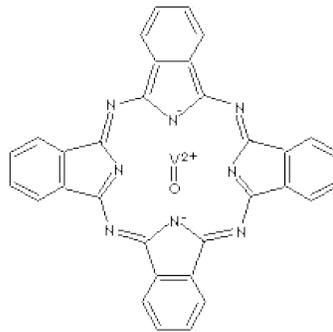


Figura 7. Vanadilo aftalocianina

Básicamente el coque de petróleo o coque retardado (delayed coke) se puede clasificar en cuatro tipos de acuerdo al tipo de alimentación: coque de combustión o perdigón, coque regular o esponja, coque de aguja y coque de colmena que tienen calidades y cualidades distintas las cuales definen su uso. Las características generales del coque obtenido por el proceso de coquización retardada es presentado en la tabla 2.

Estos coque de petróleo sin tratamiento térmico posterior a elevadas temperaturas 1200 - 3000 °C, conocido como proceso de calcinación son denominados *coque de petróleo verde* [8], a su vez al someterlos a dicho tratamiento se obtiene los coque de petróleo calcinado de mayor uso comercial (coque regular, coque de aguja y coque de colmena), los cuales se caracterizan principalmente por tener un porcentaje de volátiles

prácticamente igual a cero. A continuación se nombran y describen los principales tipos de coque verde.

Tabla 2. Composición de Coque de Petróleo [8]

<i>Elemento</i>	<i>Composición</i>
Carbón	84-97 %
Hidrógeno	5 % máximo
Azufre	0,2-6 %
Materia Volátil	2-15 %
Vanadio	5-5000 ppm
Níquel	10-3000 ppm

1) *Coque perdigón*: Se obtiene como resultado de la coquización de residuos de petróleos con altas concentraciones de asfáltenos, alto contenido de oxígeno, pero la elevada presencia de aromáticos inhibe su formación [9]. Elevadas temperaturas en los tambores y turbulencia certifican la formación del coque de perdigón. Se caracterizan por tener forma de esfera, donde la capa externa tiene un coeficiente de expansión térmico bajo, mientras el de la capa externa es muy alto.

Entre sus desventajas con respecto al proceso, retarda la velocidad de enfriamiento en los tambores y tiende a aglomerarse en el fondo lo cual aumenta el período del ciclo. Una de sus principales ventajas es no necesitar tratamiento de calcinación para ser usado a nivel comercial, siendo este utilizado como catalizador en la producción de dióxido de titanio y como relleno en los hornos de los lechos de las industrias de aluminio.

2) *Coque regular o esponja*: Es el resultado de la coquización del residuo de petróleo con alta o moderada concentración de material resino-asfáltico [10]. Se caracteriza por tener aspecto de esponja, formado por pequeños poros y paredes muy gruesas. Su grado combustible con un porcentaje de azufre mayor a 3 % p/p se utiliza como su

nombre lo indica como combustible doméstico e industrial debido a su alto poder energético y poca formación de ceniza. Además se utiliza en hornos de cal y cemento, y en calderas para generación de energía eléctrica. El grado ánodo que se obtiene de la calcinación a temperaturas superiores a 1350 °C [11], posterior al proceso de coquización, se utiliza como ánodos en la industria de aluminio. Este último es el único uso aparte de almacenar y exportar que se le da actualmente al coque de petróleo y se lleva a cabo por las empresas productoras de aluminio de la CVG, como la CVG Alcasa, Venalum, Carbonorca.

3) *Coque de aguja*: se obtiene como producto de la coquización del aceite decantado, el cual es un residuo del craqueo catalítico de las fracciones pesadas del petróleo [6]. Dicha materia prima es altamente aromática. Entre las condiciones del reactor están elevadas presiones mayores a 100 psig (>8 atm), temperaturas entre 470-510 °C y relaciones de reciclo altas (0,2-0,8). Su estructura se caracteriza por ser cristalina en forma elongada. Para ser utilizada en la fabricación de ánodos de grafito, utilizados en la industria del acero (arcos eléctricos) debe ser sometido a un proceso de calcinación de 2600-2800 °C [7].

4) *Coque de colmena o de recarburación*: es el producto de la coquización del fuel-oil que se obtiene por la pirolisis de las fracciones pesadas del petróleo, esta alimentación es alta en compuestos resinosos. Su estructura es muy permeable y de poros elipsoidales [7,8].

La producción actual de coque en las refinerías y mejoradores del país es de 20.500 TD, como se indica en la tabla 3 y por medio de esta cifra se puede observarse la alta obtención de dicho material residual en las refinerías y mejoradores del país, además se puede hacer notar un incremento de estos valores al poner en operación la Refinería Cabruta y otros mejoradores cercanos a la Faja Petrolífera del Orinoco, logrando una producción total aproximada de 72.000 TD [12].

Tabla 3. Producción actual y a futuro de Coque de Petróleo en Venezuela [12]

<i>Refinería / Mejorador</i>	<i>Producción de coque TD</i>	<i>Capacidad MBD</i>
Amuay (CRP)	2.000	40
Cardón (CRP)	3.200	60
Petroanzoategui (Petrozuata)	3.000	52
Petrocedeño (Sincor), (PDVSA-TOTAL-STATOL)	6.000	107
Petropiar (Ameriven), (PDVSA-COP-CHEVRON-TEXACO)	4.000	62
Petromonagas (Cerro Negro), (PDVSA -bp)	2.300	48
SUB –TOTAL	20.500	
Cabruta (Año de inicio de 2019)	10.000	-----
Complejo de procesamiento XPI (Año de inicio de operación 2019)	21.660	-----
Complejo de procesamiento XP II (Año de inicio de operación 2019)	13.100	-----
Complejo de procesamiento XP III (Año de inicio de operación 2019)	6.350	-----
SUB-TOTAL	51.050	
TOTAL*	72.550	

Actualmente el coque venezolano, al igual que el carbón en un 90% es exportado a países como Estados Unidos de Norteamérica y países europeos como fuente de energía eléctrica, el cual trae como consecuencia directa problemas ambientales asociados a la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono) y otros gases causantes de la lluvia ácida (SO_2 y NO_x), por lo cual dicho mercado se está viendo afectado. Siendo su principal consecuencia a nuestro país la acumulación de dicho material carbonoso en las refinerías y de manera subsiguiente problema de

almacenamiento y un elevado impacto ambiental. Por ello se tiene un gran interés en aquellas tecnologías que transformen este material carbonoso en productos de valor agregado para así disminuir el impacto ambiental, y de esta manera conseguir un beneficio económico. Entre las tecnologías de conversión de material residual se tienen la licuación directa e indirecta. Siendo la primera de poco índole comercial y aquella que consiste en una extracción inicial de la materia con solventes orgánicos seguido de un hidrocrqueo para obtención directa de combustibles líquidos, mientras la segunda conocida también como *gasificación* es una tecnología de mayor auge mundial en conversión de material residual, basado en la obtención de un intermediario, gas de síntesis.

Las características generales de los coque de petróleo venezolanos para cada una de las refinerías y mejoradores se observan en la tabla 4.

Tabla 4. Características generales del Coque de Petróleo venezolano [4]

<i>Característica</i>	<i>Coque Retardado</i>		
	<i>Amuay</i>	<i>Cardón</i>	<i>Mejoradores</i>
<i>Carbón (% peso)</i>	88,1	No disponible	87,4
<i>Hidrógeno (% peso)</i>	3,8	No disponible	2,8
<i>Azufre (% peso)</i>	4,5	4,5	4,5
<i>Vanadio (% peso)</i>	0,2	0,3	0,2
<i>Níquel (% peso)</i>	0,029	No disponible	0,041
<i>Sodio (% peso)</i>	No disponible	No disponible	100 ppm
<i>Humedad (% peso)</i>	8,6	12 máx	10
<i>Cenizas (% peso)</i>	0,7	0,5 - 2	No disponible
<i>Materia Volátil (% peso)</i>	9,2	10 – 12	10 – 11
<i>Poder Calorífico(BTU/lb)</i>	14.000 – 14.200	142.00 – 14.500	No disponible
<i>Densidad (lb/ft³)</i>	65	No disponible	60
<i>Dureza (HGI)</i>	50 – 55	70 – 80	50 – 70

II.3. Gasificación, proceso de conversión de material carbonoso

La tecnología de gasificación del carbón es un proceso que data del siglo XIX, donde el gas de ciudad era utilizado para iluminación y cocinar. Luego con la llegada del petróleo y el gas natural dicho proceso dejó de tener aplicaciones prácticas y será hasta mediados del siglo XX que dicho proceso retomaría importancia. Describiéndose la gasificación en forma general como un proceso químico basado en la oxidación parcial principalmente de combustibles sólidos y fracciones de petróleo pesados que conduce a la obtención de gases, ya sea una mezcla de CO y H₂ conocida como gas de síntesis (syngas) o la obtención de gas natural sintético [13]. Estos gases conservan la mayor parte de la energía del combustible inicial, utilizándose para ello 1/3 del oxígeno necesario para la combustión completa.

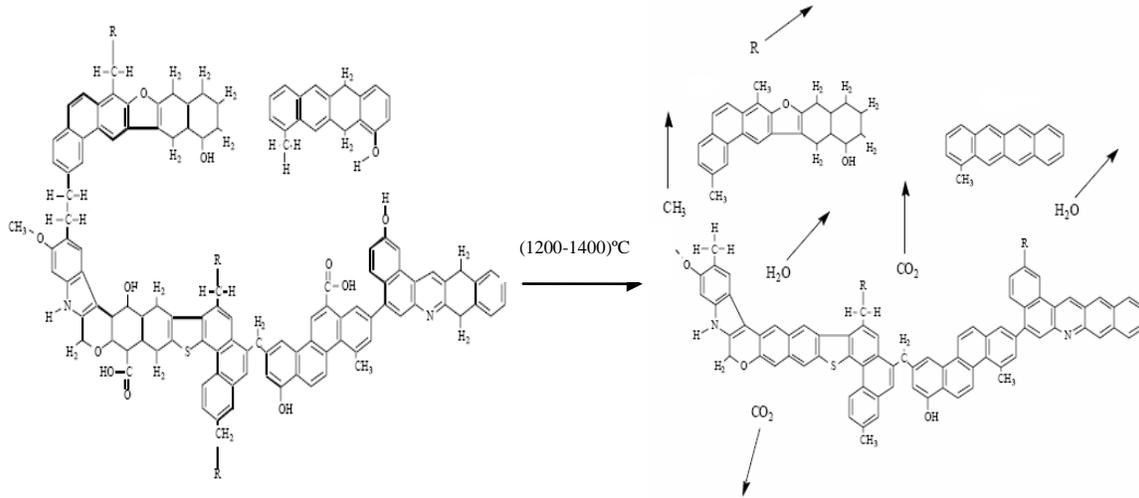
La licuación indirecta se muestra como una alternativa limpia de conversión de material sólido como carbón, biomasa y el coque mencionado anteriormente y de base de estudio para el presente trabajo; material líquido como residuos de vacío de refinación del petróleo, naftas, fracciones pesadas de petróleo, asfáltenos, a productos tales como combustibles líquidos, compuestos químicos, metanol y sus derivados, disminuyendo la liberación de gases de efecto invernadero al ambiente, además de un servicio de vital importancia para la sociedad como lo es la energía eléctrica.

II.3.1. Química de la Gasificación

Los procesos químicos asociados a la gasificación ocurren en paralelo y en serie los cuales se representan por las siguientes reacciones químicas:

Pirolisis

Se refiere a la reacción de descomposición del carbón por acción de las elevadas temperaturas de trabajo [14].



Combustión

Los gases que se originan se oxidan, consumiéndose así la mayor parte del oxígeno alimentado al gasificador, mediante reacciones exotérmicas, señaladas a continuación:



El material carbonoso reacciona parcialmente con el oxígeno en exceso hasta agotarse. Una reacción colateral es la combustión completa de una pequeña fracción del material sólido (carbón o coque) [13].



Gasificación

El agente gasificante se identifica como el vapor de agua, que se obtiene de las reacción de pirolisis, y además es introducido al sistema. La reacción del vapor con el carbón es endotérmica y es representada como sigue:



La relación en que se va obtener los gases que conforman el gas de síntesis depende de las condiciones de operación del reactor, presión y temperatura, así como los agentes gasificantes a utilizar (aire u oxígeno, vapor de agua) y las características de la materia prima.

Desplazamiento de Agua (Water Gas Shift)

La relación H_2/CO puede aumentarse por medio de la reacción conocida con el nombre de desplazamiento de agua, (water gas shift) [15], la cual se realiza por separado del proceso de gasificación si es necesario y es señalada a continuación:



Generalmente se han utilizado catalizadores como cobalto (Co), cobre (Cu), níquel (Ni) y plata (Ag) y otros metales de alta reactividad como platino (Pt), rodio (Rh) e hierro (Fe) y también sistemas de óxidos complejos como $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO} \cdot \text{CuO}$ para llevar a cabo esta reacción [15].

Reacción de Boudouard

La reacción de Boudouard, presentada a continuación, disminuye la relación H_2/CO , consumiéndose el dióxido de carbono CO_2 (gas de efecto invernadero) se puede producir la deposición de material carbonoso en el fondo de reactor, por lo cual dicha reacción se señala como indeseada al proceso de gasificación. [13]



Metanación

En la gasificación del carbón se puede obtener también metano, conocido como gas natural sintético. La primera reacción representada a continuación es la reacción inversa a el reformado con vapor “steam reforming” y la segunda se conoce como la inversa de reformado seco “dry reforming” [16].



Las reacciones anteriormente mencionadas ocurren en el gasificador, que representa al reactor en la planta de gasificación. Existen a nivel comercial tres tecnologías de gasificación en función del régimen de flujo en el reactor: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado.

Además del reactor existen otras unidades de gran importancia que conforman una planta de gasificación como lo son: el sistema de manejo y preparación de los combustibles, la unidad de fraccionamiento de aire (ASU), la unidad de purificación del gas de síntesis, unidad de tratamiento de residuales, la unidad de desulfurización, la unidad de Claus entre otras, lo cual está representado en la figura 8.

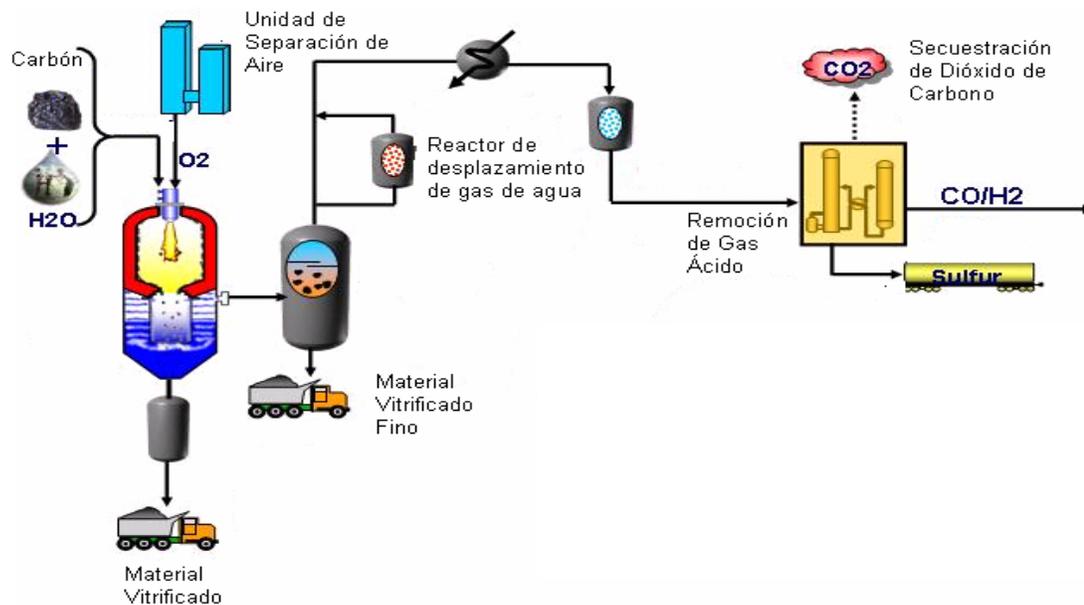


Figura 8. Diagrama en bloque de una planta de Gasificación convencional

II.3.2. Tipos de Gasificación

El proceso de gasificación en general se clasifica en cuatro tipos principales:

a) *Gasificación Convencional*: es la conversión de combustibles sólidos y líquidos a gases por medio de la vía térmica alcanzando temperaturas de reacción desde 1200 °C hasta 1500 °C.

b) *Gasificación Subterránea*: es un proceso de gasificación aplicado para no extraer de las minas el carbón, usando inyección directa, lo cual permite convertir el carbón "in situ" a productos de gas (gas de síntesis), el cual es utilizado en procesos químicos o generación de energía, como fue explicado en la sección anterior. La tecnología utilizada por Ergo Energy es denominada Energy UGC™ Technology or εUGC™ Technology [17].

c) *Gasificación Solar*: Es el proceso general de transformación de una sustancia sólida (carbón, coque de petróleo, otros), y/o líquida (crudo de petróleo) en gases (gas de síntesis o gas natural sintético), pero en este caso en particular el calor requerido por el sistema de reacción proviene de un sistema de absorción y concentración de energía solar [20].

d) *Gasificación Catalítica*: incorpora catalizadores al proceso y genera su energía de la misma manera que la gasificación convencional, aunque estudios recientes, plantean la posibilidad de combinarla con una fuente de energía solar [18]. Los catalizadores de mayor uso son sales de metales alcalinos como carbonato de potasio y cloruro de sodio además de sales de metales de transición como el nitrato de níquel [19]. Tiene como ventaja un incremento en el rendimiento de H₂ en los gases a la salida del reactor, debido a que cataliza la reacción de desplazamiento de agua y además reduce las temperaturas de operación [20]. Pero su aplicación está limitada por la dificultad de recuperar el catalizador del residuo, así como también por el contenido de azufre del material carbonoso a gasificar, ya que el sulfuro de hidrógeno envenena fácilmente los catalizadores utilizados.

En este último tipo de gasificación explicado se basará el estudio a realizar, investigando las posibles características catalíticas de los metales presentes en el coque tanto en el flexicoque como en el coque de petróleo (coque retardado, “delayed coke” de sus siglas en inglés) y la posibilidad de activar dichos residuos al añadir otros catalizadores.

II.3.3. Usos del Gas de Síntesis

La importancia del proceso de gasificación de coque radica en la obtención de hidrógeno, producto de gran valor para las refinerías en los procesos de hidrotratamiento y conversión profunda, como también para la petroquímica para obtención de metanol y amoníaco (síntesis de fertilizantes nitrogenados y fosfatados). Por su parte el gas de síntesis es utilizado para producir los denominados líquidos Fischer-Tropsch, siendo naftas de moderado octanaje y diesel de alta calidad además de parafinas. Otro uso de gran importancia económica, con su mayor auge en Estados Unidos, es el aprovechamiento del alto poder calorífico del gas de síntesis para obtención de energía eléctrica en sistemas de ciclo combinado. En la figura 9 se puede observar en forma esquematizada los diferentes usos del gas de síntesis.

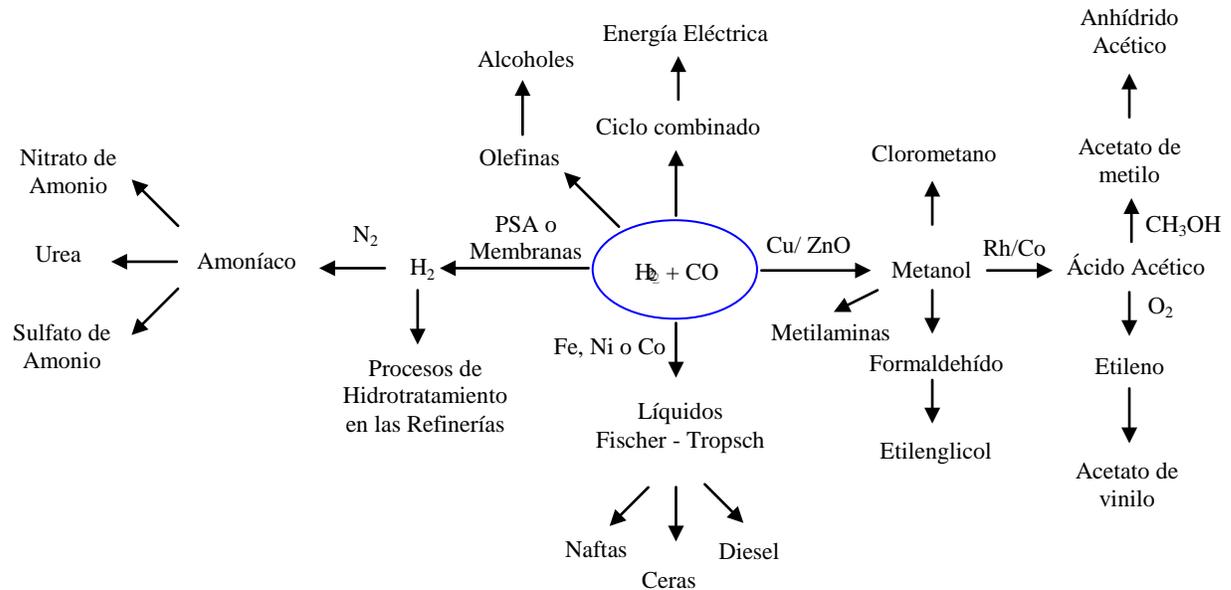


Figura 9. Usos del Gas de Síntesis (Syngas)

La proporción de los gases en el denominado gas de síntesis dependerá del tipo de material carbonoso, el tipo de agente gasificante (oxígeno, vapor de agua o dióxido de carbono) y las condiciones de reacción que se refieren a las temperaturas, presiones, tipo de reactor, y ausencia o presencia de catalizadores y todo ello se escogerá de acuerdo al uso que se le desea dar a la planta de gasificación. Por medio de la siguiente tabla se señala las composiciones características del gas de síntesis de acuerdo al agente gasificante.

Tabla 5. Composición del gas de síntesis en función del agente gasificante [21]

Agente gasificante	Composición del gas de síntesis (% v/v)				
	H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2
Aire	16	20	12	2	50
Oxígeno	32	48	15	2	3
Vapor de agua	50	20	22	6	2

II.3.4. Impacto ambiental debido a la tecnología de Gasificación

El impacto ambiental causado por esta tecnología de transformación del carbón y el coque de petróleo es limitada, donde la emisión de gases contaminantes como el SO_2 , NO_x y partículas es menor a otras tecnologías de conversión de combustibles fósiles, basados en la combustión directa de dicha materia prima. Además se puede indicar que emite menores cantidades de CO_2 , mercurio y metales pesados.

