

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA**



**“CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y REACTIVIDAD DE COQUES DE  
PETRÓLEO”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por el Br. Rendón López, Edgard Alfredo para optar al título de Licenciado en Química

Caracas, Julio 2010

## INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1. Coque de Petróleo.....	11
2.1.1. Proceso de Coquización.....	11
2.1.2. Tipos de Coque.....	14
2.2. Emulsión Catalítica.....	22
2.3. Gasificación, Proceso de Conversión de Material Carbonoso.....	24
2.3.1. Química de gasificación.....	25
2.3.2. Tecnologías de Gasificación.....	27
2.3.3. Impacto Ambiental Debido a las Tecnologías de Gasificación.....	31
2.4. Antecedentes.....	32
3. OBJETIVOS.....	34
3.1. Objetivos Generales.....	35
3.2. Objetivos Específicos.....	35
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
4.1. Reactivos.....	37
4.1.1. Muestras carbonosas.....	37
4.1.2. Acetatos.....	37
4.1.3. Solventes.....	37
4.1.4. Gases.....	37
4.2. Instrumentos.....	38
4.3. Introducción a las Técnicas a Emplear.....	38
4.3.1. Espectrometría de Masas Cuadrupolar.....	38
4.3.2. Técnicas de Análisis de Reacción.....	42
4.4. Esquema de trabajo.....	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos.....	49

5.1.1. Análisis elemental.....	49
5.1.2 Análisis textural de los materiales carbonosos.....	50
5.1.3. Caracterización de la distribución de los metales en la superficie de los materiales carbonosos por XPS.....	50
5.2 Reactividad de las muestras carbonosas.....	52
5.2.1. Reacciones de TPO.....	56
5.2.2. Reacción con Ar saturado con agua.....	62
5.2.3. Reacción de gasificación en Ar saturado con agua para las mezclas mecánicas de residual de vacío y acetatos de K y Ni.....	69
6. CONCLUSIONES.....	75
7. RECOMENDACIONES.....	78
8. APÉNDICE.....	84

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición del Flexicoque obtenido en Amuay.....	15
Tabla 2. Composición del Coque de Petróleo.....	17
Tabla 3. Producción Actual y a Futuro de Coque de Petróleo en Venezuela.....	20
Tabla 4. Características del Coque de Petróleo Venezolano.....	21
Tabla 5. Análisis elemental de carbono y azufre para las muestras carbonosas seleccionadas.....	49
Tabla 6. Análisis textural de los materiales carbonosos.....	50
Tabla 7. Relaciones atómicas para las especies analizadas por XPS de las distintas muestras de flexicoques.....	51
Tabla 8. Condiciones experimentales para TPO.....	55
Tabla 9. Condiciones experimentales seleccionadas para los experimentos de Ar saturado con agua.....	56
Tabla 10. Resultados obtenidos del análisis termo gravimétrico para la reacción de combustión de las muestras carbonosas.....	58
Tabla 11. Resumen de las reacciones con Ar saturado con agua para las muestras de carbonosas.....	65
Tabla 12. Resumen de los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico para los distintos residuales de vacío estudiado en el presente trabajo.....	71
Tabla 13. Áreas de los principales gases formados en la reacción de gasificación en Ar saturado con agua.....	73