- ✓ *Contaminantes atmosféricos (SO_2 , NO_x y partículas):* las emisiones de SO_2 , NO_x contribuyen a la lluvia ácida, y en el proceso de gasificación son inferiores a las obtenidas por un proceso de combustión, y esto se logra debido a: 1) El azufre presente en el gas de síntesis como H_2S , es recuperado en más de un 99%, por medio del proceso de Claus a ácido sulfúrico y azufre elemental de gran valor comercial, 2) El NO_x no es un producto de las reacciones de gasificación debido a la atmósfera reductora, 3) y por último las partículas son extraídas por medio de filtros y o lavado con agua, siendo sus emisiones irrelevantes.
- ✓ *Gas de efecto invernadero, (CO_2):* Se puede disminuir las emisiones de CO_2 hasta en un 20%, lo cual implica reducción en la producción del gas de efecto invernadero. Además, por medio de la reacción de desplazamiento de agua (wáter gas shift), se incrementa la obtención de hidrógeno, y captura de CO_2 de forma directa, utilizando procesos comerciales y habituales en la industria de síntesis química.
- ✓ *Otros Contaminantes (Cloro, metales pesados):* Los compuestos de cloro se extraen del gas de síntesis mediante lavado con agua, obteniéndose como sales posteriormente en el tratamiento del agua residual. Por su parte los metales pesados se capturan en su totalidad en la escoria, sólido inerte vitrificado, no lixiviable utilizado en la industria de construcción (fabricación de cementos, tejas o ladrillos), producción de fibra de vidrio, fabricación de materiales cerámicos y rellenos para carreteras.

II.4. Antecedentes

La tecnología de gasificación descubierta en Alemania data de finales del siglo XIX, basados principalmente en la conversión del carbón para obtención como gas de ciudad para suplemento de energía eléctrica, y posteriormente para obtención de combustibles de alto octanaje y alto número de cetano que competía con aquellos obtenidos por medio de la vía directa, cuyas reacciones fueron descubiertas por Fischer y Trosch. Luego de la segunda guerra mundial y con la llegada del petróleo se restó importancia a este proceso y no fue hasta inicio de los años ochenta que recobró fuerza utilizándose como materia prima carbón, y actualmente coque de petróleo y posibilidades de uso en biomasa, residuos de vacío de las refinerías entre otros.

El carbón ha sido convertido por medio de este proceso a líquidos Fischer-Trosch por la industria Sasol ubicada en Sudáfrica, además del uso de coque metalúrgico obtenido por procesos de coquización del carbón y coque de petróleo. Otro uso de gran importancia comercial es el uso de este para obtención de energía eléctrica por medio de ciclo combinado cuyo proceso se conoce por sus siglas en inglés como IGCC, gasificación integrada a ciclo combinado, y cuyo país pionero, de mayor investigación y uso en esta área es Estados Unidos, utilizando carbón y coque de petróleo en menor proporción.

Para mejora de las condiciones, obtención de mayores conversiones y hasta puesta en operación de las primeras plantas de gasificación se han iniciado y mantenido estudios en el área de gasificación del material carbonoso por parte de países como Estados Unidos, Japón, China, India, Venezuela entre otros. A continuación se mencionaran algunas investigaciones previas que sirven como base y guía para la investigación a realizar.

Kouichi Miura y colaboradores (1986) [22], y Shang y su grupo de investigación (1984) [23], entre otros son algunos de los investigadores que consiguieron actividad catalítica de las sales de sodio, potasio como Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaNO_3 , K_2CO_3 y óxidos de

metales de transición, específicamente de níquel Ni_2O_3 y NiO en la gasificación de material carbonoso (carbón). Llegaron a esta conclusión debido a que observó un incremento en la velocidad de gasificación. Además identificaron que las sales de potasio tienen mayor actividad catalítica que las de sodio.

Revankar y colaboradores (1987) [19], estudiaron la reacción de gasificación con vapor de agua del coque de petróleo en ausencia y presencia de catalizadores con especial referencia en el efecto del tamaño de partículas, observando una mayor generación de productos gaseosos para partículas de menor tamaño asociado esto a un área de superficie mayor, lo cual puede observarse en la figura 10. Además obtuvieron una mayor producción de hidrógeno debido a la catálisis en la reacción de desplazamiento de agua dada por las sales metálicas (carbonato de potasio y nitrato de potasio) que se impregnaron en el coque. Utilizaron como modelos cinéticos “crackling model” y “Skinking core model”.

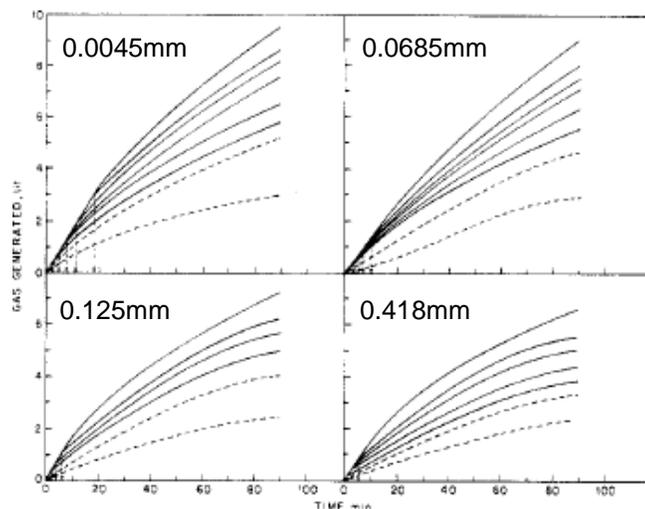


Figura 10. Cantidad de gas formado durante la reacción vs. Tiempo para diferentes tamaño de partículas

Xing Zhongsha y colaboradores (1990) [24], en el estudio de la gasificación catalítica observaron que la velocidad por unidad de tiempo disminuía a medida que se

incrementaba la conversión del carbón. Por medio de los estudios de reactividad y termogravimetría lograron atribuir esta disminución a la pérdida de la actividad catalítica de los metales presentes en el carbón. Ciertos investigadores como *Kyong Tae Kim (1989) [25]* y *Formella (1986) [26]*, por separado investigaron las posibles causas de esa disminución, tomando en cuenta una característica particular del carbón, la cual es su alto porcentaje en cenizas (sílice, cloruros entre otros). Kyong observó cambios en la relación K/C durante la gasificación y planteó la posibilidad de interacción de las cenizas con el potasio, formando complejos como KAlSiO_4 que es catalíticamente inactivo. En el caso particular de Formella [26] utilizó carbones con diferentes contenidos de materia volátil y diferentes concentraciones de potasio llegando a la conclusión final que los volátiles reducían la reactividad del potasio.

Tetsuya Haga y colaboradores (1991) [27], observaron actividad catalítica sobre las reacciones de gasificación de carbón tanto con vapor de agua, oxígeno, y dióxido de carbono es mayor para la suma de la actividad catalítica de dos o tres metales en forma de sus sales, entre ellas sales de sodio y calcio, sodio e hierro, calcio e hierro, y sodio, hierro y calcio, en comparación con su actividad individual, a lo cual ellos denominaron como efecto cooperativo, es importante mencionar que dicha catálisis no disminuyó la temperatura de reacción. A continuación se muestra en la tabla 6 la actividad catalítica individual de algunos metales, (vanadio y níquel de importancia para la presente investigación).

Tabla 6. Comparación de la actividad catalítica de algunos metales en forma de óxidos o nitratos frente a la reacción con vapor de agua en helio.

<i>Catalizador</i>	<i>R* (mg/g*min)</i>
Ninguno	2.3
Na	7.0
Mg	3.0

K	5.1
Ca	15.7
V	2.1
Fe	3.4
Ni	8.9
Mo	2.4

* Velocidad de reacción de gasificación con vapor de agua a una conversión de 0,2.

Silva y colaboradores (1998) [28], estudiaron la gasificación con vapor de agua a temperaturas bajas de 300 a 650 °C en una celda de difracción de rayos x (XRD) y microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) del carbón activado catalizado por dos óxidos de metal, trióxido de molibdeno y pentóxido de vanadio en una mezcla eutéctica. Por medio de las reacciones lograron observar que los metales en contacto con la superficie del carbón se reducían a óxidos con menor estado de oxidación, las especies identificadas fueron: MoO_2 y V_6O_{13} . El último óxido obtenido causa mayor extensión de propagación del catalizador en la superficie del carbón y su punto de fusión es menor que del pentóxido de vanadio (920 °C).

Las reacciones de reducción de los metales se representan de la siguiente manera:



Zou y colaboradores (2007) [29], basaron su estudio en la gasificación de coque de petróleo con dióxido de carbono como agente gasificante, donde inicialmente estudiaron la relación existente entre la estructura porosa del material carbonoso y la velocidad de reacción lográndose observar un incremento en la velocidad de gasificación con la porosidad de la estructura. Para el estudio de la cinética de reacción utilizaron cuatro modelos: modelo de contracción del centro (“Shrinking core model”), modelo integrado, modelo de poro de Random y modelo de distribución normal, siendo este último el único que describe la variación de la velocidad de gasificación con la

conversión de manera simétrica con un máximo de velocidad a una conversión específica. En la figura 11 se verifica que a mayor temperatura aumentará la velocidad de reacción certificando la ley de Argenius, con una cinética que sigue el modelo de distribución normal (picos de forma gauseana), siendo su máximo a una misma conversión.

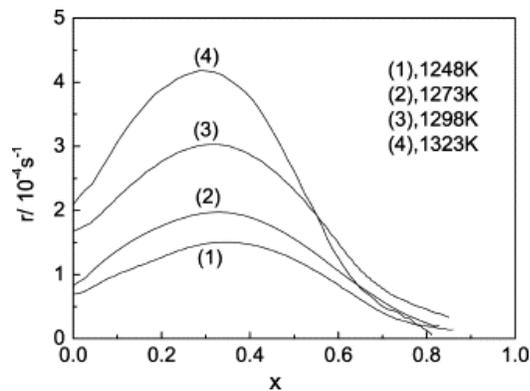


Figura 11. Variación de la gasificación con la conversión a diferentes temperaturas

Zou y colaboradores (2007) [30], en su siguiente investigación utilizaron el mismo agente gasificante (CO_2) y la misma materia prima (coque de petróleo), pero se enfocaron aún más en el efecto de los tratamientos mecanoquímicos, entre ellos procesos de molienda y trituración del material sólido tanto en vía seca como en húmeda con la finalidad de modificar la capa superficial, y la estructura cristalina. Las reacciones de gasificación se llevaron a cabo en ausencia o presencia de catalizadores, donde el níquel y potasio actúan como los catalizadores, provenientes estos del licor negro de la industria del papel. Los aspectos estudiados con respecto a la molienda fueron velocidad de reacción en función de la conversión del coque de petróleo, y tiempo de gasificación en función del tiempo de molienda, cuyos resultados se presentan en la figura 12.

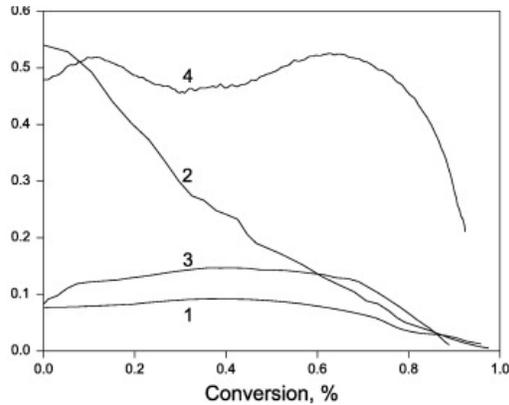


Figura 12. Reactividad del coque de petróleo hacia la gasificación activada por diferentes métodos de molienda, (1) Molienda seca en ausencia de catalizador. (2) Molienda seca en presencia de catalizador. (3) Molienda húmeda en ausencia de catalizador. (4) Molienda húmeda en presencia de catalizador.

Sharma y colaboradores (2007) [20], utilizaron muestras de carbón e “hipercoal”² para la gasificación en presencia de catalizadores (carbonato de potasio), estudiando su posible regeneración, donde luego de cuatro veces reciclado el catalizador no observaron una disminución significativa de la velocidad de reacción. Como resultado de la catálisis como era de esperar disminuyeron los tiempos de reacción, como se observa en la figura 13 y además se consiguió catalizar la reacción de desplazamiento de agua obteniéndose así mayores relaciones de H_2/CO con respecto a las reacciones en ausencia de catalizador, presentado en la figura 14. En comparación con el carbón fósil no se logró ningún tipo de catálisis apreciable debido a la posible interacción entre los materiales minerales contenidos en las cenizas del carbón y el carbón que implica una disminución de la actividad catalítica del carbonato de potasio. Con respecto a la presión parcial del vapor se observó que al disminuirla se hacía menor la velocidad de gasificación y a su vez la relación H_2/CO , lo cual implica que a mayores presiones de vapor está favorecida la reacción de desplazamiento de agua.

² Es el residuo sólido de la extracción del carbón en estudio. (Carbón de Australia) con 1-metlnaftaleno a 360°C. La principal diferencia con su precursor es el % en peso de cenizas. (carbón 8,5% y hypercoal 0.05%)

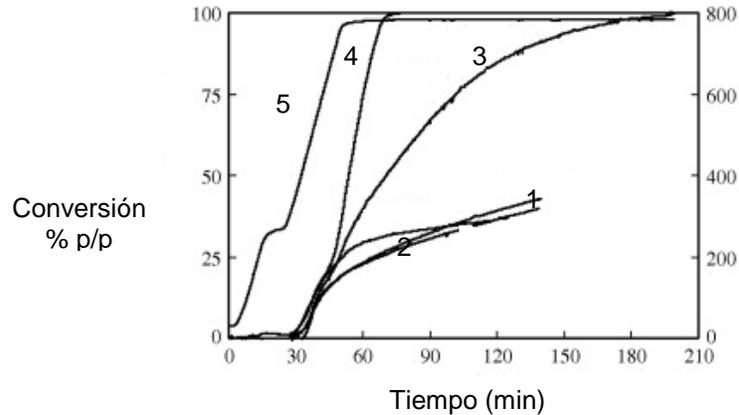


Figura 13. TGA muestras de carbón para la gasificación con vapor de agua a $T=775^{\circ}\text{C}$. (1) Carbón en ausencia de catalizador. (2) Hypercoal en ausencia de catalizador. (3) Carbón en presencia de catalizador. (4) Hypercoal en presencia de catalizador. (5) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

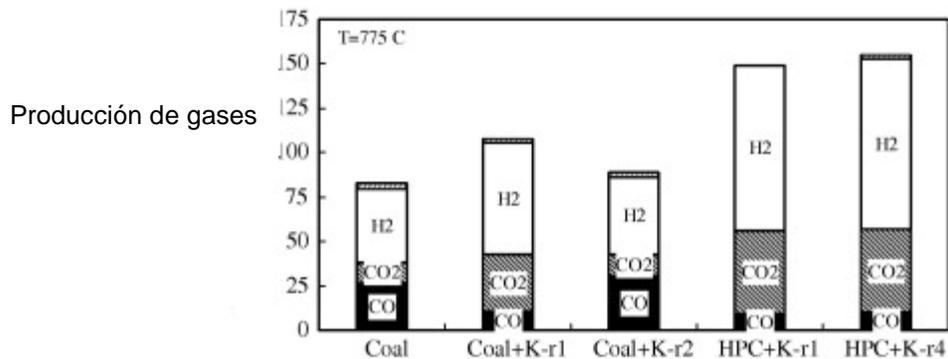


Figura 14. Composición de los gases producto de la gasificación de carbón

Djaouadi y colaboradores (2008) [31], sus estudios se basaron en dos de las principales reacciones llevadas a cabo con material carbonoso oxidación parcial y gasificación con vapor de agua, utilizando como material de estudio coque de petróleo de petrozuata. Las variables que se manipularon fueron los porcentajes de oxígeno (2, 5, 10, 15, 20 % p/p), el diámetro de las partículas (inferiores a $500\ \mu\text{m}$). Entre los resultados más resaltantes obtuvieron que al aumentar la alimentación de oxígeno aumentaba la conversión de carbón pero disminuía la relación CO/CO_2 , lo cual no es beneficioso ni comercialmente ni ambientalmente, se puede observar en la figura 15. Con respecto al tamaño de partículas no se observaron una influencia apreciable sobre

la conversión, ni la distribución de los productos de gasificación con vapor de agua y por otro lado se disminuyó la velocidad de gasificación. Para el modelaje cinético utilizaron el mecanismo extendido y el de intercambio de oxígeno los cuales se ajustaron al proceso de gasificación.

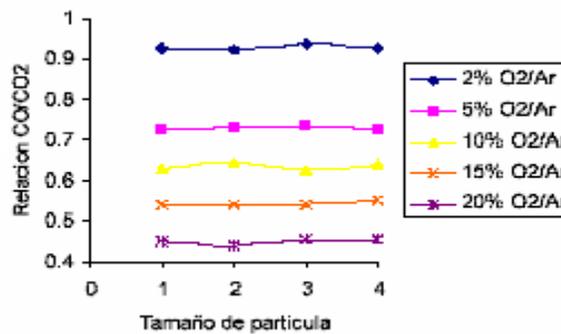


Figura 15. TGA de oxidación parcial de coque petrozuata a diferentes concentraciones de oxígeno

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

III.1 Objetivo General

Evaluar la posible actividad catalítica de los metales presentes originalmente en coque y flexicoque de petróleo en las reacciones de pirolisis, oxidación y reacción con dióxido de carbono y gasificación con vapor de agua.

III.2 Objetivos Específicos

1. Caracterización fisicoquímica de las muestras de coque y flexicoque seleccionadas para este estudio.
2. Adecuar los instrumentos y equipos disponibles (termobalanza, cuadrupolo de masas) para permitir el estudio de las reacciones pertinentes al proceso de gasificación de materiales carbonosos como coque de petróleo y flexicoque.
3. Evaluar la influencia de los metales presentes originalmente en los materiales carbonosos en las reacciones de pirolisis, oxidación, reacción con dióxido de carbono (reacción de Boudouard) y gasificación con vapor de agua, comparando las diferencias de pérdida de peso, temperatura a la cual el porcentaje de pérdida por minuto es mayor, porcentaje de pérdida de peso por minuto mayor en valor absoluto y las relaciones de H_2/CO y CO/CO_2 .
4. Estimar el efecto de la incorporación de metales (vanadio y níquel) para evaluar posibles diferencias en reactividad en cuanto a lo observado cuando los mismos están presentes originalmente en el flexicoque.

CAPÍTULO IV

MARCO EXPERIMENTAL

Los experimentos y análisis de la presente investigación se llevaron a cabo en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP, en su mayoría en los laboratorios de caracterización de catalizadores de la Gerencia Técnica de Refinación, laboratorio 6, planta baja, edificio Sur 2.

IV.1 Reactivos

IV.1.1. Muestras carbonosas

- ✓ Coques de petróleo de Petrozuata (P) y Amuay (A)
- ✓ Flexicoque V/Ni
- ✓ Flexicoque Ni
- ✓ Flexicoque base
- ✓ Grafito

IV.1.2. Óxidos Metálicos y sales

- ✓ Pentóxido de vanadio (V_2O_5), 99,9 %
- ✓ Óxido de níquel (NiO), 99,9 %
- ✓ Sulfato de níquel hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 99%

IV.1.3. Solventes

- ✓ Agua destilada (H_2O)
- ✓ Ácido Nítrico (HNO_3)
- ✓ Ácido Fluorhídrico (HF)

IV1.4. Gases

- ✓ Nitrógeno (N₂), 99.998 % de pureza
- ✓ Argón (Ar), % de pureza AP
- ✓ Oxígeno (O₂), % de pureza AP
- ✓ Aire sintético, 20% de O₂, % de pureza AP
- ✓ Dióxido de carbono (CO₂), % de pureza AP
- ✓ Monóxido de carbono (CO), % de pureza AP
- ✓ Metano (CH₄), % de pureza AP

Los gases se emplearon directamente de los cilindros sin ninguna purificación previa.

IV.2. Instrumentos

- ✓ Balanza analítica, modelo AJ180, marca Mettler
- ✓ Medidor de flujo digital, modelo 9301-1004, marca Hewlett packard hp
- ✓ Espectrómetro cuadrupolar de masas, modelo Omnistar Thermostar, marca Pfiffer Vacuum
- ✓ Termobalanza, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx, marca Netzsch
- ✓ Microreactor de Cuarzo
- ✓ Analizador de porosidad y área superficial (Surface area and porosity analyser) ASAP, modelo 2020, marca micromeritics
- ✓ Sistema de análisis de susuperficie, XPS de la casa Specs y el sistema de vacío de la casa Leybold-Heraeus
- ✓ Difactómetro DRX, modelo PW3710 a polvo, marca Philips
- ✓ Equipo de molienda "Centrifugal ball mell pulverisitte 6", marca sritsch.

IV.3. Introducción a las Técnicas a Emplear

IV.3.1. Técnicas de análisis de material carbonoso y de los productos tanto gaseosos como de los residuos

a) Espectrometría de Masa Cuadrupolar

El cuádrupolo de masa a utilizar es marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar Thermostar (ver figura 16), con el cual se obtienen las señales de los productos de los procesos de pirolisis, oxidación parcial, reacción de Boudouard y gasificación con vapor de agua. Entre los gases de mayor interés para analizar por medio del espectro (señal en intensidad en función de tiempo en minuto) son H₂ (2), CH₄ (15), CO (28), N₂ (28), O₂ (32), CO₂ (40), H₂S (34), SO₂ (44), SO₂ (64), entre paréntesis se colocó el número de patrones de fraccionamiento al que se rige en su mayoría la masa. Las señales del cuádruplo se colocaron en función de la temperatura al ser exportados al software de la termobalanza y tomar en cuanto que los gases tardan 1 min en pasar de dicho medio al cuádruplo de masas.

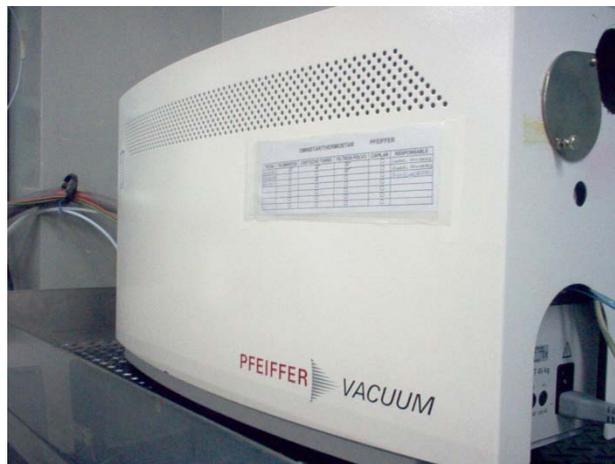


Figura 16. Cuádruplo de masa, marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar

b) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Es una técnica de superficie muy sensible y no destructiva, que proporciona información cualitativa y semi-cuantitativa sobre el estado químico de todos los elementos de la tabla periódica exceptuando hidrógeno y helio, además se puede obtener información más detallada de la química, organización y morfología de la superficie [32]. Entre sus aplicaciones específicas se pueden señalar:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores a 10%.
- Determinación semi-cuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10\%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de varios cientos de manómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.

Esta técnica se fundamenta en dos efectos: fotoeléctrico y fotoemisión [33]. En la técnica se irradia un haz monocromático de rayos X sobre la muestra a analizar, como puede observarse en la figura 17. Cuando los fotones se encuentran con el átomo puede ocurrir, que este interaccione con algún electrón de un orbital atómico, donde ocurre la transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo de esta manera la emisión del electrón de dicho átomo, representado por la figura 18, para liberar ese exceso de energía del átomo se emite un fotón de rayos X. El equipo mide la energía cinética del electrón y en el espectro de XPS se obtiene intensidad de la señal en función de las energías de enlace de los electrones, los cuales varía según el tipo de

átomo y de los átomos que estén unidos a él. La relación que existe entre la cinética del electrón y la energía de enlace es la siguiente:

$$E_B = -E_K + h\nu$$

$$E_B = -\frac{1}{2}mv^2 + h\nu$$

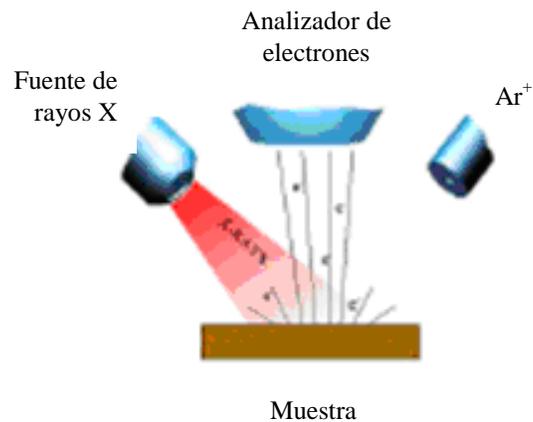


Figura 17. Superficie irradiada con una fuente fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones

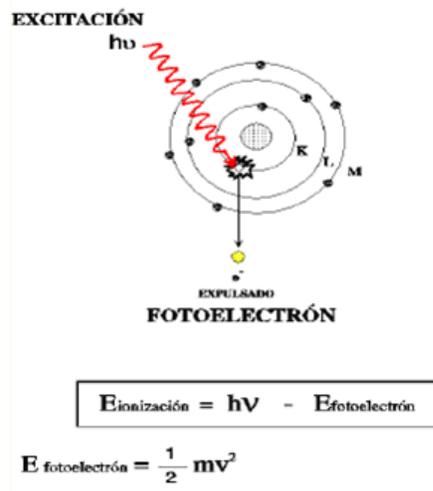


Figura 18. Efecto de fotoemisión

El equipo de XPS, mostrado en la figura 19 está compuesto principalmente por:

- Cámara de análisis con presión básica de 10^{-9} Torr, lo cual se obtiene por medio de bombas de ultra vacío de la casa Leybold-Heraeus.
- Radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV)
- Analizador de energía multi-detector, sistemas de imagen 2D en paralelo.
- Sistema de cañón de electrones para AES/SEM/SAM.
- Sistema de neutralización de carga.
- Portamuestras con manipulador de 4 ejes de alta precisión.

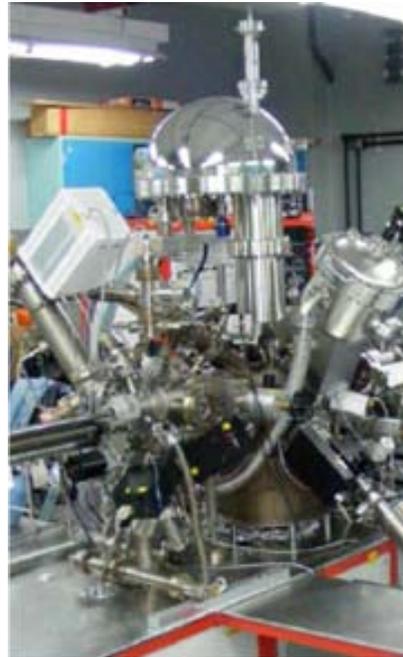


Figura 19. XPS, Lab 6 Pdvsa-Intevep

El XPS fue utilizado para estudiar la distribución de los metales en la superficie presentes en los flexicoques, tanto el inicial como los provenientes del tratamiento fisicoquímico, en una primera instancia para comparar sus diferencias en presencia u

ausencia de metales. También se estudiaron ciertos residuos de reacción para ser comparados con el material residual y poder diferenciar la intensidad de las señales.

c) Difracción de Rayos X

Los análisis por DRX fueron realizados mediante un difractómetro DRX Philips modelo PW3710 a polvo, empleando para todos los análisis un monocromador de grafito. El control de la detección y el registro de las medidas se realizaron mediante el programa APD de la casa Philips. Se empleó un detector de centelleo. El barrido continuo de los ángulos de difracción se realizó desde 5 hasta 60° (2theta). Para los análisis se empleó un ánodo de cobre, del cual se utilizó la línea de emisión $K\alpha_1$.

V.3.2. Sistemas de Reacción

a) Análisis Termogravimétrico

Para el caso específico de la presente investigación de pre-grado se utilizó una termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO Luxx con la cual se pueden realizar análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de manera simultánea. La unidad viene equipada con una bomba de vacío utilizada con el fin de eliminar el aire o el oxígeno del equipo y con una unidad de control de flujo de gases. Además de todo el sistema mencionado se utiliza un medidor de flujo digital marca Hewlett Packard hp, para fijar los flujos (mL/min) de los gases de reacción a la entrada de la termobalanza, y un rotámetro para mezclar los gases. El sistema se muestra en la figura 20.



Figura 20. Termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx

En dicho equipo se realizaron las reacciones de pirolisis, oxidación, reacción de Boudouard y gasificación con vapor de agua como la metodología utilizada se explicará en la siguiente sección.

IV.4. Metodología Experimental

Las muestras carbonosas estudiadas fueron provistas por la Gerencia Técnica de Crudos Pesados y Residuales de PDVSA Intevep. Se seleccionaron tanto los dos (2) coques de petróleo (P y A), típicos del circuito refinador de PDVSA, como el flexicoque estas muestras fueron analizadas en el presente trabajo sin tratamientos químicos adicionales. Para el caso del flexicoque, se escogió una muestra inicial proveniente de la refinería de Amuay y para el estudio sistemático del efecto de los metales presentes originalmente en el flexicoque sobre la reactividad de los flexicoques, se escogieron dos muestras de flexicoque que son obtenidas en la misma gerencia por tratamientos fisicoquímicos de la muestra inicial. Siendo las tres (3) muestras de flexicoque utilizadas las siguientes:

- 1) Flexicoque V/Ni: material original proveniente del proceso de flexicoquización de Amuay.

2) Flexicoque Ni: residuo sólido de la extracción con álcali del material original, donde se extrae cuantitativamente el *vanadio* en forma de vanadatos solubles.

3) Flexicoque base: residuo de la extracción consecutiva con ácido del “Flexicoque Ni”, donde se extrae cuantitativamente el *níquel* dejando una matriz carbonosa ausente de metales.

Todas las cinco (5) muestras fueron previamente tamizadas para conseguir muestras con tamaños de partícula ubicados en el intervalo entre 116-149 μm , con el fin de homologar el efecto de esta variable para todas las muestras.

IV.4.1. Análisis de las muestras iniciales y residuos

Las técnicas de ICP, difracción de rayos x, microscopía electrónica y análisis de porosidad fueron realizadas enteramente en los laboratorios de Pdvsa-Intevep, de acuerdo a las metodologías de trabajo respectivas.

IV.4.2. Análisis de los productos de reacción, Cuadrupolo de masas

El cuadrupolo de masas como fue mencionado se acopló al sistema de reacción (termobalanza) de manera de analizar los gases de reacción de forma cualitativa por medio su peso atómico (AMU) y de manera cuantitativa. Para poder obtener datos cuantitativos se debió calibrar el equipo utilizando los siguientes métodos explicados a continuación:

a) Calibración por descomposición de oxalato de calcio

Para la calibración se utilizó la descomposición del oxalato de calcio patrón. Los gases que se obtienen se identifican en las reacciones que conforman la descomposición del oxalato las cuales se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Reacciones que conforman la descomposición del oxalato de calcio (patrón)

<i>Etapa</i>	<i>Reacción</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% pérdida de masa</i>
1	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)}$	155	12,50
2	$\text{CaC}_2\text{O}_4_{(s)} \rightarrow \text{CaCO}_3_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$	488	19,30
3	$\text{CaCO}_3_{(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_2_{(g)}$	718	30,10

El proceso se lleva a cabo en el mismo sistema de reacción utilizado para el estudio de las etapas de gasificación (termobalanza), a las mismas condiciones de flujo (50 mL/min) y velocidad de calentamiento (15 °C/min) y el esquema de trabajo es el mismo que se mencionará para el uso de la termobalanza hasta una temperatura de 1000 °C y los pesos de patrón utilizados fueron 5, 10 y 15 mg.

Para la calibración se debe graficar los moles producidos de los gases en función del área debajo la curva de la señal del cuadrupolo correspondiente a cada uno de los gases de reacción, y la pendiente de la curva es el factor de calibración que se conoce como sensibilidad. Los moles de cada gas están en relación 1:1 con respecto a los moles de oxalato de calcio. El cálculo de los moles de los gases a partir del peso de muestra patrón se muestra en el apéndice A.

b) Calibración por inyección de pulsos de los gases en estudio

En este tipo de calibración se realizó la inyección de los gases puros a distintos volúmenes, donde en el cuadrupolo de masas se observa un pico simétrico, cuya área bajo la curva se calcula directamente y está relacionada con los moles inyectados de dicho gas. La curva de calibración se obtiene graficando los moles en función del área bajo la curva y al igual que para el método anterior la pendiente de dicha curva es la sensibilidad del cuadrupolo frente al gas inyectado. El procedimiento para calibración de

los cuadrupolo marca Pfeifer (Omnistar/Termostar) por medio de este método de inyección de pulsos es indicado a continuación:

- 1) Encender la trompa de calentamiento del cuadrupolo de masas (Temperatura sugerida: 100 – 120 °C).
- 2) Instalar dispositivo de calibración (conexión T con un setum), o emplear el setum dispuesto para tal fin en la entrada de los gases a la termobalanza.
- 3) Encender el filamento, y dejar estabilizar el sistema mientras se admite libremente aire a través del capilar. Se debe verificar que las señales de N₂ (28 AMU) y O₂ (32 AMU), indiquen que no hay aire en el sistema.
- 4) Hacer pasar una corriente de argón o del gas que se desee usar como portador, preferiblemente a 50 ml/min.
- 5) Esperar la estabilización de todas las señales del cuadrupolo.
- 6) Instalar en la bombona de cada uno de los gases que se desee calibrar el dispositivo para extracción con inyectora (setum), y emplear una inyectora de gases apropiada para el intervalo de 0,1-10 mL. Se sugiere calibrar con Aire, H₂, CO₂, CH₄ y CO.
- 7) Inyectar por duplicado los siguientes volúmenes: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mL del gas que está siendo calibrado.
- 8) Se debe corregir la inevitable entrada de pequeñas cantidades de aire conjuntamente con el gas que este siendo calibrado. Además la inyección debe ser continua y rápida para garantizar reproducibilidad.
- 9) Entre cada inyección se debe esperar hasta que se recupere completamente la intensidad de la línea base del gas portador, antes de inyectar el siguiente pulso.
- 10) Culminada todas las inyecciones para el gas correspondiente, se carga simultáneamente el módulo DISPSAV del software del cuadrupolo y se miden las áreas de todos los picos en el modo "curve based".

11) Se creó una hoja de Excel donde se cargan los datos y se realizan los cálculos automáticamente, la cual se muestra en el apéndice B. Las mediciones en intensidad (amperios, A) del cuadrupolo de masas se corrigen multiplicando por la sensibilidad específica para cada gas, calculada por el método de calibración descrito anteriormente.

12) La curva de calibración se realizó justo antes de estudiar la reacción correspondiente, es decir, cuando se iba a estudiar la oxidación se realizaba inicialmente la calibración en un medio de 10% de O₂/Ar, y al terminar del estudio de reactividad se continuaba con la siguiente calibración, correspondiente a la reacción a estudiar. Además se verificó el archivo de calibración cada mes, si este cambiaba se retomaba la calibración.

IV.4.3. Sistemas de Reacción

Las muestras fueron sometidas separadamente a las reacciones de pirolisis, oxidación, reacción con CO₂ y gasificación con vapor de agua, empleando como minireactor, una termobalanza acoplada a un cuadrupolo de masas según la siguiente metodología de trabajo:

1) Inicialmente se debe abrir el paso de los gases de alimentación. Para el caso de pirolisis se utilizó 100 % de argón; para la etapa de oxidación una mezcla de argón y oxígeno al 10%; para gasificación con vapor de agua se usó argón saturado a presión y temperatura ambiente con vapor de agua por medio del sistema mostrado en la figura 21 (4,5% v/v de H₂O, el cálculo del % de vapor de agua se indica en el apéndice C), para la reacción de Boudouard se utilizó una mezcla de argón y dióxido de carbono al 20%. Los flujos utilizados para todos los casos se mantuvieron en 50 mL/min verificados con el medidor digital de burbuja marca hp, mientras que las mezclas de los gases fueron preparadas directamente con el rotámetro de la termobalanza. Para realizar las mezclas Ar + O₂ y Ar + CO₂ se

empleaba una hoja de cálculo provista en el apéndice D, donde se calcula el flujo de cada gas para obtener la mezcla requerida.



Figura 21. Burbujeador para saturación de Ar con vapor de agua

2) Para emplear satisfactoriamente la termobalanza, se deben estabilizar cuidadosamente el portamuestra vacío en cada una de las diferentes atmósferas de las reacciones empleadas. Para ello, las señales de los gases son monitoreadas continuamente en el cuadrupolo de masas hasta asegurar la remoción total del aire y la estabilización del sistema en la atmósfera respectiva, lo cual usualmente toma 20 min. Para los casos específicos de pirolisis y la gasificación es necesario mantener la mínima cantidad de aire dentro del sistema, para evitar reacciones colaterales. En general, se esperaba hasta que la señal residual estuviera por debajo de 1 E-8 Amp ($<0,001 \%$ de O_2). En los casos no se lograba inmediatamente, se procedía a realizar un vacío a la termobalanza para ayudar al rápido desalojo del aire residual, por medio de una bomba mecánica.

3) Al estabilizarse completamente los gases con el portamuestra, se taraba el peso cero. Posteriormente, se pesa la muestra (aproximadamente 20 mg) en la balanza analítica y luego se introduce cuantitativamente la muestra en el portamuestra. Esta cantidad permite que la muestra quede convenientemente dispersa en el portamuestra, minimizando los efectos difuncionales.

4) Antes de comenzar las experiencias de reactividad con la termobalanza acoplada al cuadrupolo de masas se debió repetir el procedimiento descrito anteriormente para la estabilización de la atmósfera dentro del sistema. Los intervalos de temperatura empleados para el calentamiento de las muestras dependían del tipo de experiencia: 20-1000 °C para pirolisis, 20-1200 °C para oxidación y reacción de Boudouard, y 20-1300 °C para reacción con vapor de agua. La velocidad de calentamiento fue de 15 °C/min para todas las reacciones.

5) Al finalizar la reacción se dejaba enfriar el sistema, para luego retirar el residuo de la reacción para poder realizar un quemado al portamuestra entre 20-1000 °C a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min en presencia de aire. Fue necesario limpiar los portamuestras con ácido nítrico (HNO_3) y ácido fluorhídrico (HF), específicamente para las reacciones de oxidación, donde se obtuvo una mancha amarilla en los portamuestras como se observa en la figura 22.



Figura 22. Portamuestra luego de la reacción de oxidación parcial

6) Finalmente los datos del cuadrupolo de masa son exportados al software de la termobalanza, y donde se calibra por el tiempo que tardan los gases en llegar al cuadrupolo desde el TGA, aproximadamente 1 min. Además se puede calcular el área bajo la curva para cada una de las trazas, la cual está relacionada con los moles de los gases mediante un factor de sensibilidad que se calcula de la calibración. Toda la data en él se exporta a Excel y allí se realiza la manipulación y los cálculos pertinentes para obtención de los resultados.

7) Otra consideración que se tomó fue la realización de un blanco cada vez que se cambiaban los parámetros de flujo, rampa de calentamiento, peso del portamuestra y/o gases de reacción. Esto se realizó para ser restado el blanco al TGA de la muestra problema para así disminuir el efecto Buoyancy³.

IV.4.4. Mezclas Mecánicas

Para cumplir el último objetivo se realizaron mezclas mecánicas entre el flexicoque base y los óxidos metálicos, correspondientes a los óxidos presentes originalmente en el flexicoque de Amuay. Los óxidos metálicos se indican como pentóxido de vanadio, óxido de níquel y además se realizó una mezcla con una sal de níquel (sulfato de níquel hexahidratado).

Para la mezcla se utilizó un equipo de molienda que permitió realizar mezclas homogéneas entre los óxidos y/o sal con el material carbonoso. Para las mezcla se utilizo 500 mg de flexicoque y la cantidad necesaria de óxido para obtener mezclas de 8 % p/p de V, 1,5 % p/p de Ni tanto con óxido como con la sal.

La metodología utilizada se muestra a continuación:

- 1) Se pesa la cantidad necesaria de óxido de metal en papel de pesada.
- 2) Luego se agrega la cantidad necesaria para completar los 500 mg de la mezcla.
- 3) Se añade la mezcla en el ball del equipo de molienda y se colocan las pelotas de plástico.
- 4) Se monta el ball en el equipo de molienda y luego este se enciende en power.
- 5) Se coloca el tiempo de molienda y la velocidad.
- 6) Luego se desmonta y se toma la cantidad de 20 mg para hacer análisis termogavimetrico.

³ La flotabilidad del gas de transporte disminuye al comienzo de la rampa de calentamiento, donde el portamuestra en presencia de la muestra gana peso. Dicho efecto ocurre por diferencias de conductividad térmica, densidad y capacidad calorífica.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos

La técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de todas las muestras carbonosas evaluadas en el presente trabajo fue la espectroscopia de emisión óptica inductivamente acoplada al plasma (ICP-OES), aplicada en los laboratorios de la Gerencia Técnica de Laboratorios Generales de PDVSA Intevep. Los resultados respectivos se muestran en la tabla 8. Se realizaron análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), para determinar la distribución de los elementos metálicos en la superficie de los flexicoques. Adicionalmente, se llevaron a cabo evaluaciones mediante difracción de rayos x (DRX), para revisar la cristalinidad de los materiales, cuyos resultados se discuten más adelante. Para la evaluación de las propiedades texturales de las muestras seleccionadas se utilizó la adsorción de CO₂, y los resultados se muestran en la tabla 9.

V.1.1. Caracterización de los metales por ICP

A partir de ICP-OES se determinó, níquel, vanadio y sodio de forma cuantitativa en los materiales en estudio. Los resultados se presentan en la tabla 8 como ya fue indicado anteriormente.

La principal diferencia observada entre los coques retardados (P y A) y los flexicoques, es la cantidad de vanadio y níquel presente, siendo la concentración de estos metales mayor para los flexicoques que para los coques retardados. Químicamente, se presume que la totalidad de estos metales se encuentra como porfirinas de difícil extracción en los coques retardados y como óxidos metálicos en los flexicoques. Otra diferencia entre coque y flexicoque está en la concentración en azufre y en hidrógeno, siendo aproximadamente el doble en el caso de los coques retardados (P y A) con respecto a

la de los flexicoques. Cabe destacar que en el flexicoque Ni, la cantidad de este elemento disminuyó casi un 50% con respecto al valor inicial en el flexicoque V/Ni original, indicando que en el proceso de extracción utilizado por la gerencia de Crudos Pesados, además del V fue removida también una cantidad importante de Ni, presumiblemente como una especie soluble en fase acuosa diferente del NiO original, lo cual se estudiará y documentará más adelante.

Tabla 8. Composición elemental de las muestras carbonosas estudiadas

<i>% p/p</i>	<i>Coque P</i>	<i>Coque A</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque base</i>
<i>C</i>	87,35	88,10	77,64	ND*	ND*
<i>H</i>	2,79	3,82	1,55	ND*	ND*
<i>N</i>	2,81	2,28	1,17	ND*	ND*
<i>S</i>	4,41	4,38	2,2	ND*	ND*
<i>Ni</i>	0,041	0,029	1,07	0,5154	0,1089
<i>V</i>	0,221	0,282	8,11	0,6909	0,4067
<i>Na</i>	0,010	0,009	ND*	0,1042	0,989
<i>Total</i>	97,63	98,90	91,74	ND*	ND*
<i>O</i>	2,37	1,10	8,2	ND*	ND*
<i>V/Ni</i>	5,39	9,97	8,7	1,0	13,2

* Dato no disponible

V.1.2. Caracterización de la distribución de los metales en la superficie de los materiales carbonosos por XPS

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x, tal como se indicó en el capítulo IV, es una técnica semi-cuantitativa superficial, por medio de la cual se pueden caracterizar los elementos presentes específicamente en la superficie (~10 nm). Esta técnica se empleó en el presente estudio para comparar la distribución relativa de V y Ni en la superficie de las tres (3) muestras de flexicoque, en función a la información derivada del análisis elemental másico.

Las relaciones atómicas de los metales determinadas por XPS empleando las líneas de Ni 2p, V 2p y S 2p, se compararon con los valores másicos derivados del análisis de ICP. Se encontró que la superficie del flexicoque original está más enriquecida en V que en Ni, comparando los resultados de la relación atómica V/Ni por XPS (11,5) con los de ICP (8,7). Esta observación permitirá más adelante justificar las diferencias en reactividad encontradas en gasificación con vapor de agua y reacción con CO₂. Los resultados para XPS se muestran en el apéndice E.

V.1.3. Caracterización por difracción de rayos x

La difracción de rayos X se utilizó en principio para observar si los metales presentes en las muestras de flexicoque y coque retardado tenían algún ordenamiento cristalino que se pudiera aprovechar para completar la identificación de los compuestos presentes mediante esta técnica. Sin embargo, solamente se observó en todos los materiales carbonosos estudiados por DRX una señal única debida al carbón en un ángulo θ igual a 25 °, tal como se muestra en el difractograma para el flexicoque V/Ni de la figura 23.. Esta misma tendencia se presentó para los análisis de los residuos de la mayoría de las reacciones estudiadas, por lo cual se descartó el uso de DRX para fines de caracterización de las muestras carbonosas del presente estudio.