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama del proceso de flexicoquización. Tecnología Exxon.....	12
<b>Figura 2.</b> Níquel octaetilporfirina.....	16
<b>Figura 3.</b> Níquel etioporfirina.....	16
<b>Figura 4.</b> Vanadil octaetilporfirina.....	16
<b>Figura 5.</b> Vanadil ftalocianina.....	16
<b>Figura 6.</b> Ejemplo de emulsión w/o preparada con un gasóleo de vacío con fines catalíticos.....	23
<b>Figura 7.</b> Gasificador lecho fijo.....	29
<b>Figura 8.</b> Gasificador Lecho Fluidizado.....	29
<b>Figura 9.</b> Gasificador Lecho de Arrastre.....	30
<b>Figura 10.</b> Diagrama en bloque de una planta de Gasificación convencional.....	31
<b>Figura 11.</b> Espectrómetro de masas (cuadrupolo).....	41
<b>Figura 12.</b> Cuadrupolo de masas, marca Pfiffer Vacuum, modelo Omnistar.....	41
<b>Figura 13.</b> Termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx.....	43
<b>Figura 14.</b> Burbujeador para saturación de Ar con vapor de agua.....	45
<b>Figura 15.</b> Esquema de preparación de muestras de flexicoque.....	47
<b>Figura 16.</b> TPO para la misma muestra de grafito variando la masa utilizada....	53
<b>Figura 17.</b> Señales de CO <sub>2</sub> dadas por el QMS de un mismo tipo de Flexicoque, masa 1=6 mg; masa 2=1mg.....	54
<b>Figura 18.</b> TGA y DTG para la combustión del carbón activado.....	57
<b>Figura 19.</b> Señales de agua, oxígeno y dióxido de carbono obtenida por el QMS para la reacción de combustión del carbón activado.....	57
<b>Figura 20.</b> Señales de dióxido de carbono para la combustión de los coques retardados y patrones.....	60
<b>Figura 21.</b> Señales de dióxido de carbono para la combustión de los flexicoques.....	61
<b>Figura 22.</b> TGA de la reacción del grafito con Ar saturado con agua.....	62

<b>Figura 23.</b> Señales del QMS para la reacción de grafito con Ar saturado con agua.....	63
<b>Figura 24.</b> TGA para la reacción de gasificación en Ar saturado con agua para el coque Amuay.....	64
<b>Figura 25.</b> TGA para la reacción de gasificación con Ar saturado con agua de las tres muestras de flexicoques.....	64
<b>Figura 26.</b> Señales de los gases principales que se forman en la reacción del flexicoque desmetalizado con Ar saturado con agua.....	67
<b>Figura 27.</b> Señales de los gases principales que se forman en la reacción del Flexicoque Ni con Ar saturado con agua.....	68
<b>Figura 28.</b> Señales de los gases principales que se forman en la reacción del Flexicoque V/Ni con Ar saturado con agua.....	68
<b>Figura 29.</b> Gasificación del grafito con K/Ni en Ar saturado con agua.....	70
<b>Figura 30.</b> Descomposición térmica en Ar saturado con agua del residuo de vacío con la mezcla de metales Ni/K.....	70
<b>Figura 31.</b> Señales de CO para la reacción de los residuales de vacío en Ar saturado con agua.....	72

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

MMB	Millones de barriles
API	Instituto de petróleo americano
HDH	Proceso de hidrotatamiento
T/día	Toneladas por día
W/O	Emulsiones de aceite en agua
MBD	Miles de barriles diarios
atm	Atmósfera
CRP	Centro de refinación de paraguana
FKAY	Flexicoque amuay
ppm	Partes por millón
CVG	Corporación Venezolana de Guayana
TD	Tonelada por día
$\Delta H$	Entalpía, (kJ/mol)
ASU	Unidad de fraccionamiento de aire
IGCC	Gasificación integrada a ciclo combinado
V	Unidad de potencial eléctrico
m/q	Relación masa carga
ms	Microsegundo
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis termogravimétrico
DTA	Análisis térmico diferencial
DTG	Primera derivada del TGA (%/min)
XPS	Rayos X de fotoelectrones
m	Masa (g)
AMU	Masa atómica
$r^2$	Coefficiente de correlación
QMS	Cuadrupolo de masas
V	Volumen (mL)