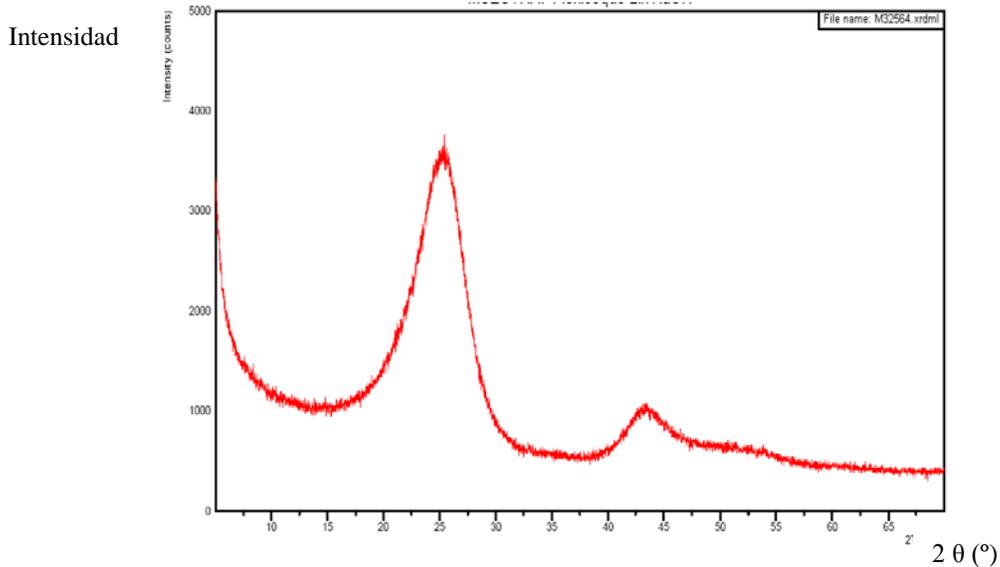


Figura 23. Patrón de difracción para el flexicoque inicial alto vanadio

Sin embargo, la DRX se empleó satisfactoriamente para explicar la situación de pérdida de Ni encontrada para el caso de las muestras de flexicoque lixiviadas, tal como se mostrará más adelante.

V.1.4. Análisis textural de los materiales carbonosos

En la tabla 9 se muestran las tendencias con respecto al área superficial de microporo de los materiales estudiados. Los coques retardados P y A muestran características muy parecidas con respecto a los valores de área y volumen de poro, que son en general menores a los encontrados para los flexicoques. Para el caso del grafito, sus valores son bajos con respecto a todas las muestras evaluadas. Por otra parte, se observa como para el flexicoque en general las áreas superficiales aumentan sensiblemente en la medida en que son eliminados los óxidos metálicos, debido a la creación de volumen de poro al disolver los óxidos metálicos durante la lixiviación.

Tabla 9. Análisis textural de los materiales carbonosos

	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque base</i>	<i>Coque P</i>	<i>Coque A</i>	<i>Grafito</i>
<i>Área Superficial de microporo (m²/g)</i>	188	295	331	109	104	39
<i>Volumen de microporo (cm³/g)</i>	0,0959	0,1577	0,1886	0,0451	0,0438	0,0266

V.2. Calibración del cuádruplo de masas, marca Pfiffer Vacuum, modelo Omnistar

La espectrometría de masas cuadrupolar fue utilizada para seguir los productos de reacción (hidrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono) y el consumo de los reactivos gaseosos como el oxígeno, el vapor de agua, y el dióxido de carbono, específicos para cada una de las reacciones estudiadas. Para su adecuada interpretación cuantitativa, dicho equipo fue calibrado tanto por descomposición del oxalato de calcio hidratado, sustancia patrón, como mediante la inyección de pulsos de gases, métodos por medio de los cuales se obtienen las sensibilidades correspondientes para cada gas o vapor en estudio en su respectiva atmósfera. Se señala que los resultados obtenidos por calibración por inyección de pulsos de los gases fueron aquellos utilizados para la obtención de resultados cuantitativos de las reacciones utilizadas. A continuación se muestran los resultados de ambas calibraciones y se muestra a su vez el porqué se escogió el segundo método.

V.2.1.1 Calibración por descomposición de oxalato de calcio

En la figura 24 se observa las tres caídas de peso debido a la descomposición del oxalato de calcio para las tres (3) masas de patrón utilizadas, estas caídas de peso

corresponden a las tres reacciones que conforman la descomposición del material patrón mostradas en la tabla 7.

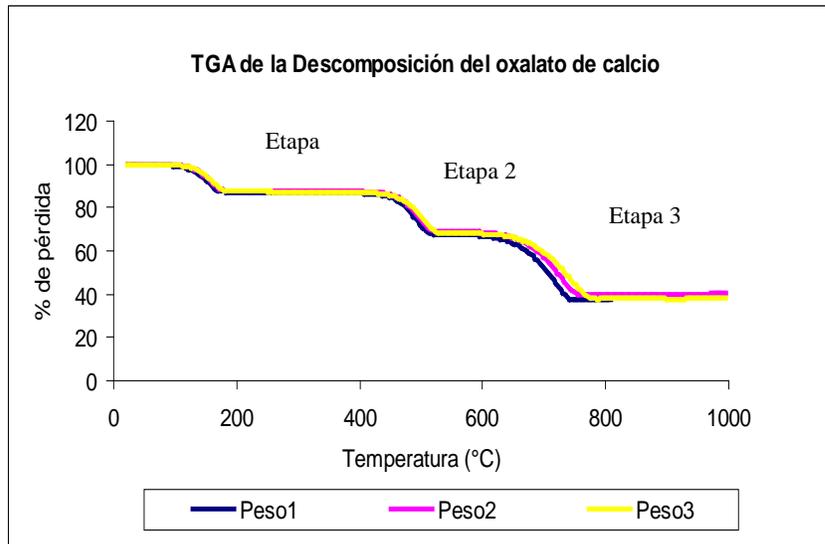


Figura 24. TGA de la descomposición del oxalato de calcio

El monitoreo continuo de los gases de producción en el tiempo de reacción se realizó por medio del cuádruplo de masas, lo cual se observa en la figura 25 para un patrón de 14,810 mg. Las áreas bajo las curvas se obtuvieron por medio del software de la termobalanza y se relacionan con los moles producidos de los gases, para obtener así las sensibilidades mostradas en la tabla 10.

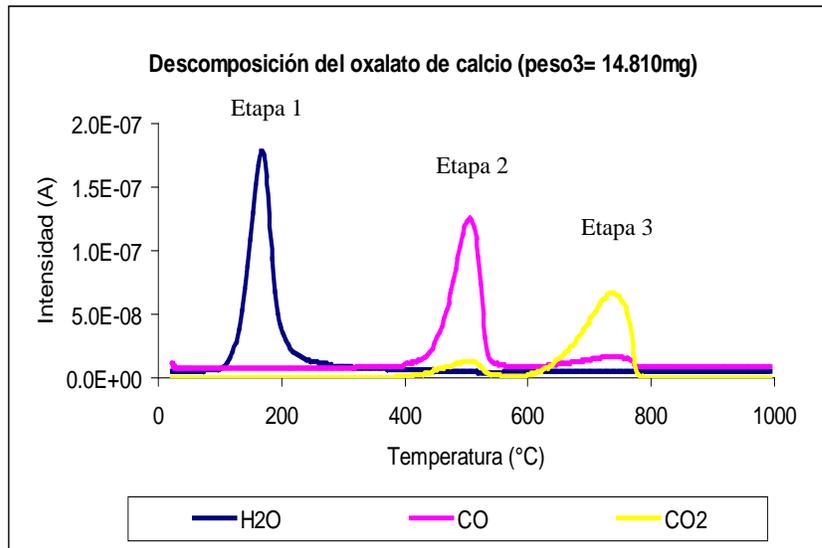


Figura 25. Señales del cuádruplo de masas en función de la temperatura para la reacción estudiada

En la figura 25 se observa que para el caso de las dos últimas reacciones, se obtuvo una mezcla de CO y CO₂, lo cual en la práctica dificultó grandemente la calibración por este método, y por ende se obtuvieron valores de coeficiente de regresión lineal (r^2) para las curvas de calibración muy alejados de 1, como se muestra en la figura 26 y en la tabla 10.

Tabla 10. Calibración por descomposición del oxalato de calcio

Gas	Pendiente (sensibilidad)	r^2
H ₂ O	3.405	0.9921
CO	4.195	0.8762
CO ₂	4.299	0.9942

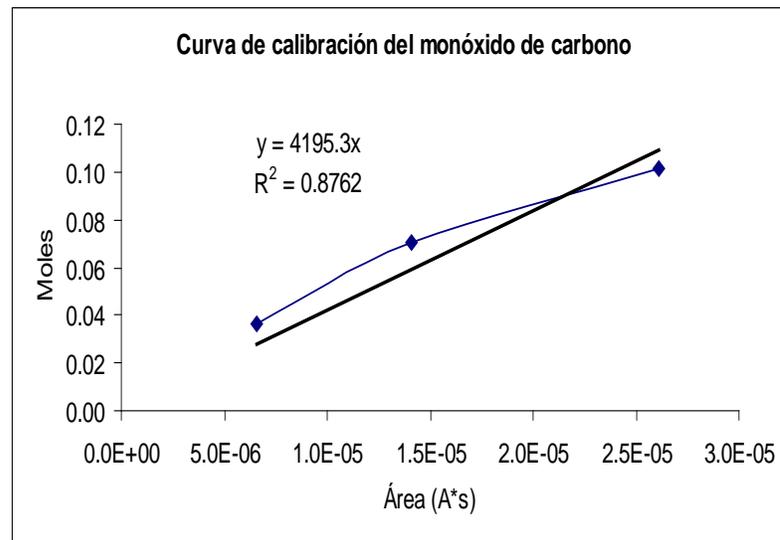


Figura 26. Curvas de calibración del CO, por medio de la descomposición de oxalato de calcio

Por la baja linealidad de las curvas de calibración se decidió no utilizar este método para la calibración. Además, la descomposición del oxalato de calcio no incluye todos los productos esperados para las reacciones a las cuales fueron sometidos los distintos tipos de material carbonoso, a saber, H₂, CH₄ y O₂.

V.2.1.2 Calibración por inyección de pulsos de los gases en estudio

Por medio de este método se pudo calibrar satisfactoriamente el cuádruplo de masas para todos los gases de reacción como: hidrógeno, metano, monóxido de carbono, oxígeno, y dióxido de carbono, el único que no pudo ser calibrado fue el vapor de agua, por su dificultad para ser inyectado. A su vez, las inyecciones de los gases puros se llevaron a cabo en todas las atmósferas de interés, a saber: argón 100% para el estudio de las reacciones de pirolisis, oxígeno (10%) en argón para las reacciones de oxidación, dióxido de carbono (20%) en argón para la reacción de Boudouard y argón saturado con vapor de agua (4.5%) para las reacciones de gasificación con vapor de agua, obteniéndose para cada gas y cada atmósfera un archivo de calibración diferente.

En la figura 27 se muestra un ejemplo de los pulsos de calibración para el hidrógeno en una atmósfera de argón 100%.

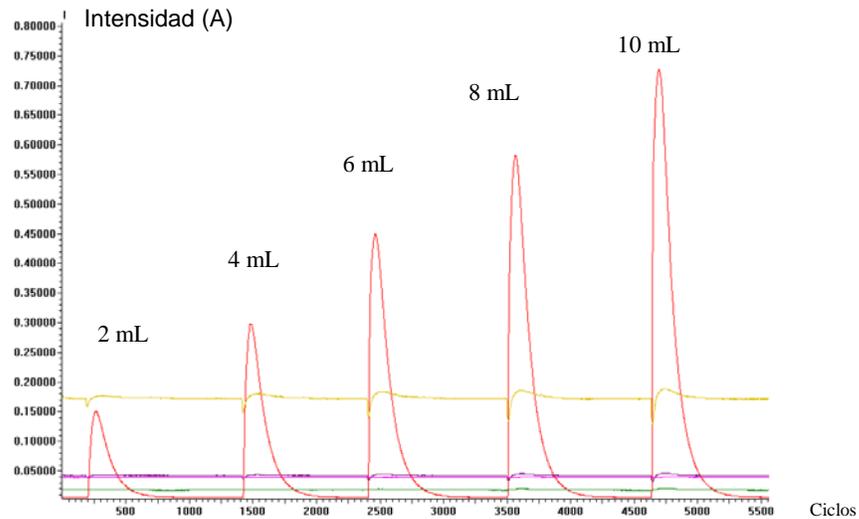


Figura 27. Pulsos de H_2 inyectados en un flujo de argón (50 mL/min) para la calibración del cuádruplo de masas

Un ejemplo de los resultados de las curvas de calibración se puede observar por medio de la figura 28, donde se muestra la alta linealidad de las curvas en todo el rango de trabajo (1-10 mL), cortando además en el punto cero.

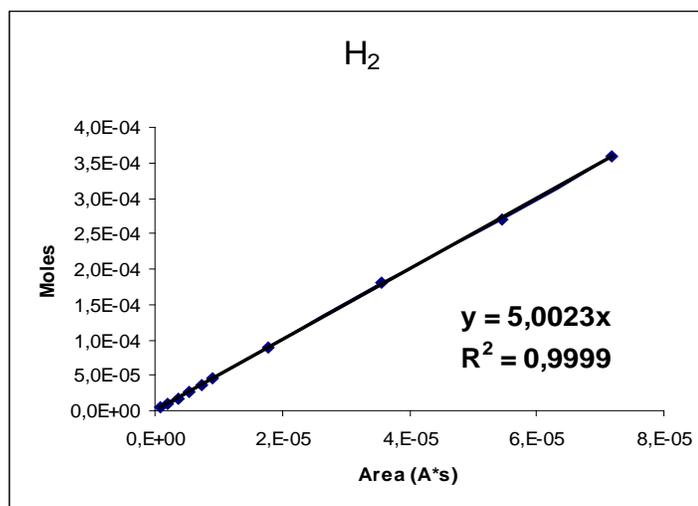


Figura 28. Curva de calibración del H_2 en Ar (50 mL/min)

La linealidad para las curvas de calibración de los demás gases en estudio se mantuvo igualmente alta independientemente del gas de arrastre empleado, tal como se muestra en el apéndice F, donde se muestran los archivos de calibración del resto de los medios de reacción. En la tabla 11 se muestran los resultados para los demás gases para el mismo ejemplo de argón como medio, de manera de certificar lo escrito. Los resultados de calibración son confiables siempre y cuando se trabaje en las mismas condiciones de flujo y tipo de gas de transporte, tal como se comprobó mediante calibraciones periódicas.

Tabla 11. Resumen de la calibración del cuádruplo de masas en Ar, 50 mL.

<i>Gas</i>	<i>AMU*</i>	<i>Pendiente**</i>	<i>r²</i>
<i>H₂</i>	2	5,002	0.9999
<i>CH₄</i>	15	2,612	0.9998
<i>N₂</i>	28	1,821	0.9998
<i>O₂</i>	32	2,099	0.9997
<i>CO₂</i>	44	1,818	0.9998
<i>CO</i>	28	1,607	0.9981

*Masa seleccionada para seguimiento por espectrometría de masas cuadrupolar

**Pendiente de la recta que ajusta la curva de calibración de área vs moles, y se utiliza como la sensibilidad del cuádrupolo de masas para cada gas

V.3. Reactividad de los materiales carbonosos

Previamente a esta sección, hemos discutido la composición elemental de las muestras carbonosas seleccionadas para este estudio y comparado la información másica de la composición metálica con la información superficial obtenida por XPS. Durante la

revisión de los resultados analíticos, se detectó la disminución en el flexicoque de la cantidad de Ni como consecuencia del tratamiento químico de extracción al momento de eliminar el vanadio. Adicionalmente, se verificaron las tendencias en el área superficial entre coque y flexicoque, y comprobado el efecto de la extracción de los metales en el aumento del área superficial del flexicoque. Por otra parte, DRX no permitió observar diferencias entre las muestras carbonosas originales antes ni después de las reacciones. Finalmente, se escogió el método de calibración por pulsos sobre el método de descomposición de oxalato de calcio, debido a ventajas en la linealidad. Seguidamente, se discutirán los resultados de reactividad de las muestras carbonosas separadamente en cada una de las reacciones de oxidación, pirolisis, reacción de Bouduard y reacción con vapor de agua. Estas reacciones se estudiaron de manera sistemática para tratar de verificar la posible actividad catalítica por parte de los metales presentes de manera indígena en los materiales carbonosos en la reacción específica de gasificación con vapor de agua.

Todas las reacciones fueron estudiadas en la termobalanza acoplada al cuádruplo de masas y se utilizaron de manera puntual las técnicas de XPS y DRX para completar la caracterización de algunos de los residuos después de las reacciones respectivas.

V.3.1. Reacción de Pirolisis (Ar 100%)

En la reacción de pirolisis se observó que los principales gases producidos fueron CH_4 , H_2 , CO y CO_2 . La cantidad en que se producen estos gases dependió del material en estudio, como puede observarse en la figura 29, donde en el caso particular del coque P se obtienen mayores cantidades de CH_4 e H_2 en comparación con el flexicoque base.

Los resultados obtenidos con el cuádruplo de masas complementan los datos recabados por medio de la termobalanza, justificando las pérdidas de peso en función a los gases identificados. La pérdida total de masa a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para el coque P fue de 12,88 %, y para el caso del flexicoque fue solamente de 5 %. Este porcentaje de

pérdida de casi el doble para el coque P (TGA) acompañado por una alta producción de CH_4 e H_2 (QMS) se debe a que este material contiene grupos alquílicos unidos a una estructura poliaromática. La razón fundamental por la cual el flexicoque produce menos gases en el modo pirolítico es debido a una mayor condensación de su estructura, ocasionada porque el proceso de flexicoquización es más intenso químicamente que el de coquización, dado que el residuo de vacío de alimentación es introducido primero a un proceso de descomposición térmica a más de $460\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de un proceso de gasificación parcial en presencia de vapor de agua y aire. En estas condiciones se eliminan en el flexicoque en su gran mayoría los grupos funcionales fácilmente pirolizables que darían origen a la emisión de CH_4 , H_2 e incluso otros hidrocarburos livianos.

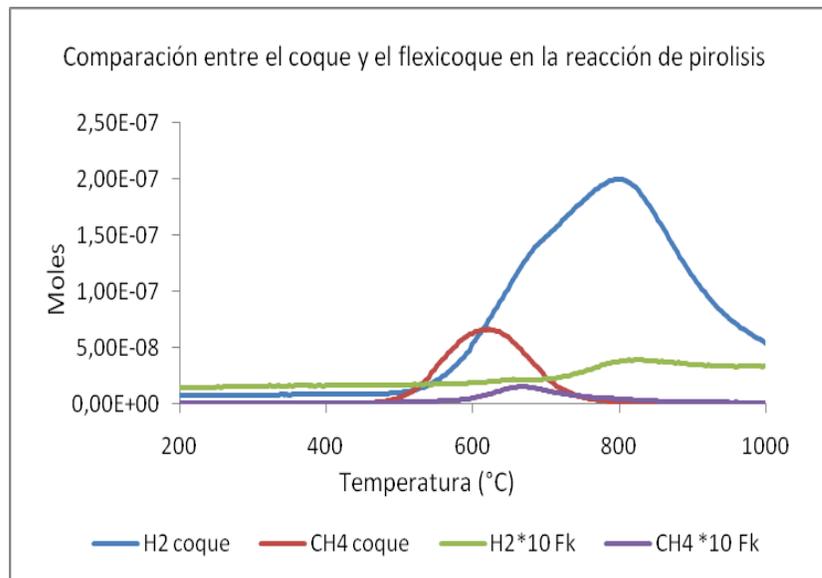


Figura 29. Comparación del comportamiento frente a la pirolisis entre el coque retardado y el flexicoque, en base a la producción de hidrógeno y metano.

El coque utilizado fue el coque petrozuata y el flexicoque base

Se propone en el presente trabajo que la generación de CH_4 proviene principalmente de reacciones de radicales libres de las cadenas alquílicas, proceso que según nuestras

condiciones de trabajo ocurre alrededor de 614 °C. Por otra parte, la producción de H₂ a una temperatura mucho mayor de 810 °C se asigna en este estudio a las reacciones de saturación de los radicales libres generados con radicales y moléculas de hidrógeno lo cual es planteada por Patete [9], como se plantea en la figura 30. A través de esta suposición, y con la corrección analítica de los resultados del cuadrupolo, se pudo establecer una relación empírica H₂ aromático/H₂ alquílico para así replantear algunas posibles estructuras de coque retardado (figura 32 y 33) desde la base de los modelos de moléculas de coque P y A planteados por Machín [8,9], mediante el uso de la química computacional (figura 31).