## **1. INTRODUCCIÓN**

El yacimiento más grande de petróleo en Venezuela se encuentra 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 mas de 1000 MMB en su totalidad y con una disponibilidad de explotación hasta 320 MMB. Estos crudos se clasifican como extra-pesados por tener densidades menores a 10 grados API, obteniéndose a partir de estos bajos porcentajes de destilados livianos, su contenido de contaminantes, principalmente compuestos sulfurados, tienden a aumentar a medida que la densidad API va disminuyendo. Debido a la necesidad de producción de las fracciones más ligeras de petróleo, como naftas, gasolina, kerosén y diesel; las refinerías de petróleo fueron adaptándose, procesando petróleo más pesado para atender la demanda de productos ligeros y medianos. Estos procesos de refinación son la destilación atmosférica y destilación al vacío, a ellos se han sumado los procesos de mejoramiento de crudos denominados coquización e hidroconversión profunda HDH con el objetivo de aumentar la calidad y valorizar los residuos provenientes de la destilación al vacío, que son mayores en cantidad debido a las propiedades del crudo venezolano.

Del proceso de coquización se obtiene un residuo sólido conocido como coque de petróleo en un alto porcentaje, las características de este residuo van a depender del tipo de coquización, es decir de las condiciones de operación del proceso. El coque de petróleo está constituido por aglomerados de partículas sólidas en un estado no gráfico el cual posee metales como níquel y vanadio, originalmente presentes en el crudo, además posee un bajo contenido en cenizas. Estas propiedades lo diferencian sustancialmente del carbón fósil, que posee usualmente altas cantidades de ceniza de naturaleza principalmente silíceo. El coque de petróleo es físicamente duro, quebradizo, poroso de color variable entre gris y negro, además es insoluble en agua.

Actualmente, este residuo se produce en una alta cantidad, alrededor de 20.000 T/día, y se espera un aumento considerable del mismo debido a la apertura de nuevas refinarías y mejoradores en la Faja Petrolífera del Orinoco. El coque en la

actualidad, es exportado para la obtención de energía en las plantas termoeléctricas y para calentamiento de hornos cementeros; sin embargo, los diversos usos de este residuo generan emisiones contaminantes que afectan de manera importante al ambiente, lo que ha contribuido a la disminución significativa de su demanda en el mercado, debido a las nuevas tendencias y leyes ambientalistas.

Debido a las investigaciones realizadas para el aprovechamiento del coque, se descubrió que a partir del proceso de gasificación, se puede obtener gas de síntesis, de manera similar al obtenido con el carbón. La principal diferencia del proceso de gasificación del coque de petróleo con respecto al carbón es la presencia de elementos como Ni y V, los cuales, pueden ser recuperados adecuadamente para la industria metalúrgica y la fabricación de catalizadores. Lo que se desea verificar en este trabajo especial de grado es la posible actividad catalítica del Ni, V y otros metales durante los procesos de coquización retardada y gasificación, usando coques de petróleo y residuales puros y emulsionados en sistemas inversos (W/O). Con la finalidad de preparar los diferentes sistemas carbonosos, se emplearán métodos rutinarios de impregnación de sólidos y mezclas mecánicas, así como la novedosa formulación y descomposición de emulsiones catalíticas W/O.

## **2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1. Coque de petróleo

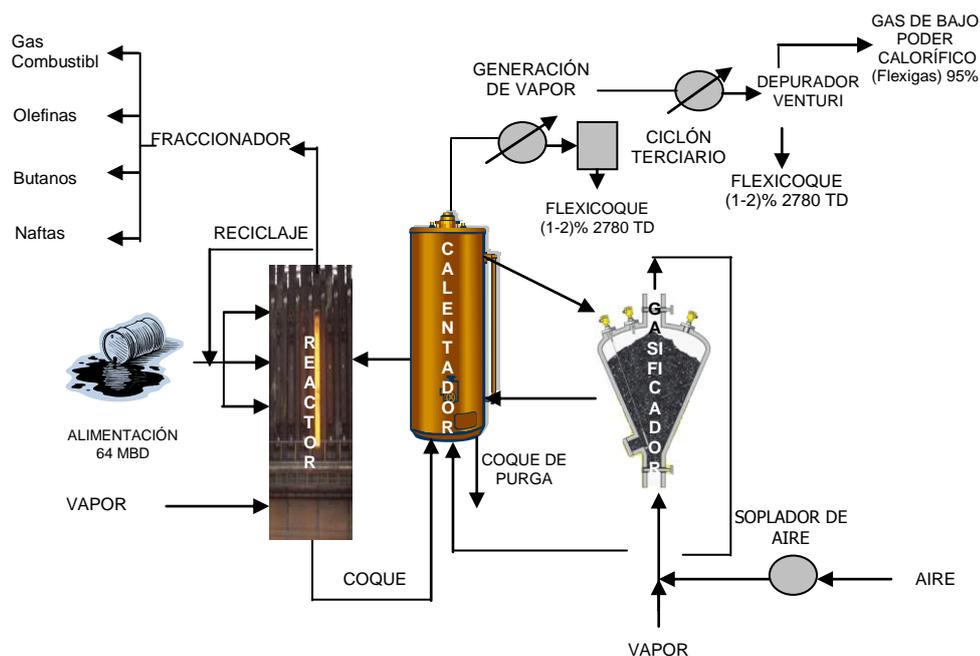
El coque como se ha mencionado anteriormente es un residuo sólido, proveniente del proceso de coquización de residuos provenientes de las fracciones pesadas del petróleo, para poder clasificarlo y caracterizarlo es necesario conocer e identificar los distintos tipos del proceso que son utilizados actualmente en Venezuela.

### 2.1.1 Proceso de Coquización

Como ya se mencionó la coquización es un proceso de destilación destructiva utilizando calor. Este proceso descompone las fracciones pesadas de petróleo provenientes del residuo del petróleo a temperaturas de 400 a 600 °C, aproximadamente. Los procesos de coquización se pueden dividir en dos tipos principales: *Coquización retardada* y *flexicoquización* ambos utilizados en Venezuela.

***Flexicoquización:*** Se desarrollo, 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 Toa (Japón), con una capacidad de 20 MBDO [1]. Este proceso consiste en la combinación de desintegración térmica de hidrocarburos, gasificación del carbono y operación de lechos fluidizados en un medio oxidante. La alimentación pasa por un reactor donde ocurre la desintegración térmica del material inicial por el contacto de 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 del calentador es proporcionar una temperatura de 593 °C, la presión a la cual se debe trabajar es de 3,2 atm. Las unidades de flexicoquización convierten el 98 % de las fracciones pesadas de crudo en flexigas (gas de bajo poder calorífico), naftas, destilados livianos y gasóleos.

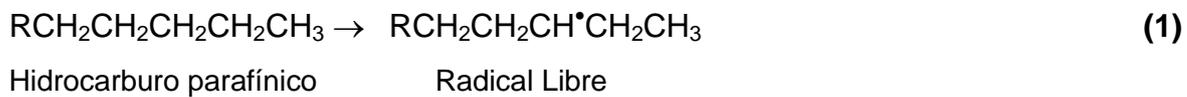
En Venezuela el proceso de Flexicoquización fue patentado por la tecnología Exxon, instalando el primer y único flexicoquizador en la refinería de Amuay en el año de 1952, siendo esta una de las cinco unidades existentes de flexicoquización en el mundo y la única en Suramérica.



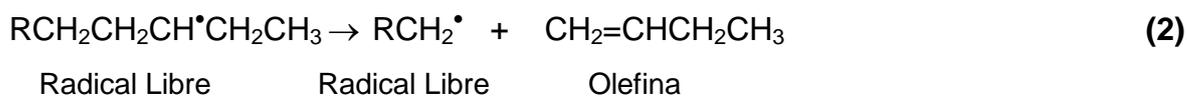
**Figura 1.** Diagrama del proceso de flecoquización. Tecnología Exxon. [1]

**Coquización Retardada:** Es un proceso de mayor capacidad a nivel mundial, patentado por la Shell, el cual consiste en el craqueo térmico de residuos, en donde se fragmentan las moléculas convirtiéndolas en destilados de alto valor, mediante elevadas temperaturas (aproximadamente 504 °C), para obtener así coque de petróleo. En este craqueo se forman radicales libres y a partir de estos se obtienen olefinas. La inestabilidad de las olefinas formadas producen reacciones secundarias, tales como la polimerización de olefinas, formando moléculas de alto peso molecular, ciclización de olefinas a naftenos, deshidrogenación de naftenos a aromáticos y condensación de moléculas aromáticas [2], las cuales son las responsables de la formación del coque de petróleo.