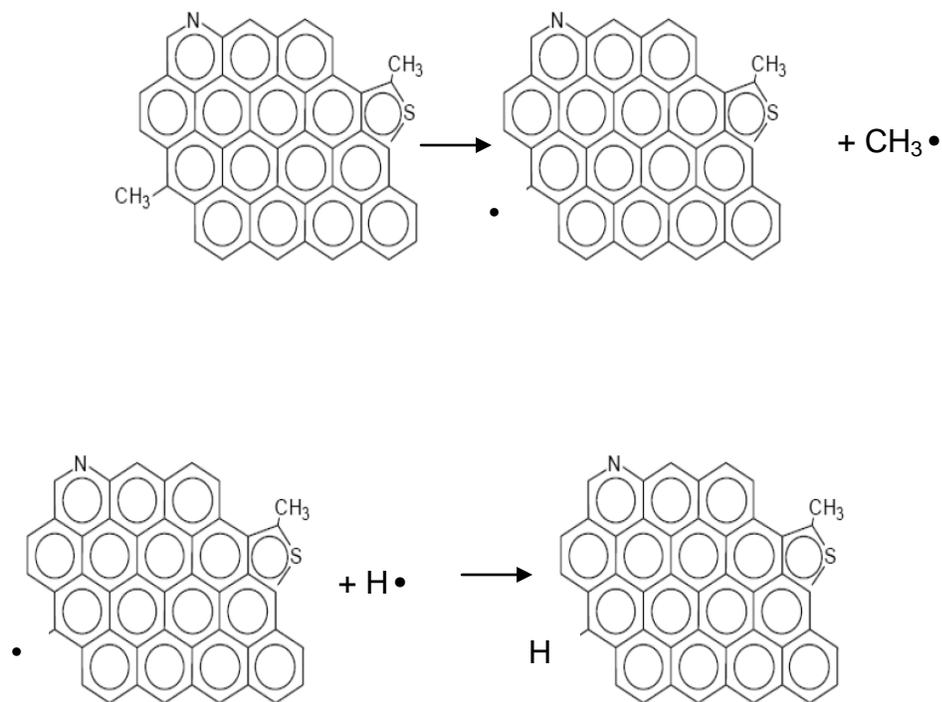


Figura 30. Mecanismos de reacción de radicales libres para obtención de H₂ y CH₄

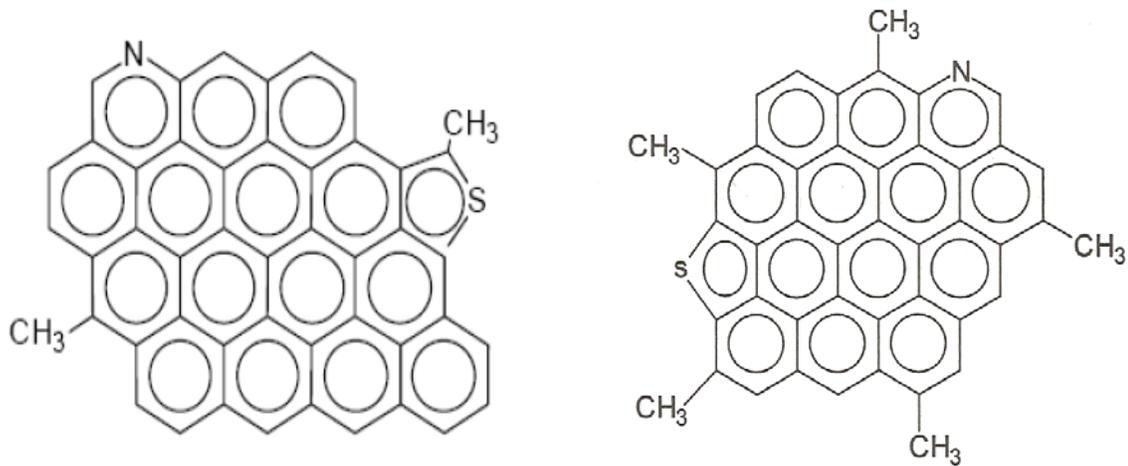


Figura 31. Modelos de moléculas de coque retardado realizados por Iván Machín [8,9] (PDVSA-Intevep). Izquierda: Coque P, Derecha: coque A.

La pirolisis permitió constatar que existen pocas diferencias estructurales entre los dos coques de Venezuela con los cuales se trabajó, ya que: las temperaturas de pirolisis son las mismas (614 °C para el metano y 810 °C para el hidrógeno), y los porcentajes de pérdida son muy parecidos (A= 12,54 % y P= 12,88 %). Sin embargo, algunas someras variaciones con respecto al porcentajes de gases y relaciones entre H₂ alquílico y aromático, pudieron ser utilizados para diferenciar ligeramente su formula molecular.

Las estructuras presentadas en la figura 31 obtenidas por Machín [8,9], tienen una relación entre el H₂ aromático/H₂ alquílico de 2,16 para coque P y de 0,53 para coque A, lo cual implica que la producción de metano tendría que ser mayor para el coque A experimentalmente frente al coque P, en una relación del triple. Ello no se obtuvo por medio de los resultados cuantitativos del cuádruplo de masas, por lo contrario las relaciones obtenidas experimentalmente implican ciertos ajustes en las estructuras como se propone en las figuras 32 y 33, frente a los modelos teóricos observados en la figura 36. Para el coque petrozuata la aproximación de la relación experimental permite ajustar la estructura teórica promedio en una cadena alquílica más larga, y para el

coque amuay la diferencia implica reducir la gran cantidad de cadenas alquílicas a una sola (comparación entre figura 32 y 33), siendo la relación en ambos casos mayor que 1, identificando mayor cantidad de hidrógeno aromático en comparación con el hidrógeno alquílico.

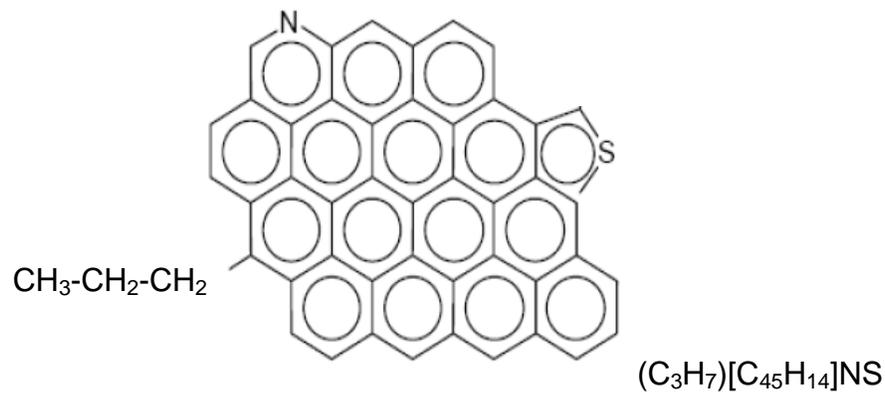


Figura 32. Ajuste de modelo de molécula de coque P, en base a los resultados de pirolisis del material. (Relación H_2 aromático/ H_2 alquílico= 1.56)

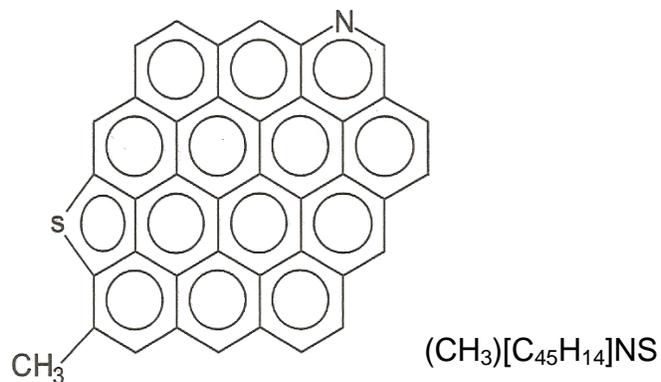


Figura 33. Ajuste de modelo de molécula de coque A, en base a los resultados experimentales de pirolisis del material. (Relación H_2 aromático/ H_2 alquílico= 4.0)

Ya que las comparaciones de los coques indicaron que tienen estructuras muy parecidas, así como similar composición elemental y características de porosidad, se decidió tomar como muestra representativa para los estudios de las demás reacciones solamente uno de los dos coques, específicamente el coque P. Además que los resultados de reactividad fueron muy parecidos entre los dos coques.

Tal como se mencionó anteriormente, la producción de CH_4 e H_2 fue marginal para las muestras de flexicoque. Sin embargo, para el flexicoque se observó la generación de CO en condiciones pirolíticas. A continuación se mostrarán las proyecciones posibles de la interpretación de los resultados con respecto a la producción de CO en atmósfera inerte (Ar), para las tres muestras de flexicoque bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para la pirolisis del coque retardado.

En la figura 34 se observan las derivadas de las curvas de TGA para la pirolisis de las tres muestras de flexicoque. La derivación de las curvas de TGA se acostumbra como una medida práctica para ubicar fácilmente las temperaturas a las cuales la pérdida de peso por minuto es mayor. En la figura 34 es claro que a una temperatura de $920\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene un proceso donde se hay una pérdida de 1 % por min, como valor máximo de pérdida para la muestra deflexicoque V/Ni, no observable para las otras dos (2) muestras de flexicoque. Por otra parte, en el TGA del apéndice G se muestra que la pérdida de peso en esta etapa pronunciada es de 8,60 % en contraste con las mínimas pérdidas de peso de las otras dos (2) muestras de flexicoque.

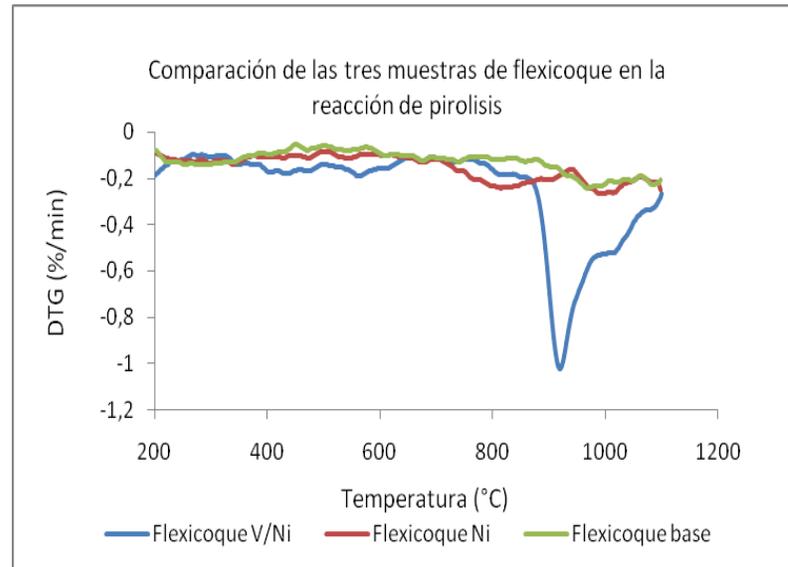


Figura 34. Análisis termogravimétrico de la pirólisis de flexicoque alto vanadio y coque petrozuata

En la figura 35 se expone el monitoreo simultáneo por cuadrupolo de masas de la producción de CO para la pirólisis de las tres (3) muestras de flexicoque de la experiencia de TGA correspondiente a la figura 34, dónde queda claramente establecido que la pérdida de peso a 920 °C está relacionada exclusivamente con la generación de CO. También se puede señalar en la figura 35 la producción adicional de trazas de CO aproximadamente en 855 °C tanto para el flexicoque V/Ni como para el flexicoque Ni, y adicionalmente a 1020 °C para todas las tres (3) muestras de flexicoque. Cabe destacar nuevamente que a 920 °C se produce CO exclusivamente en la pirólisis de flexicoque V/Ni.

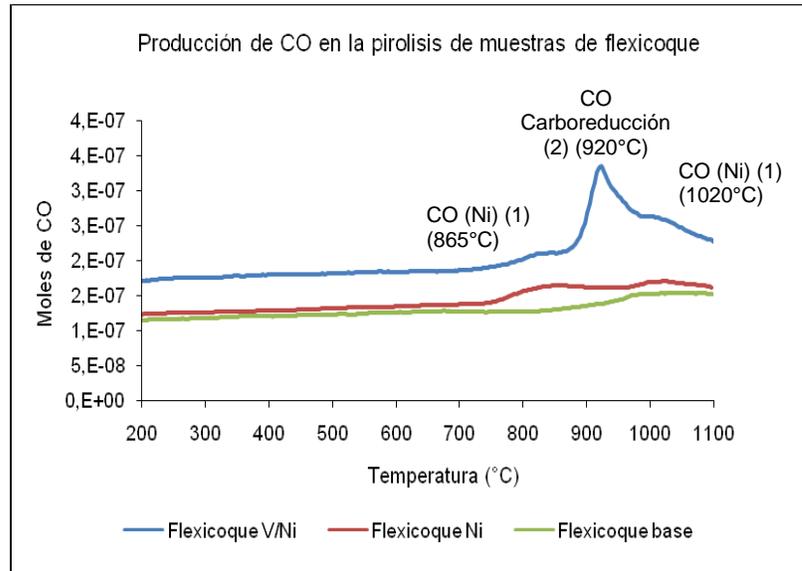


Figura 35. Comparación del comportamiento del CO en la pirólisis de muestras de flexicoque

La aparición de CO se atribuyó inicialmente en el presente estudio a la carboreducción estequiométrica de los óxidos metálicos de V y Ni. Sin embargo, una cuidadosa evaluación de las curvas mostradas en las figuras 34 y 35 muestra una muy baja generación de CO tanto para la muestra que solo contiene Ni (flexicoque Ni) como para la que no posee ninguno de los dos metales (flexicoque base), como se señaló anteriormente. Por tanto, atribuimos todo el CO observado durante la pirólisis de la muestra de flexicoque V/Ni a 920 °C exclusivamente a la carboreducción del pentóxido de vanadio presente mayoritariamente en esta muestra. La reacción propuesta en la literatura para la carboreducción de V_2O_5 es la siguiente [28]:



Cabe destacar que esta reacción está reportada a la misma temperatura encontrada en el presente trabajo (920 °C).

En la tabla 12 se resumen los porcentajes de pérdida de peso discutidos anteriormente divididos en los distintos procesos que ocurren en la pirolisis de las muestras estudiadas, también se muestran las temperaturas para los máximos de producción de CH₄, H₂ y CO y los porcentajes en peso para cada uno, los cálculos se presentan en el apéndice H.

Tabla 12. Resumen de la pirolisis de las muestras carbonosas

<i>Resultados</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque Base</i>	<i>Coque P</i>
<i>% pérdida de peso por pirolisis</i>	5,81 ± 0,01	6,99 ± 0,01	4,76 ± 0,01	12,88 ± 0,01
<i>% pérdida de peso por posible carboreducción</i>	8,59 ± 0,01	2,94 ± 0,01	2,41 ± 0,01	-----
<i>T* (°C) de producción CH₄ (Pirolisis)</i>	659 ± 1	661 ± 1	655 ± 1	621 ± 1
<i>T* (°C) de producción H₂ (Pirolisis)</i>	805 ± 1	830* ± 1	817 ± 1	810 ± 1
<i>T* (°C) de producción de CO por carboreducción</i>	920 ± 1	1020 ± 1	1020 ± 1	-----
<i>% de Metano (%p/p)</i>	0,14	0,06	0,05	5,36
<i>% H₂ alquílico (%p/p)</i>	0,04	0,01	0,01	1,34
<i>% de H₂ aromático (%p/p)</i>	0,23	0,22	0,08	1,98
<i>% CO por carboreducción (%p/p)</i>	3,3	2,23	1,53	-----

* Temperatura (°C) a la cual la producción en intensidad y por tanto en moles es máxima, para el gas en estudio, ya sea CH₄, H₂ o CO.

Otra muestra carbonosa que se estudió y para la cual se obtuvo un resultado muy particular fue el grafito, materia carbonosa estudiada como material de referencia, para la cual no se observó pérdida de peso ni producción de gases al ser sometida a pirolisis en el medio inerte (argón) hasta una temperatura de 1000 °C. Esta ausencia de reactividad es causada por la estructura estable y ausente de especies fácilmente pirolizables como lo son las cadenas alquílicas y núcleos aromáticos presentes en el coque. En la figura 36 se muestra una posible estructura del grafito reportada en la bibliografía [34].

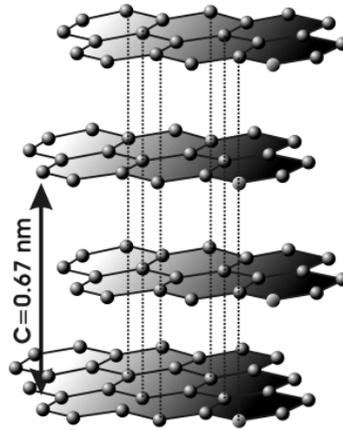


Figura 36. Estructura del grafito

V.3.2. Reacción de Oxidación (10 % O_2/Ar)

Como era de esperar, los productos principales de la reacción de oxidación fueron dióxido y monóxido de carbono, así como cantidades traza de dióxido de azufre. La producción de estos gases monitoreada con el cuadrupolo de masas, en un experimento típico se observa en la figura 37 para la muestra de coque P. En líneas generales, tanto el consumo de oxígeno concertado con la emisión de los productos de combustión para el coque P se inicia alrededor de 300 °C, y culmina en 700 °C, esto se observa igualmente para las tres (3) muestras de flexicoque, con ciertas diferencias que se mostrarán más adelante.

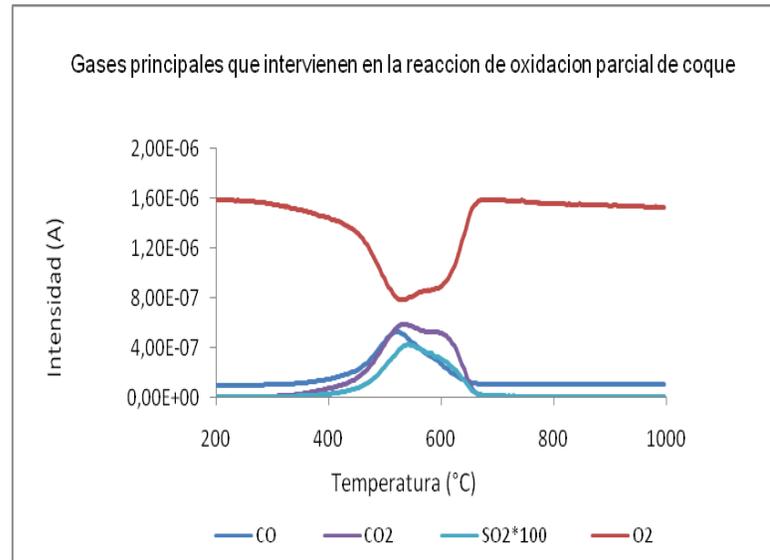


Figura 37. Análisis por cuadrupolo de masas de la reacción de oxidación de los coque. Coque P utilizado como ejemplo

Para los cinco materiales carbonosos estudiados se obtuvieron en los TGA porcentajes de pérdida de peso entre 80-95 %, con una elevada producción de CO₂ en comparación con CO, indicando una combustión cuantitativa del carbón bajo las condiciones experimentales empleadas, tal como se muestra en la tabla 13 dónde se presentan las pérdidas de peso normalizadas con respecto al contenido de carbón en las diferentes muestras carbonosas.

En la tabla 13, se observa que al comparar la oxidación de coque P con respecto al flexicoque base, no hay diferencias significativas en cuanto al porcentaje de pérdida de peso, temperatura máxima de reacción y el porcentaje de pérdida de peso por minuto, lo cual implica que no hay una catálisis por parte de los metales en forma de porfirinas presentes en el coque P. Sin embargo, se tiene una divergencia con respecto a la producción de los gases de oxidación, donde la relación porcentual entre los gases CO y CO₂, es mayor que uno (3,36) para el coque P con respecto al del flexicoque, para el cual la relación es menor que 1 (0,41). Este resultado implica que la presencia de los

metales porfirínicos favorece a la combustión parcial, para dar así mayor producción de CO (78%) en comparación con el CO₂ (23%) obtenido, en el coque P.

Tabla 13. Resumen de los resultados para la oxidación de las muestras carbonosas

<i>Resultados</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque Base</i>	<i>Coque P</i>
<i>% pérdida de peso</i>	82	95	97	99
<i>T* (°C) de producción de gases</i>	470 ± 1	520 ± 1	520 ± 1	526 ± 1
<i>(%min)**</i>	7,38 ± 0,01	8,08 ± 0,01	9,39 ± 0,01	10,38 ± 0,01
<i>% CO (%p/p)</i>	26	15	15	78
<i>% CO₂ (%p/p)</i>	74	42	36	23
<i>Relación porcentual CO/CO₂</i>	0,35	0,36	0,41	3,36

* Temperatura (°C) a la cual la producción en intensidad y por tanto en moles es máxima, para los gases de reacción.

** % de pérdida de peso por minuto máxima en valor absoluto

Nota: Los resultados presentados en la tabla 13 fueron normalizados en base a la cantidad de carbón, debido a que los porcentajes en carbón son diferentes para cada una de las cuatro muestras. Los cálculos de porcentajes de producción de los gases y relaciones se muestran en el apéndice I.

La comparación del coque de petróleo se realizó con flexicoque base para comparar la reactividad bajo las mismas condiciones en porcentaje de carbón y con mínima composición de metales. También se debe señalar que en las condiciones de oxidación de coque P se obtuvo metano e hidrogeno a 614 °C y 810 °C respectivamente, los cuales se identifican como gases de reacción de la pirolisis de dicho material,

señalando que la reacción de descomposición térmica se produce independientemente de la atmósfera de reacción.

Para verificar la posible catálisis de los metales presentes en el flexicoque para la reacción de oxidación se compararon los resultados de las tres muestras de flexicoque frente a oxígeno (10 %). Estas muestras permitieron un modo de comparación debido a que poseen la misma estructura carbonosa de base con la diferencia de la presencia y/o ausencia de un metal (vanadio), o de ambos en forma de óxidos.

Las figuras 38 y 39, representan el estudio termogravimétrico de la reacción de oxidación de las tres (3) muestras de flexicoque, donde se muestra que a 470 °C para el flexicoque V/Ni se tiene un máximo de velocidad de reacción. Para las otras dos muestras el máximo de velocidad se observa a una temperatura mayor, identificada como 520 °C. El monitoreo por cuadrupolo de masas se encuentra en el apéndice I, donde se identifican al CO y CO₂, como productos principales de reacción que concuerdan con el consumo de O₂, con máximos de producción (CO y CO₂) y consumo de O₂ a las temperaturas señaladas.

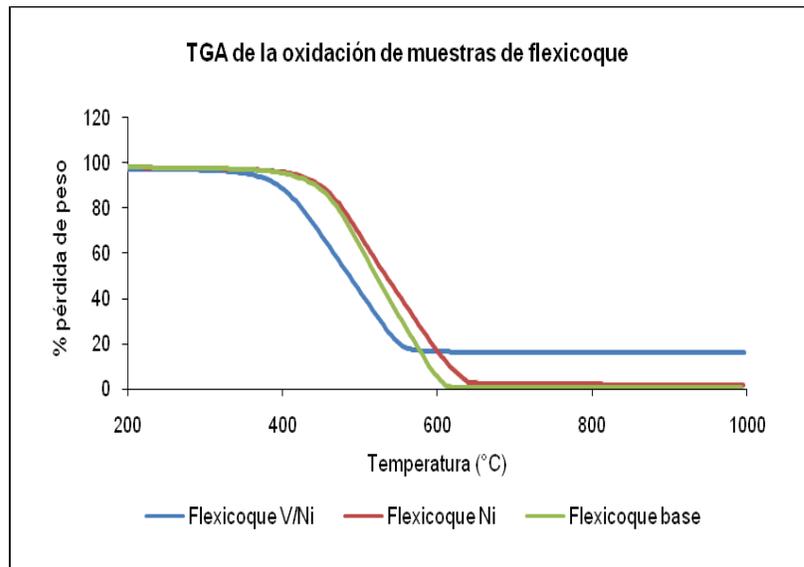


Figura 38. TGA de la oxidación de las muestras de flexicoque

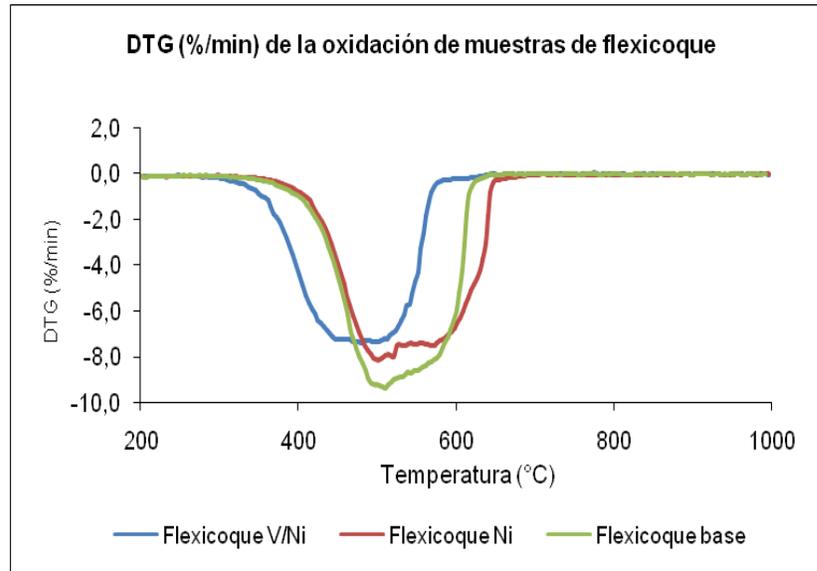


Figura 39. Primera derivada (DTG) del TGA de la oxidación de las muestras de flexicoque

Los resultados señalados anteriormente, los cuales se resumen en la tabla 14, sugieren una posible catálisis por parte de algún óxido que esté presente en la muestra original (flexicoque V/Ni) y ausente en las otras dos, el cual provoca una reducción sustancial en el máximo de la temperatura de reacción. Se presume que este óxido es el pentóxido de vanadio presente en un 14 % (V, 8 %), lo cual concuerda con los antecedentes que demuestran que dicho óxido es catalíticamente activo frente a las reacciones de oxidación [35]. Sin embargo, hay una desventaja implícita en la catálisis expresada en una disminución de la conversión del carbón (82 %) y de la velocidad de reacción (7,38 %/min), que se muestra en la tabla 14. A pesar de ello se observa una producción mayor de gases CO y CO₂, lo cual podría implicar una ganancia de peso por oxígeno. Curiosamente, la catálisis no afecta significativamente la relación entre CO/CO₂ para las tres muestras siendo constante y menor que uno, lo cual implica para los tres casos que la reacción cinéticamente favorecida es la reacción de combustión completa de las especies oxidables, pero a su vez se observa en la tabla 14 un

aumento en la producción de los gases de combustión con respecto a lo producido por la oxidación de las otras dos muestras.

Con los resultados obtenidos en la evaluación de la reacción de oxidación se puede descartar la catálisis del níquel planteada en un trabajo anterior [36], donde se favorecía la reacción colateral de CO a CO₂. Los resultados experimentales debían mostrar un aumento en el porcentaje de CO₂, originado por un consumo de CO (disminución en porcentaje o de CO), debido a la siguiente reacción propuesta:



V.3.3. Reacción con dióxido de carbono (CO₂/Ar 20%)

La reacción de carbón con dióxido de carbono para dar monóxido de carbono es ampliamente conocida como reacción de Boudouard, la cual fue identificada en el capítulo II como una reacción colateral del proceso general de gasificación. Se tienen varios antecedentes donde se estudió dicha reacción introduciendo directamente CO₂ como gas de reacción, para así evaluar la catálisis por parte de metales como níquel, hierro, calcio, y magnesio, entre otros. Cabe destacar que estos mismos metales son señalados igualmente como activos para la reacción de gasificación con vapor de agua, de alto interés industrial para el aprovechamiento de los materiales carbonosos de bajo valor agregado.

En la figura 40 se presentan los resultados de la reacción de Boudouard del coque P, donde se superponen convenientemente las curvas de QMS con las del TGA. En esta figura se pueden evaluar dos caídas de peso que tienen cinéticas de reacción diferentes, donde la primera es identificada como pirolisis con un 13 % de pérdida acompañada de la producción de CH₄ e H₂ (figura 45, parte superior izquierda). La segunda reacción es reconocida claramente como la reacción de Boudouard, con un 35% de pérdida de peso, donde la producción de CO es completamente concertada con el consumo de CO₂ a una temperatura de 1130 °C. A partir de esta observación queda

confirmado que la pirolisis de los materiales carbonosos evaluados en el presente estudio se lleva a cabo independientemente de la atmósfera de reacción empleada, tal como fue señalado anteriormente para el caso de la reacción de oxidación.

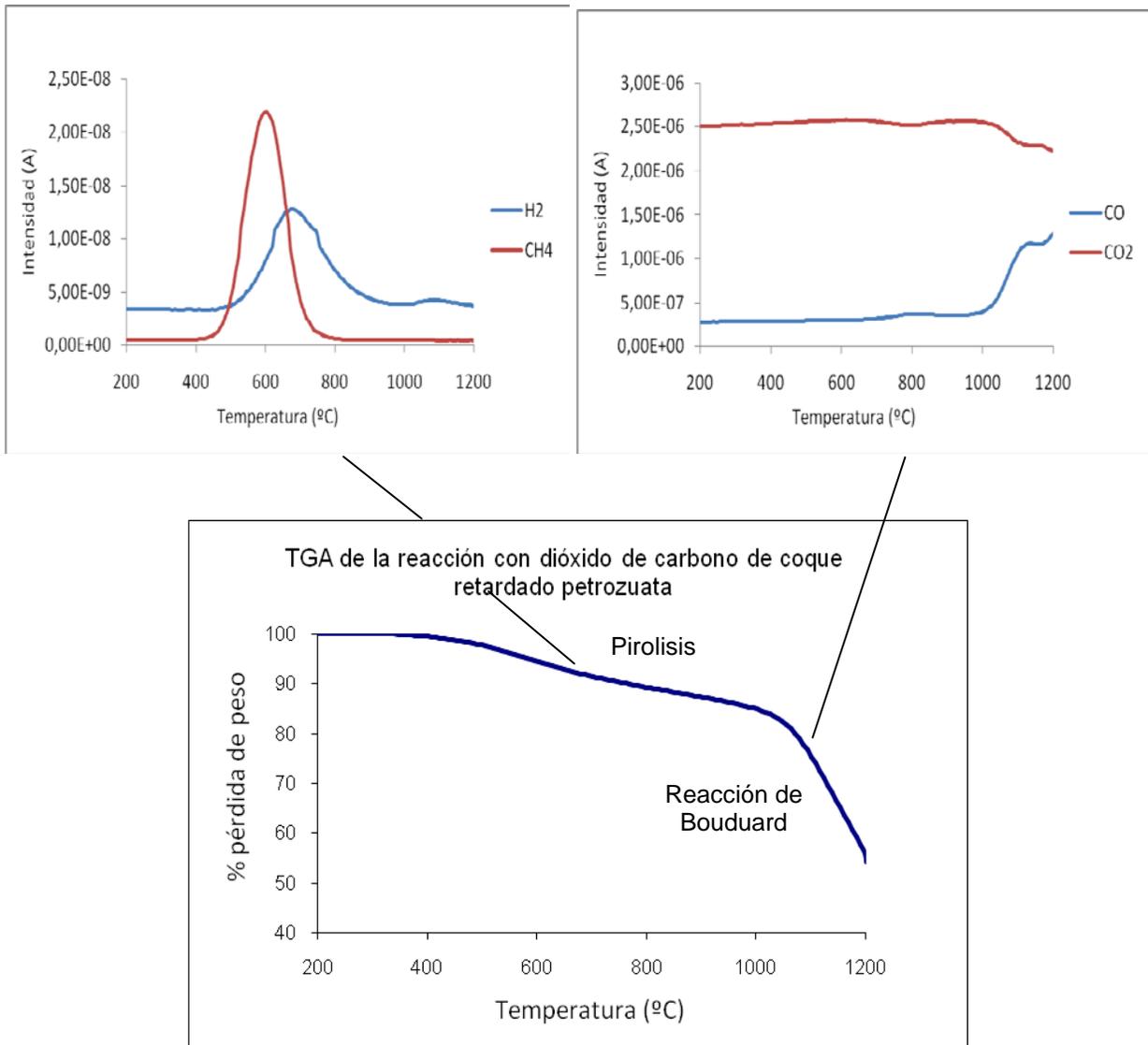


Figura 40. Comportamiento del coque P en la reacción de Boudouard

En la tabla 14 se muestran los resultados con respecto a la reacción de Boudouard, para los porcentajes de pérdida de peso en el TGA, velocidad de reacción y porcentajes de producción de CO. En dicha tabla se pueden comparar las diferencias entre los porcentajes de pérdida de peso de la muestra de coque P, descritos anteriormente, y el flexicoque base, dónde se observa una diferencia notable.

Tabla 14. Resumen de la reacción de Boudouard de las muestras carbonosas

<i>Resultados</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque Base</i>	<i>Coque P</i>
% pérdida de peso	86,75 ± 0,01	94,95 ± 0,01	92,56 ± 0,01	31,85 ± 0,01
T* (°C) de producción de gases	1110 ± 1	1110 ± 1	1111 ± 1	1132 ± 1
(%min)**	8,37 ± 0,01	8,40 ± 0,01	9,41 ± 0,01	2,86 ± 0,01
% CO (% p/p)	67,23	96,95	69,42	48,68
Relación molar CO ₂ /CO	0,37	0,34	0,34	0,72

* Temperatura (°C) a la cual la producción en intensidad y por tanto en moles es máxima, para los gases de reacción.

** % de pérdida de peso por minuto máxima en valor absoluto

En el apéndice apéndice k se muestra el modelo de cálculo para los porcentajes de CO y las relaciones observadas en la tabla 14.

En la figura 41 se muestra el monitoreo respectivo por QMS de la reacción de Boudouard en las experiencias de TGA en el intervalo de temperaturas entre 200 °C y 1200 °C, para las tres muestras de flexicoque, exponiéndose tan sólo la producción de CO (en el apéndice J se muestra el TGA y la señal del cuadrupolo de masas correspondiente al CO₂). En dicha gráfica se observa que las envolventes de las señales de CO tanto para el flexicoque V/Ni como para el flexicoque base tienen una forma muy parecida, por lo cual se descarta cualquier actividad catalítica por parte de la mezcla pentóxido de

vanadio y óxido de níquel en la reacción de Boudouard. Sin embargo, se muestra en la misma figura que la envolvente de la señal de CO presenta una estructura más compleja con picos adicionales a las temperaturas de 914 °C y 1050 °C para la situación del flexicoque Ni. La disminución de la temperatura para la obtención de CO se adjudica en este caso a la presencia del óxido de níquel presente originalmente en la muestra, que actúa como catalizador en el flexicoque Ni para la reacción de Boudouard, presumiblemente cuando se encuentra solo sin la presencia del pentóxido de vanadio.

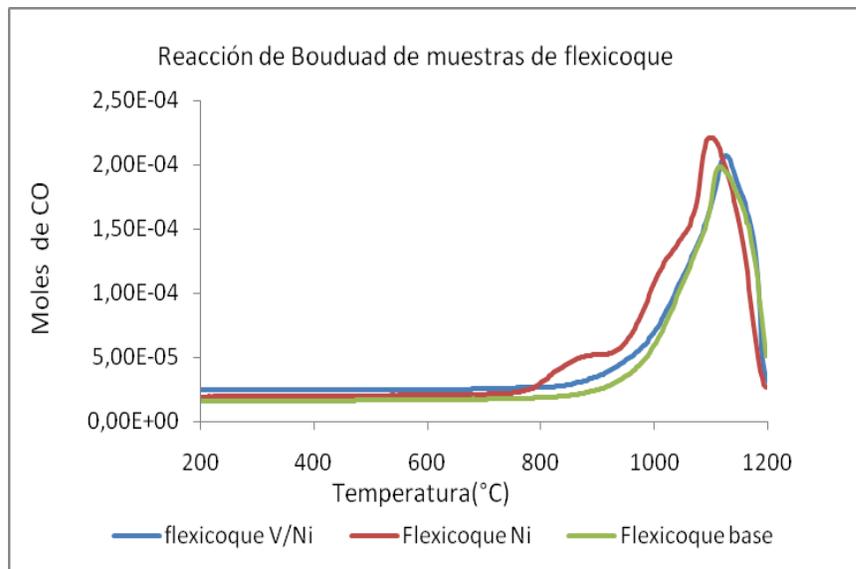


Figura 41. Análisis de la catálisis por parte del óxido de níquel presente de manera indígena en el flexicoque para la reacción de Boudouard

V.3.4. Reacción con vapor de agua (4,5% de H₂O, Ar saturado en agua)

Al igual que en las tres (3) reacciones mostradas anteriormente, la reacción con vapor de agua fue llevada a cabo en la termobalanza acoplada al cuadrupolo de masas para las (5) muestras carbonosas pero, además para el grafito.

En la figura 42 se muestra el QMS de la reacción de gasificación del grafito, material que tal como se señaló en la sección de pirolisis es muy estable térmicamente y no

generó metano ni hidrógeno. En presencia de vapor de agua se observa un consumo concertado de agua para dar como productos principales gas de síntesis (CO e H_2), y también CO_2 , a partir de los $1090\text{ }^\circ\text{C}$. Este último producto se puede atribuir en presencia a la reacción colateral inversa a la de Boudouard, (reacción estudiada en la sección anterior), o posiblemente a la reacción de desplazamiento de agua, cuyas reacciones producen igualmente CO_2 . La primera reacción plantea un consumo de CO , a medida que se produce CO_2 , lo cual implica una disminución del CO , que debería reflejarse experimentalmente en una disminución en la relación molar entre CO/H_2 , que estequiométricamente debería ser 1. La segunda reacción señalada, involucra un consumo de CO en presencia de agua, para aumentar la producción de H_2 y con ello producir CO_2 , esta reacción al igual que la anterior tendría que disminuir la relación CO/H_2 . Los resultados experimentales obtenidos conducen a descartar ambas reacciones colaterales como responsables de la emisión de CO_2 observada, tal como se explica seguidamente.

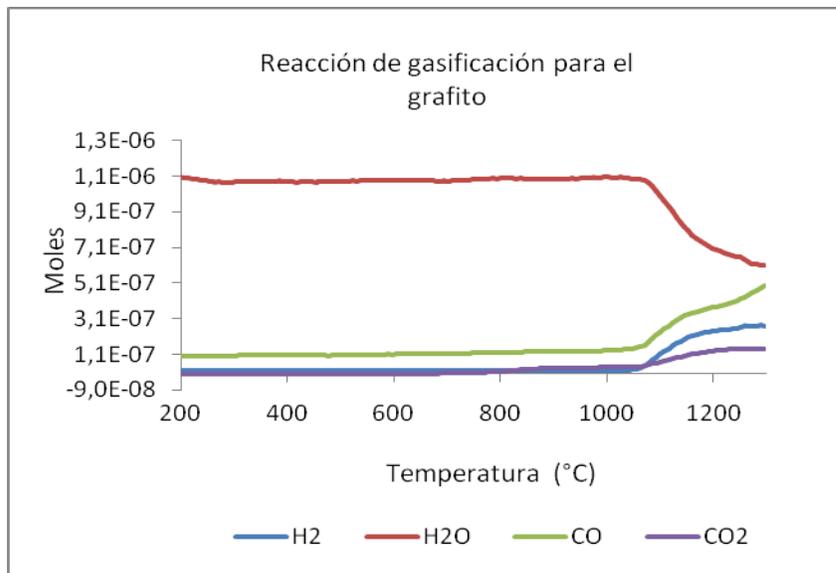


Figura 42. Reacción de gasificación de vapor de agua para una muestra de grafito

Para los resultados obtenidos en la gasificación del grafito, como una primera aproximación, se aplicó un cálculo preliminar empleando los mismos factores de

sensibilidad determinados por el método de pulsos, por medio del cual se estimó una relación molar CO/H_2 de 1,7, que indica una menor producción de H_2 con respecto al determinado por la relación estequiométrica 1:1 esperada para la reacción de gasificación. El valor de dicha relación descarta en primera instancia las dos propuestas anteriores. Además, es importante señalar que en la figura 42 se mantiene constante a partir de los $1250\text{ }^\circ\text{C}$ la producción de H_2 y CO_2 , mientras que la producción de CO tiende a aumentar. Las causas de este comportamiento se desconocen.

Las temperaturas de reacción altas, y la baja conversión del material se atribuyen a la gran estabilidad del grafito, y ausencia de metales catalíticamente activos.

Las cinco (5) muestras estudiadas pierden a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente un 45 % de masa en la reacción con vapor de agua, excepto el flexicoque Ni para el cual se tiene una pérdida total del 62 %, esto se muestra en la figura 43. Esta pérdida de peso mayor comienza a observarse a una temperatura menor ($800\text{ }^\circ\text{C}$) que la temperatura a la cual se inicia la gasificación para las otras dos muestras de flexicoque, tal como se aprecia en la misma figura.

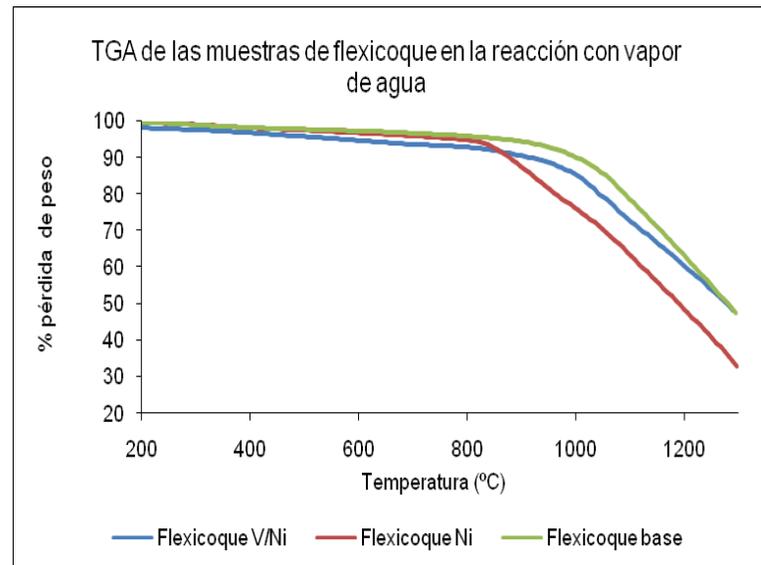


Figura 43. Comparación del comportamiento de las muestras de flexicoques tratadas por diferentes procesos de lixiviación frente a la reacción con vapor de agua

En las figuras 44, 45 y 46 se muestran los QMS de los tres (3) flexicoques, obtenidos para la reacción de gasificación con vapor de agua, donde se observa que la temperatura final (1300 °C) hasta la cual se estudió dicha reacción fue insuficiente para completar la generación de los productos de reacción, por lo cual se dificultó el cálculo exacto de los moles producidos dada la imposibilidad de calcular las áreas bajo la curva. Sin embargo, se estimó una relación molar aproximada tomando los valores en el máximo de producción, con lo cual se logra realizar las comparaciones pertinentes de manera semi-cuantitativa.

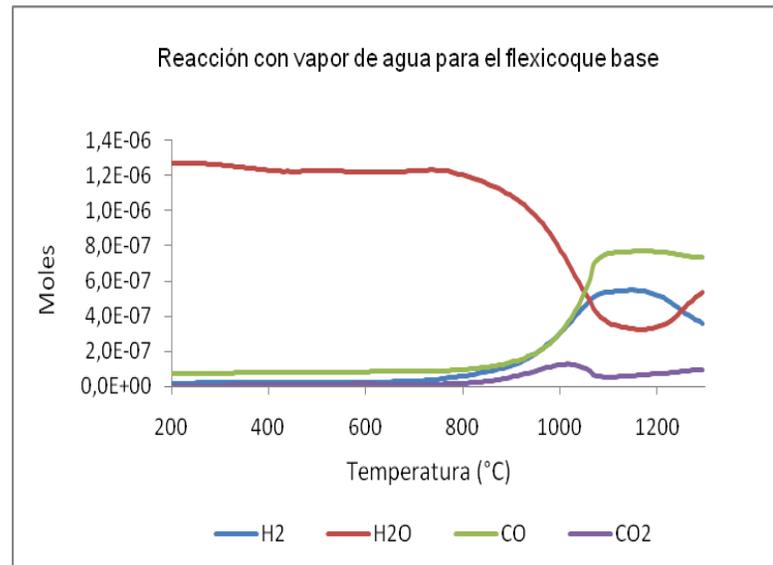


Figura 44. Reacción con vapor de agua para la muestra de flexicoque base

En la figura 44 se muestra la gasificación térmica del flexicoque base, que representa el blanco de reactividad de la matriz carbonosa en ausencia de V y Ni. Se logra identificar claramente los principales productos de reacción como gas de síntesis, CO₂ y el consumo concertado de vapor de agua concuerda con los máximos de producción de dichos gases, a una temperatura de 1124 °C. Además, se pueden observar varios comportamientos interesantes, entre ellos: una producción de CO constante con el

aumento de temperatura (1124-1300 °C), acompañado de un aumento lineal de CO₂, y disminución de la producción de H₂. Todo ello ocurre mientras el consumo de agua tiende a decrecer.

En la figura 45 se expone el QMS de la reacción con vapor de agua de la muestra de flexicoque Ni, donde se observa la producción de gas de síntesis y CO₂, en dos procesos claramente diferenciados: uno con un máximo de producción de H₂ y CO a 930 °C y otro a 1130 °C, lo cual concuerda con los máximos en consumo de agua. Los máximos de producción a estas temperaturas se correlacionan con las velocidades máximas de reacción, representadas en la primera derivada del TGA en la figura 46, donde a una temperatura de 930 °C se tiene un máximo de velocidad de 1,81 %/min y a 1130 °C una velocidad de 2,14 %/min. La figura 46 tiene la misma forma que la producción de CO observada en la figura 50, de lo cual se presume que la ley cinética para la reacción con vapor de agua del flexicoque Ni depende directamente de la concentración del CO.

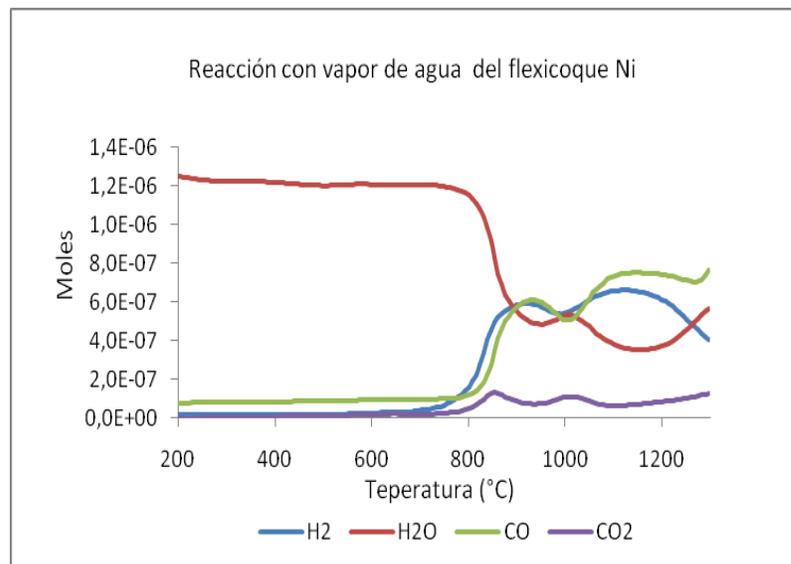


Figura 45. Reacción con vapor de agua para la muestra de flexicoque Ni

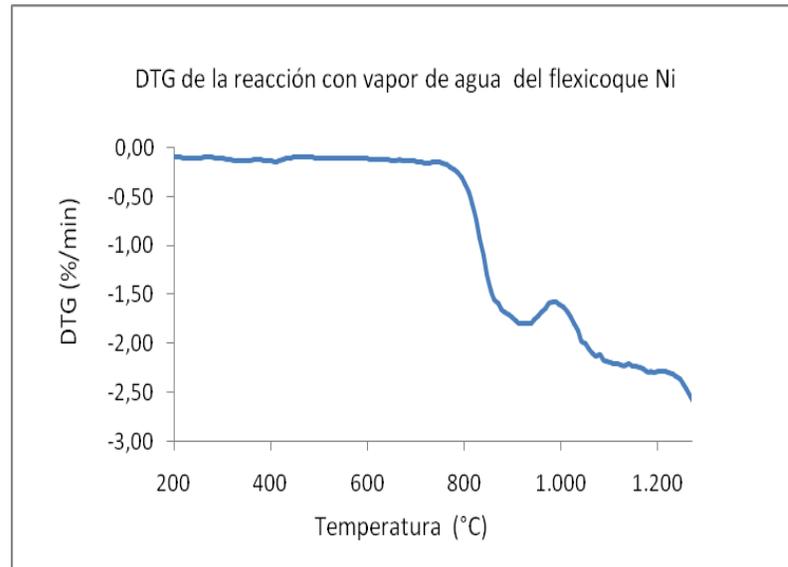


Figura 46. Primera derivada del TGA de la reacción con vapor de agua para el flexicoque Ni

El primer proceso que se observa a 930 °C en la reacción de vapor de agua para la muestra de flexicoque Ni se asigna a la posible actividad catalítica del níquel reconocida en los antecedentes, y verificada en nuestros resultados para este metal presente de manera indígena. Dicho proceso a 930 °C está completamente ausente en el flexicoque base, como pudo observarse en la figura 44, mientras que la reacción que se denominó anteriormente como gasificación térmica, se continúa observando como segundo proceso en el flexicoque Ni a una temperatura de 1130 °C. Se debe señalar que este proceso tiene las mismas características identificadas para el flexicoque base, en cuanto a producción de gases se refiere. Además, cabe mencionar que el porcentaje mayor de pérdida de peso observado en la figura 48, se asigna a la cantidad extra de carbón convertido catalíticamente debido a la presencia de Ni.

Al identificar la catálisis por el níquel en la reacción de gasificación con vapor de agua analizando los resultados de la muestra flexicoque Ni, es de esperar que la muestra de flexicoque V/Ni muestre en principio un comportamiento similar. Esto se plantea debido

a que la muestra original de flexicoque contiene Ni, y además este se encuentra en un mayor porcentaje (50% mayor), con respecto a lo que se encontró por análisis elemental para el flexicoque Ni. En la figura 47 se muestra el QMS para el flexicoque V/Ni, donde efectivamente se detecta ese primer proceso observado para el flexicoque Ni a una temperatura proxima a los 930 °C, identificado como gasificación catalítica, pero este se obtiene en una proporción mucho menor, es decir, la producción del gas de síntesis es menor en moles a lo obtenido para el flexicoque Ni.

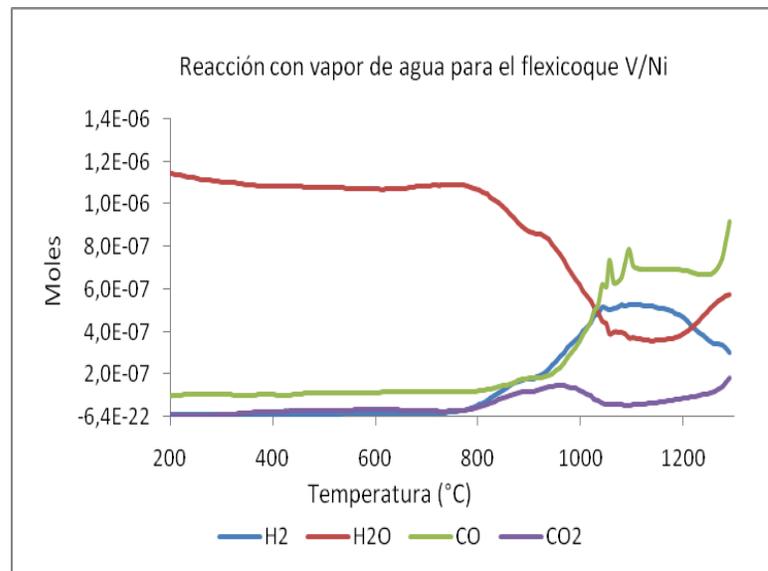


Figura 47. Reacción con vapor de agua para la muestra de flexicoque V/Ni

La disminución de la actividad catalítica del Ni en la muestra de flexicoque V/Ni, posiblemente es debida al enriquecimiento de la superficie con el pentóxido de vanadio, como fue reconocido anteriormente en la comparación de la data del ICP-OES con los resultados de XPS. Posiblemente, el óxido de vanadio recubre la superficie activa del níquel, impidiendo el contacto necesario entre este último metal y el agua para activar la gasificación.

Los resultados cuantitativos de las experiencias de gasificación con vapor de agua se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Resumen de la reacción con vapor de agua para las muestras de carbonosas

<i>Resultados</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque Base</i>	<i>Coque P</i>
% pérdida de peso	5,81 ± 0,01	6,99 ± 0,01	4,76 ± 0,01	12,88 ± 0,01
T* (°C) gasificación catalítica	-----	930	930	-----
T* (°C) gasificación térmica	1179	1111	1124	1114
(%min)**	-----	0,44 ± 0,01	1,81 ± 0,01	-----
(%min)**	2,14 ± 0,01	1,74 ± 0,01	2,19 ± 0,01	2,29 ± 0,01
Moles de H ₂ gasificación catalítica	-----	4,58E-5	-----	-----
Moles de H ₂ gasificación térmica	1,78E-4	2,66E-4	1,88E-4	-----
Moles de CO gasificación catalítica	-----	3,49E-5	-----	-----
Moles de CO gasificación térmica	2,06E-4	3,01E-4	2,56E-4	-----
Relación molar H ₂ /CO gasificación catalítica	1,22	1,31	-----	-----
Relación molar H ₂ /CO gasificación térmica	0,86	0,88	0,73	0,72
Relación molar CO/CO ₂	5,19	9,86	9,56	9,25

* Temperatura (°C) a la cual la producción en intensidad y por tanto en moles es máxima, para los gases de reacción.

** % de pérdida de peso por minuto máxima en valor absoluto

El resultado de que el níquel indígena presente en el flexicoque puede ser catalíticamente activo es prometedor, ya que permitiría aprovechar la presencia de este elemento sin la necesidad de adicionar compuestos precursores. Se presume que la mayoría del níquel se encuentra como NiO en las muestras de flexicoque, pero la naturaleza específica de la fase activa debe ser determinada con estudios de caracterización adicionales.

Tal como se discutió anteriormente en el apartado relacionado con la caracterización de las muestras de flexicoque, parte del Ni presente originalmente en la muestra de flexicoque V/Ni se pierde como una especie soluble en agua cuando el V presente en el material original es extraído cuantitativamente por métodos químicos. Con el propósito de estudiar este efecto, se ideó una experiencia adicional. Para ello, se lavó repetidamente con agua destilada caliente (60 °C) el flexicoque V/Ni, para asegurar la completa eliminación de cualquier compuesto soluble en agua. Los extractos líquidos fueron reunidos y se evaporó el agua a sequedad, hasta obtener un residuo sólido que se analizó por DRX (figura 48).

El patrón de difracción del respectivo residuo sólido demostró ser una mezcla de varios compuestos cristalinos de Ni, Ca, Mg, y S, tal cual se muestra en la figura 48. La asignación mayoritaria corresponde a $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Como conclusión de las experiencias de DRX, queda establecido que presumiblemente más del 50% del Ni presente en la muestra de flexicoque V/Ni se encuentra como $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soluble en agua.

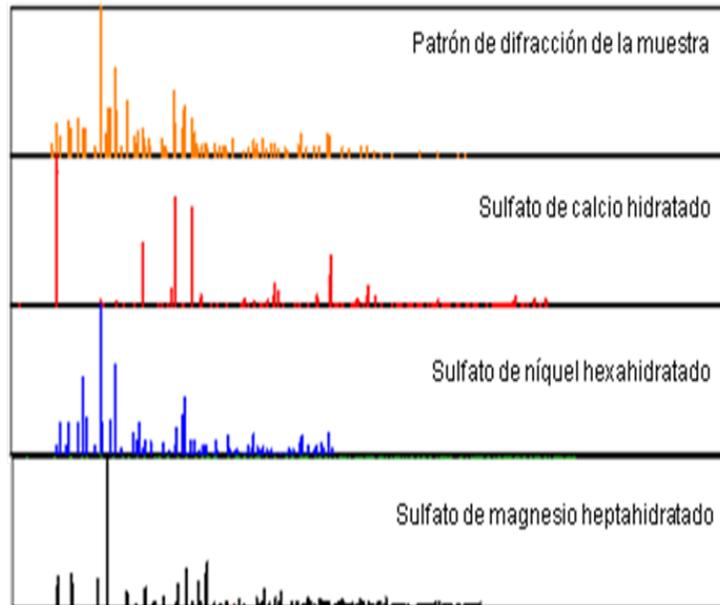


Figura 48. Patrón de difracción de un residuo del lavado de flexicoque inicial con agua caliente

V.4. Mezclas mecánicas y gasificación con vapor de agua

Las mezclas mecánicas se realizaron para estudiar la reacción de gasificación con vapor de agua, de igual manera como fue analizada en la sección anterior para las muestras de coque y flexicoque, de manera de estudiar la catálisis por parte de los metales vanadio y níquel, pero ahora no presentes originalmente en el flexicoque, si no introducidos mecánicamente al flexicoque.

A pesar que el níquel originalmente presente en el flexicoque muestra una catálisis para la reacción de Boudouard y gasificación con vapor de agua, para la mezcla mecánica de flexicoque base más NiO no se obtiene ninguna actividad como puede ser observado en el QMS de la reacción de gasificación con vapor de agua para la mezcla de flexicoque base más NiO mostrada en la figura 49. Para la mezcla del material carbonoso más pentóxido de vanadio se observa tan sólo la gasificación térmica, como se muestra en la figura 50, aunque se puede recordar que ello ocurre también cuando

este óxido en particular se encuentra de manera original en el flexicoque, identificando que este es activo catalíticamente para las reacciones de oxidación y no para las reacciones de Boudouard ni para las reacciones de oxidación.

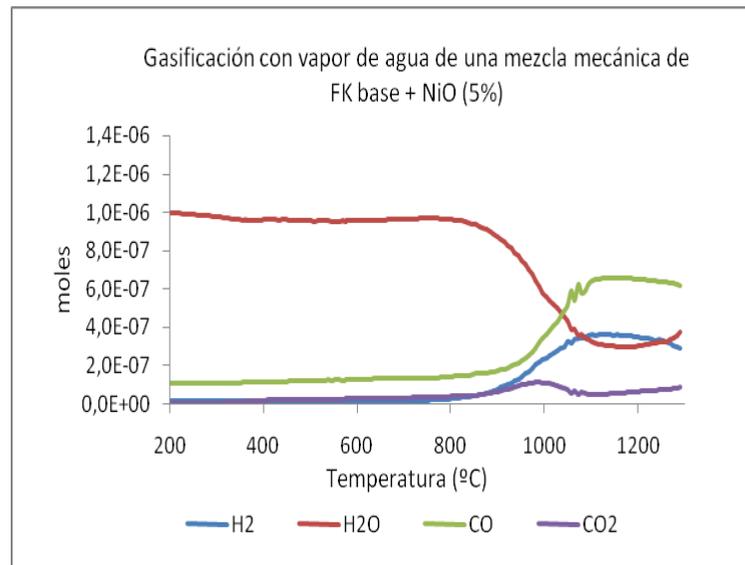


Figura 49. QMS de la gasificación con vapor de agua para la mezcla mecánica de flexicoque base más óxido de níquel (Ni 3%)

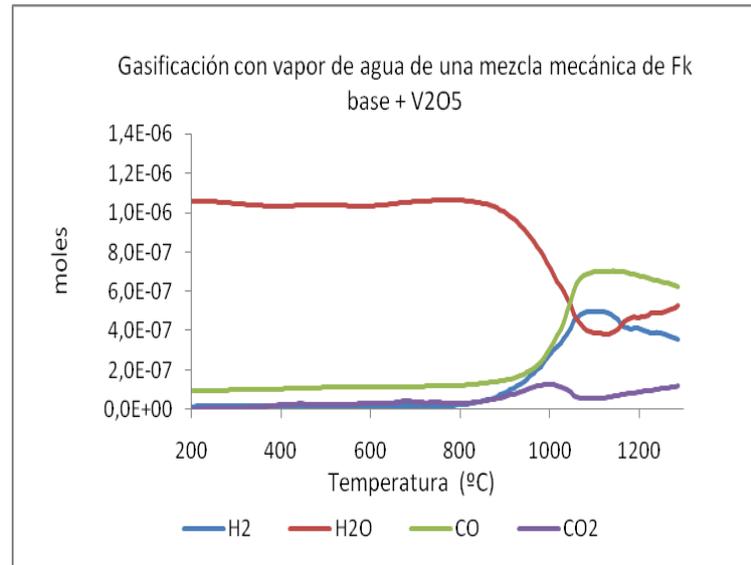


Figura 50. QMS de la gasificación con vapor de agua para la mezcla mecánica de flexicoque base más pentóxido de vanadio (V 8 %)

Además de los óxidos metálicos se utilizó una sal de níquel para verificar si el níquel además de actuar como catalizador en forma de óxido podría ser catalítico por medio de una sal, los resultados contrarios a lo que se esperaba se muestra en la figura 51, cuya figura es muy semejante a las dos anteriores, lo cual representa que no hay ninguna actividad catalítica por parte del níquel añadido como una sal. Se debe mencionar que las figuras de los QMS para las tres reacciones de gasificación de las mezclas son semejantes al comportamiento de la gasificación con vapor de agua para el flexicoque base, donde se señala tan sólo la gasificación térmica que corresponde a producción de gas de síntesis con un consumo de agua y carbón a una temperatura de 1111 °C.

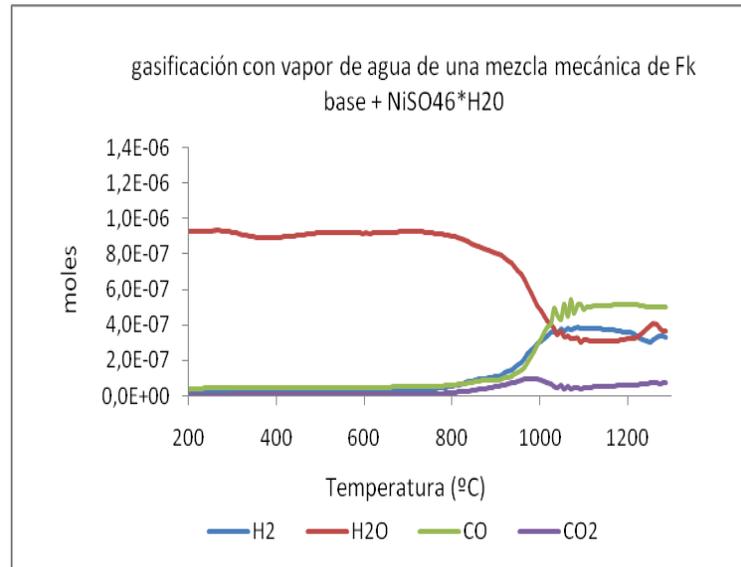


Figura 51. QMS de la gasificación con vapor de agua para la mezcla mecánica de flexicoque base más sulfato de níquel hexahidratado (Ni 3%)

La razón por la cual se presume que no se observa la gasificación catalítica en presencia de níquel cuando este se introduce por medio de una mezcla mecánica al material carbonoso es porque los óxidos metálicos no se impregnan de la manera más adecuada al material carbonoso, que permita una interacción química entre ambos materiales.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

- El uso del cuádruplo de masas es capaz de producir resultados cuantitativos al ser calibrado adecuadamente por medio del método de pulsos, permitiendo obtener las sensibilidades para los distintos gases de reacción en cualquier medio de reacción.
- La descomposición térmica de los grupos alquilo y la condensación de los hidrógenos aromáticos presentes en la estructura de los coques retardados generan respectivamente CH_4 e H_2 en condiciones pirolíticas, y la cuantificación de estos gases permitió el ajuste de las estructuras de las moléculas modelo para estos coques.
- La distribución de los productos de la pirólisis del coque retardado no parecen alterarse por la atmósfera de reacción, a saber, oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua.
- El coque retardado no presentó actividad catalítica alguna en las reacciones estudiadas, presumiblemente debido a la presencia de los metales V y Ni como porfirinas escasamente reactivas.
- Los metales presentes en los flexicoques (níquel y vanadio) no mostraron actividad catalítica para la reacción de pirólisis.
- El pentóxido de vanadio presente en el flexicoque es capaz de reducirse estequiométricamente por reacción con carbono a elevadas temperaturas.
- El pentóxido de vanadio presente originalmente en el flexicoque V/Ni es catalíticamente activo para la reacción de oxidación disminuyendo la temperatura de reacción pero también la conversión, lo que constituye una desventaja.

- En la reacción de Boudouard, el óxido de níquel presente originalmente en el flexicoque es causante de la catálisis de dicha reacción disminuyendo la temperatura de reacción a 914 °C.
- El óxido de níquel presente originalmente en el flexicoque es catalíticamente activo para la reacción con vapor de agua, especialmente en ausencia del pentóxido de vanadio.
- Los análisis de caracterización indicaron que el pentóxido de vanadio se encuentra enriqueciendo la superficie de las muestras de flexicoque, el cual puede ser eliminado cuantitativamente por extracción ácido–base dejando NiO que presenta actividad catalítica para la gasificación con vapor de agua.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

- Estudiar la cinética de reacción para cada una de las distintas etapas del proceso de gasificación con vapor de agua de materiales carbonosos, de manera de obtener datos importantes como constantes cinéticas y energías de activación, entre otros, que permitan comprender cinéticamente el comportamiento catalítico de estos metales.
- Realizar un montaje de reacción que permita trabajar con mayores cantidades de muestra (>1 gramo), lo cual permitiría la obtención de cantidades apreciables de residuos de reacción, los cuales puedan ser analizados con mayor facilidad por las técnicas ICP, DRX y XPS, entre otras. Es importante mencionar que un reactor apropiado debe poder soportar temperaturas de 1300 °C como mínimo, poder incorporar un saturador de vapor de agua, y acoplar un cuádruplo de masas y en su defecto un cromatógrafo de gases, donde se permita seguir el avance de la reacción y cuantificar la producción y consumo de gases de reacción.
- Buscar una manera de impregnación efectiva de precursores catalíticos metálicos que permita un contacto íntimo entre el metal añadido y el material carbonoso, para evaluar la posible actividad catalítica de otros metales además del níquel y el vanadio que se encuentran originalmente en el flexicoque.
- Profundizar en la caracterización de la fase de níquel catalíticamente activa en la gasificación con vapor de agua de los flexicoques, para poder comprender el proceso catalítico y explicar las causas de desactivación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Alvarez, RT. *“El petróleo en la economía Venezolana”* Caracas. 1993.
- [2] Nelson, W. *“Petroleum Refining Engineering”*. Mc Graw Hill, New York, 1950.
- [3] Wuiter. *“El petróleo refinación y tratamiento químico”*. V1. Cespa. 1973
- [4] *“La Industria de Hidrocarburos en Venezuela”*. CEPET, Centro de Información y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus Filiales. Venezuela, 1989. Tomo I, Capítulo 5. Pág. 540-544.
- [5] *“PODE 2004”*. Ministerio de Energía y Petróleo. Venezuela. 2004. Sección I, Energía. (visitada 27 de marzo de 2008) disponible en: www.menpet.gob.ve/pode2004/documentos/sección%20I%venezuela.pdf
- [6] Galarza, Ana Cristina y De La Cruz, Sarisa; *“Estudio del efecto del vanadio añadido en la desmetalización del coque retardado mediante una digestión ácida vía microondas”*, Miniproyecto de Ingeniería Química. Baruta, Venezuela: Universidad Simón Bolívar, 1993.
- [7] Páez, Raúl José. *“Proyectos de mejoramiento de Crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco”*. Maturín, Venezuela. 2008. (Visitada en mayo de 2008) disponible: http://74.125.95.132/search?q=cache:0OoRRxibuqMJ:www.camarapetrolera.org/eventos/presentaciones_crudos_pesados_2008.
- [8] Rojas, Thaimar. *“Estudio termodinámico de gasificación del coque de petróleo”*. Informe de Pasantías, UNEXPO. Los Teques, Venezuela: PDVSA-INTEVEP.2004.
- [9] Patete G, Mirian J. *“Desarrollo de un modelo cinético para gasificación de coque con vapor de agua usando una molécula modelo representativa de un coque retardado venezolano”* Trabajo especial de grado, UCV. Los Teques, Venezuela: PDVSA-INTEVEP.2005

- [10] Flores, Cesar. *“Coquificación Retardada Coque de Petróleo”* (visitada en mayo de 2008), disponible en: <http://www.incar.csic.es/tecnologia/jamd/coque/coque%20de%20petroleo.htm>
- [11] Linares, Alejandra. *“Estudio de la Naturaleza Química de la Carga del Coquizador Retardado y su Relación con el Lecho Formado en el tambor”*. Trabajo especial de grado, UCV. Los Teques, Venezuela: PDVSA-INTEVEP.2003.
- [12] *“Balance Anual de Coque de Petróleo y Energía Requerida en la Faja Petrolífera del Orinoco 2007-2025”*. Seminario. Los Teques, Venezuela: PDVSA. 2007.
- [13] Treviño, Manuel. *“Tecnología de Gasificación Integrada en ciclo combinado”*. ELCOGAS. España. 2004.
- [14] Fletcher, Tomas. *“Relationship between coal chemistry and decomposition products”*. Chemical Engineering Department. Brigham Young University. 2005. (visitada marzo de 2008), disponible en: http://www.Fletcher_coal_mar05coalchemistry.pdf.
- [15] Cusumano, James; Dalla, Ralph; Levy, Ricardo. *“Catalytic in coal conversion”*. Editorial Academic Press. 1978.
- [16] SILVA, Alejandro. *“Evaluación Técnico-Económica del Proceso de Gasificación Integrado a Ciclo Combinado”*. Trabajo especial de grado. Los Teques, Venezuela: PDVSA-INTEVEP.2001.
- [17] *“Underground Coal Gasification, The New Source of Energy”* (visitada en abril de 2008), disponible en: <http://www.ergoenergy.com/eucg.htm>.
- [18] Kodama, T; Funatoha; Shimuzu, K y Kitayama, Y. *“Kinetics of metal oxide-catalyzed CO₂ gasification of coal in a fluidized-bed reactor for solar thermochemical process”*. Energy and Fuel. 2001. Vol 15: pág 1200-1206.

- [19] Revankar, V; Gokarn, A. y Doraiswoami, L. "*Studies in Catalytic Steam Gasification of Petroleum Coke with Special Reference to the Effect of Particle Size*" Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol 26 (5): pág 1018-1025.
- [20] Sharma, Atul; Takonoshashi, Toshimasa; Morishita, Kayoko; Takarada, Takayuky; Saito, Ikuo. "*Low Temperature Catalytic Gasification of Hipercoal to Produce H₂ and Synthesis Gas*" Fuel. 2007. Vol 4(15).
- [21] <http://apollo.cps.inuzar.es> (visitada en enero de 2008).
- [22] Kouichi, Miura; Masaru, Aimi; Takao, Naito y Kenji, Hashimoto. "*Steam gasification of carbon Effect of several metals on the rate of gasification and the rates of CO and CO₂ formation*" Fuel. 1986. Vol 65 (3). pág 407-411.
- [23] Shang, Jung Yuh y Eduardo E. Wolf. "*Kinetics and FT-IR studies of the sodium catalyzed steam gasification of coal char*" Fuel. 1984. Vol 63 (11). pág 1604-1609.
- [24] Xing, Zhongsha; Takashi, Kyotani y Akira, Tomita. "*Rate retardation phenomenon during gasification of Wandoan coal char*". Fuel. 1990. Vol 69 (12). pág 1564-1567.
- [25] Kyong, Tae ; Kim, Ki Hong, Kim y Jae, Ou Choi. "*K₂CO₃ catalyzed steam gasification of a coal char*". Fuel. 1989. Vol 68 (10). pág 1343-1346.
- [26] Formella, P; Leonhardt, A; Sulimma, K; Van, HeeK y Jüntén, H. "*Interacton of mineral matter in coal with potassium during gasification*". Fuel.1986. Vol. 65 (10). pág 1470-1472.
- [27] Tetsuya, Haga; Kozo, Nogi; Masashi, Amaya y Yoshiyuky, Nshiyama. "*Composite catalyst for carbon gasification*". Applied catalyst. 1990. Vol. 67(1). pág 189-202.
- [28] Silva, C; Palma y Eser, S. "*Kicetics, in situ X-ray difracción and environmental scanning electron microscopy of activated charcoal gasification catalyzed by*

- vanadium oxide, molybdenum oxide and their eutectic alloy*". Carbon. 1998. Vol. 36 (7-8). pág. 861-868.
- [29] Jian, Hui Zou; Zhi, Jie Zhou; Fu Chen, Wang; Wei, Zhang; Zheng, Hua Dau; Hai, Feng Lio. "*Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂*". Chemical Engineering and processing. 2007. Vol 46. pág 630-636.
- [30] Jianhui, Zou; Boli Yang, Kaifeng Gong, Shiyong Wu, Zhijie Zhou, Fuchen Wang. "*Effect of mechanochemical treatment on petroleum coke CO₂ gasification*". Fuel. 2007.
- [31] Aguilera, Alfredo. "*Estudio de oxidación parcial y gasificación con vapor de coque de petróleo*". Informe de pasantía, USB. Los Teques, Venezuela: PDVSA-INTEVEP. 2008.
- [32] Skoog, Douglas; West, Donal. "*Instrumental Analítico*". Séptima edición. Editorial Mc Graw Hill. México. 1997. Pág. 581-586
- [33] Thomas, J.M; Thomas W.J. "*Principle and practice of heterogenous catalysis*" VCH, Alemania. 1997. Pág. 171-174.
- [34] Painter, G y Ellis, D. "*Electronic Band Structure and Optical Properties of Graphite from a Variational Approach*". Phys. 1970 Vol. B. Pág. 4747-4752.
- [35] MCKee, M. "*Catalyzed gasification reactions of carbon*" VCH, Alemania. 1955. pág 14-17.
- [36] Molina, Alejandro; Mondragón Fanor. "*Reactivity of coal gasification with steam and CO₂*". Fuel. 1998. Vol 77 (15). Pág.1831-1838.
- [37] Dean John. "*Lange, Manual de Química*" 13º edición. Mc Graw Hill. 200. Pag 10-28 a 10-37.

APÉNDICE

Apéndice A. Cálculos para la calibración por medio de la descomposición de oxalato de calcio y los datos de las calibraciones

moles de oxalato de calcio = masa / peso molecular de oxalato monohidratado

moles de H₂O producido = moles de oxalato de calcio monohidratado

moles de oxalato de calcio = moles de CO

moles de carbonato de calcio = moles de CO₂

A continuación se muestra una tabla de resultados para el cálculo de moles de oxalato de calcio.

Muestra	Peso (mg)	Moles
1	5,285	0,0362
2	10,258	0,0702
3	14,81	0,1014

Para la calibración se graficó moles en función del área bajo la curva de cada señal simétrica para cada uno de los gases. La tabla de datos para construir la curva de calibración mostrada en la figura 26 y para obtención de los resultados de la tabla 11 se muestran a continuación:

Muestra	Peso (mg)	Moles	Área (A*s)				
			H ₂ O	CO (1)*	CO (2)**	CO ₂ (1)	CO ₂ (2)
1	5,285	0,0362	1,12E-05	6,56E-06	6,67E-07	1,94E-06	7,86E-06
2	10,258	0,0702	2,13E-05	1,41E-05	1,20E-06	4,10E-06	1,69E-05
3	14,81	0,1014	2,90E-05	2,61E-05	2,64E-06	3,37E-06	2,34E-05

* El número 1 indica la primera producción del gas en estudio ya sea CO o CO₂

** El número dos indica la segunda producción del gas en estudio ya sea CO o CO₂

Nota: Los datos en color verde son colocados manualmente a diferencia de los datos en negro que son datos obtenidos por bibliografía o por medio de una formula.

Apéndice B. Modelo de hoja de Excel para la calibración por inyección de pulsos.

El cálculo para obtención de los moles siguen la formula siguiente:

$$\text{Moles} = \frac{[V(\text{mL}) \cdot (\rho(\text{mg/mL}))]}{(\text{PM}(\text{g}))} / 1000$$

A continuación se muestra la hoja de excel utilizada para el cálculo de moles y además a partir de ella se grafican las curvas de calibración de cada uno de los gases.

	A	B	C	D	E	F	G
1	Volumen (ml)	AREAS (A*s)*					
2		N ₂	O ₂	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
3	0,1	1,73E-06	4,31E-07	9,31E-07	2,67E-06	1,41E-06	7,16E-06
4	0,2	3,57E-06	8,44E-07	1,90E-06	5,03E-06	2,83E-06	1,22E-05
5	0,4	7,28E-06	1,73E-06	3,69E-06	9,82E-06	5,78E-06	1,66E-05
6	0,6	1,08E-05	2,54E-06	5,41E-06	1,46E-05	8,59E-06	2,45E-05
7	0,8	1,46E-05	3,43E-06	7,30E-06	1,93E-05	1,16E-05	7,86E-05
8	1,0	1,81E-05	4,23E-06	9,12E-06	2,39E-05	1,46E-05	
9	2,0	3,71E-05	8,65E-06	1,78E-05	4,81E-05	3,08E-05	
10	4,0	7,45E-05	1,73E-05	3,55E-05	9,39E-05	6,02E-05	
11	6,0	1,08E-04	2,50E-05	5,45E-05	1,40E-04	9,48E-05	
12	8,0	1,43E-04	3,31E-05	7,17E-05	1,84E-04	1,27E-04	
13	10,0	1,81E-04	4,14E-05	8,76E-05	2,29E-04	1,58E-04	
14	* Área debajo la curva que se calcula por medio del software del cuadruplo, modulo DISPSAV						
15		Gas Portador		Ar	Serial	44071185	
16							
17							
18	Volumen (ml)	Moles**					
19		N ₂ ^{***}	O ₂ ^{***}	H ₂ ^{****}	CO ₂	CH ₄	CO
20	0,1	3,29E-06	8,73E-07	4,50E-06	4,19E-06	4,16E-06	1,25E-05
21	0,2	6,57E-06	1,75E-06	8,77E-06	8,37E-06	8,13E-06	2,08E-05

22	0,4	1,31E-05	3,49E-06	1,80E-05	1,67E-05	1,64E-05	2,91E-05
23	0,6	1,97E-05	5,24E-06	2,70E-05	2,51E-05	2,47E-05	4,16E-05
24	0,8	2,63E-05	6,99E-06	3,51E-05	3,35E-05	3,26E-05	1,25E-04
25	1,0	3,29E-05	8,73E-06	4,50E-05	4,19E-05	4,10E-05	
26	2,0	6,57E-05	1,75E-05	8,75E-05	8,37E-05	8,20E-05	
27	4,0	1,31E-04	3,49E-05	1,80E-04	1,67E-04	1,65E-04	
28	6,0	1,97E-04	5,24E-05	2,61E-04	2,51E-04	2,44E-04	
29	8,0	2,63E-04	6,99E-05	3,60E-04	3,35E-04	3,31E-04	
30	10,0	3,29E-04	8,73E-05	4,40E-04	4,19E-04	4,09E-04	
31	** Moles, calculados por medio la hoja de Excel tomando en cuenta los datos en la tabla siguiente y los volúmenes de los gases utilizados, que se colocan en la columna A19-A30						
32							
33	Densidad (mg/mL)						
34	Gas	20°C/1 atm	0°C/1 atm	*** Suponiendo 79% de N ₂ y 21% de O ₂ (v/v)			
35	N ₂	1,165	1,25	****Condiciones STP			
36	O ₂	1,331	1,429				
37	H ₂		0,0899				
38	CO ₂	1,842	1,977				
39	CH ₄	0,668	0,717				
40	CO	1,165	1,25				
41	Ar	1,661					
42	He	0,1664					
43	H ₂ S	1,434					

Nota: Los datos en color verde son colocados manualmente a diferencia de los datos en negro que son datos obtenidos por bibliografía o por medio de una formula.

Esta hoja es un link para crear las curvas de calibraciones para cada gas en una hoja de cálculo diferente.

Apéndice C. Modelo de hoja de Excel para el cálculo de % de agua que se satura en argón

Ecuación de Antoine: $\log P = A - B/(T + C)$

P de vapor (torr)= antilog (A – (B/(T + C)))

Ley de Boyle: $PV=nRT$

$n= PV/RT$ para calculo de flujo molar

	A	B	C	D	E
1	Constantes de la Ecuación de Antoine (Agua)				
2	A	8,133			
3	B	1762,39			
4	C	235,66			
5				T amb (°C)	T amb (°K)
6				20	293
7					
8				P amb (torr)	
9				760	
10					
11	Fv Ar (ml/min)	t (°C)	P de vapor (torr)	Fm H ₂ O (mol/min)	Fv H ₂ O (ml/min)
12	50	0	4,513	2,84E-05	0,637
13		5	6,454	3,99E-05	0,895
14		10	9,097	5,53E-05	1,239
15		12	10,395	6,27E-05	1,406
16		15	12,647	7,55E-05	1,693
17		16	13,488	8,03E-05	1,799
18		20	17,358	1,02E-04	2,284

Densidad de H ₂ O	Densidad Ar	Masa (g) H ₂ O	Masa (g) Ar	% p/p	% v/v
0,996	1,78E+00	1,792074	8,60E+01	2,04	3,60
0,996	1,78E+00	2,274859	8,51E+01	2,60	4,57

Masa de agua (g)= Flujo (mL/min) a una temperatura de 20 °C multiplicado por la densidad de H₂O.

Masa de Ar (g)= Flujo Ar (mL/min) multiplicado por la densidad Ar.

% p/p= (masa de H₂O/ masa total) *100

% v/v= (volumen de H₂O/ volumen total) *100

Apéndice D. Modelo de hoja de Excel para cálculo de flujo para mezclas de gases

	1	2	3	4	5	6	7	
A	GAS	<i>Flujo (mL/min)</i>	ρ (g/mL)	Gr	%		Porcentaje deseado de oxígeno	
B	O ₂	6,1	1,429	0,0087	10,00	<---	10	
C	Ar	43,9	1,784	0,0783	90,00		<input type="button" value="Calcular"/>	
D	Flujo Total	50		% total	100,00			
E								

Apéndice E. Resultados de XPS para las tres (3) muestras de flexicoque

E.1. Resultados de XPS del flexicoque V/Ni

Elemento*	Posición**	Área/RSF***	% At Conc****	PM	% p/p	
Ni 2p 3/2	856,3	2152	0,502	29,47	1,81	
Fe 2p	712,1	4326	1,01	56,41	3,47	
O 1s	530,3	104192	24,312	388,75	23,91	
V 2p 3/2	517,1	24777	5,782	294,54	18,12	
N 1s	400,7	4726	1,103	15,44	0,95	
C 1s	284,6	281176	65,61	787,32	48,43	% S
S 2p SOx	168,9	7203	1,03	33,01	2,03	61,3
S 2p S org	164,4		0,65	20,88	1,28	38,7

E.2. Resultados de XPS del flexicoque Ni

Elemento*	Posición**	Área/RSF***	% At Conc****	PM	% p/p	
Ni 2p 3/2	856,2	3412	0,521	30,58	2,30	
Fe 2p	712,2	4200	0,641	35,81	2,69	
O 1s	531,6	55440	8,462	135,38	10,17	
V 2p 3/2	517,1	162	0,524	26,68	2,00	
N 1s	400,4	4453	0,680	9,52	0,71	
C 1s	284,6	576581	88,003	1056,04	79,31	% S
S 2p SOx	164,3	7660	0,380	12,18	0,91	32,5
S 2p S org			0,789	25,30	1,90	67,5

E.3. Resultados de XPS del flexicoque base

Elemento*	Posición**	Área/RSF***	% At Conc****	PM	% p/p	
Ni 2p 3/2	N/D	33	0,005	0,31	0,03	
Fe 2p	N/D	196	0,031	1,75	0,14	
O 1s	532,6	19657	3,133	50,10	4,04	
V 2p 3/2	521,6	1	0,069	3,50	0,28	
N 1s	400,4	3628	0,578	8,10	0,65	
C 1s	284,6	596780	95,115	1141,39	92,10	% S
S 2p SOx	167,4	6700	0,387	12,38	1,00	36,20
S 2p S org	164,1		0,681	21,79	1,76	63,80

*Elemento en estudio con la respectiva señal en estudio

**Posición de la energía de enlace de los electrones

*** Área en función a la sensibilidad del equipo para esa señal respectiva

**** % atómico

Apéndice F. Tabla de resultados para calibración por pulsos de los diferentes medios de reacción

F.1. Calibración en atmósfera de 10 % O₂/Ar

Gas	AMU*	PENDIENTE**	R ²
H ₂	2	4,936	0,9997
CH ₄	15	2,612	0,9998
N ₂	28	1,821	0,9998
O ₂	32	2,099	0,9997
CO ₂	44	1,818	0,9998
CO	28	1,607	0,9981

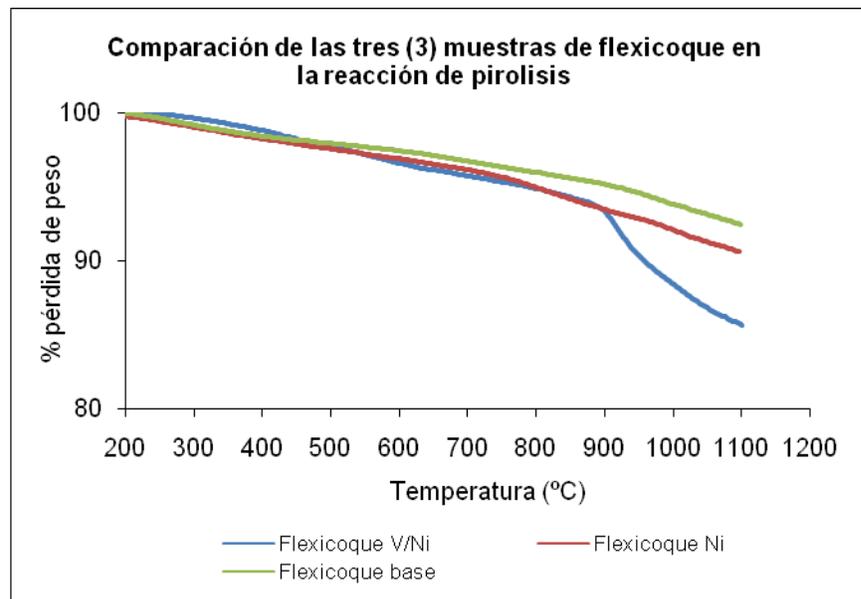
F.2. Calibración en atmósfera de 20 % CO₂/Ar

Gas	AMU*	PENDIENTE**	R ²
H ₂	2	15,428	0,998
CH ₄	15	2,853	0,999
N ₂	18	2,173	0,998
O ₂	32	2,413	1,000
CO ₂	44		
CO	28	1,782	0,999

F.3. Calibración en atmósfera de Ar saturado en vapor de agua

Gas	AMU*	PENDIENTE**	R ²
H ₂	2	7,112	0,9998
CH ₄	15	1,520	0,9991
N ₂	28	1,436	0,9998
O ₂	32	1,719	0,9999
CO ₂	44	1,818	0,9998
CO	28	0,999	0,9992

Apéndice G. TGA de la reacción de pirolisis de las tres (3) muestras de flexicoque



Apéndice H. Hoja de cálculo para la reacción de pirolisis

	A	B	C	D	E
1	Gas	Áreas	moles	mg	% en coque
2	Hidrógeno	4,20E-05	B2*sensib.H ₂	C2*2	=D2*100/B12
3	Metano	1,42E-05	B3*sensib.CH ₄	C3*16	=D3*100/B12
4	Monóxido	1,80E-06	B4*sensib.CO	C4*28	=D4*100/B12
5	Dióxido	7,18E-07	B5*sensib.CO ₂	C5*44	=D5*100/B12
6	Hidrógeno alq.		C3*2	C6*2	=D6*100/B12
7	Hidrógeno total		C2+C6	C7*2	=D7*100/B12
8	Total Gases		C2+C3+C4+C5+C6		=B10*100/B12
9	H ₂ aromático/H ₂ alquílico		C2/C6		
10	Peso de muestra (mg)=	20,866			

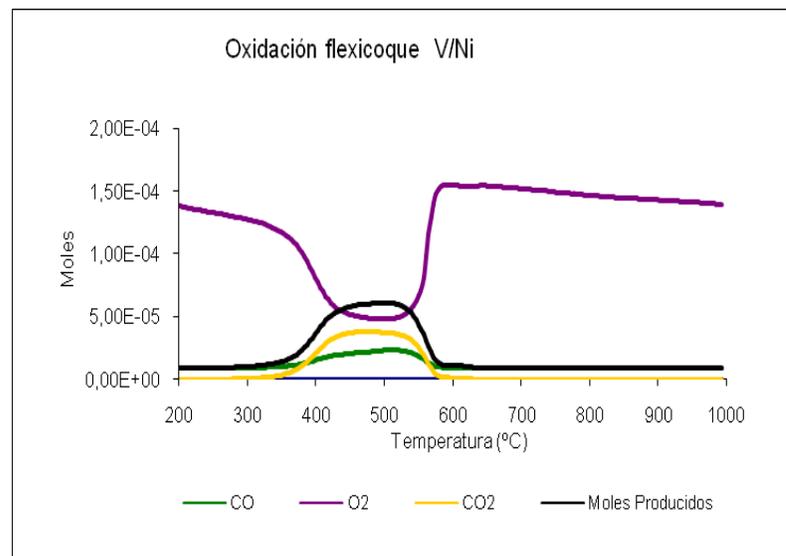
Apéndice I. Hoja de cálculo para la reacción de oxidación

El cuadro anterior se utilizó también para el cálculo de los resultados para las reacciones de oxidación, tomando en cuenta las relaciones de porcentaje de carbón, cuyo cálculo es mostrado a continuación:

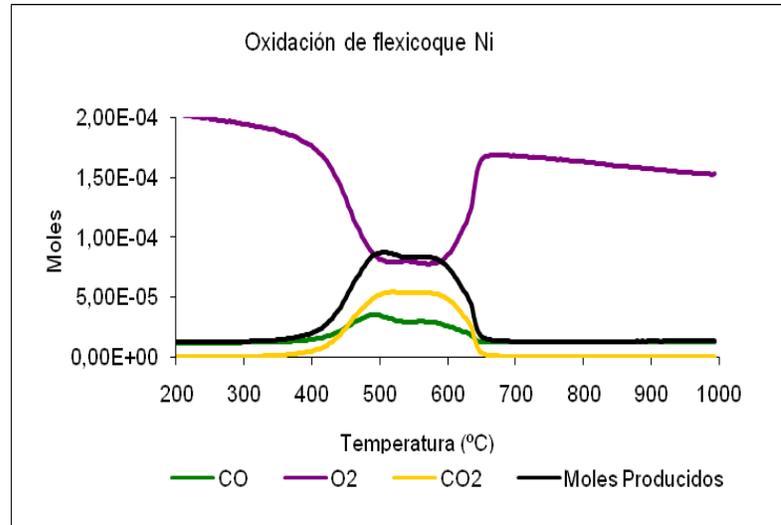
	A	B	C	D	E
1	Material	Peso Inicial (mg)	% C	Peso en Carbón (mg)	Relación
2	Flexicoque V/Ni	19,82	77,64	$=(B2 * C2) / 100$	$=D3 / D1 (1,26)$
3	Flexicoque Ni	20,23	85,169	$=(B3 * C3) / 100$	$=D3 / D2 (1,13)$
4	Flexicoque base	20,70	94,04	$=(B4 * C4) / 100$	$=D3 / D3 (1,00)$
5	Coque P	21,00	87,35	$=(B5 * C5) / 100$	$=D3 / D4 (1,06)$

Apéndice J. QMS de la reacción de oxidación de las tres muestras de flexicoque

J.1. QMS de flexicoque V/Ni



J.2. QMS de flexicoque Ni



J.3. QMS de flexicoque base