## Formación de Radical Libre



## Reacción de Propagación



## Reacción de Terminación



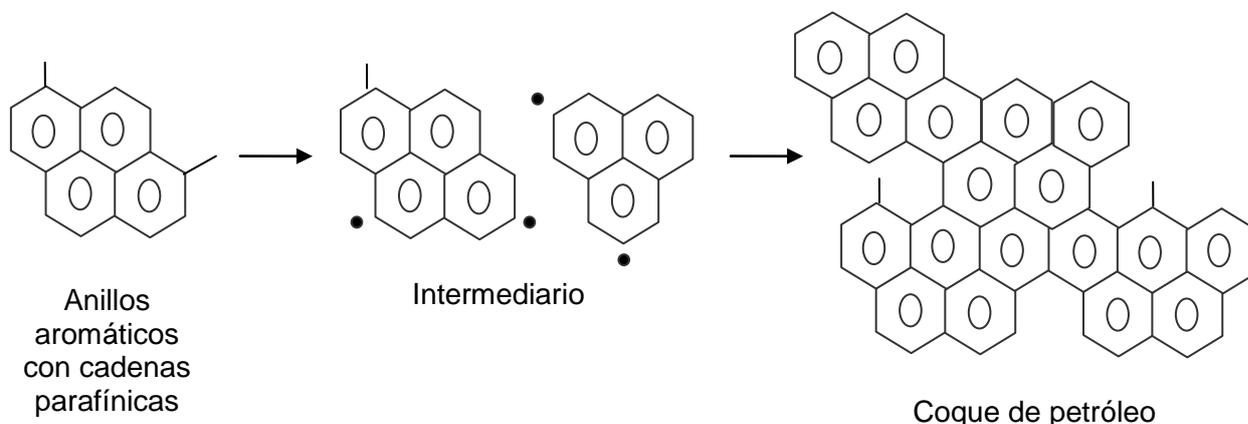
## Ciclización de olefinas



## 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.  $496\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 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 se deposita en el fondo de los tambores este es removido usando agua a alta presión. Las condiciones generalmente son  $T = 466^{\circ}\text{C}$  y presiones entre  $0,21\text{-}0,34$  bars y se obtienen rendimientos del  $30\%$ .

En Venezuela operan 5 refinerías y mejoradores que utilizan este proceso, las cuales se identifican como Complejo Refinador Paraguaná (CRP, Amuay y cardón), Petroanzoategui, Petrocedeño, Petropiar y Petromonagas.

### 2.1.2. Tipos de Coques

Conocidos los procesos de coquización a continuación se explica en forma detallada los distintos tipos de coques y sus principales características:

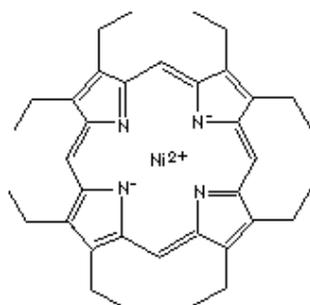
a) *Flexicoque*: es el producto sólido del proceso de flexicoquización de las fracciones más pesadas del crudo, en el cual se concentran la mayor cantidad de contaminantes (azufre, metales, ceniza). Este coque se emplea como combustible de bajo azufre o en la industria del cemento. Además, se puede procesar para extraer los metales (níquel y vanadio), que por la atmósfera oxidante del proceso se encuentran como óxidos de níquel y vanadio ( $\text{Ni}_2\text{O}$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), muy valiosos en la industria metalúrgica y siderúrgica, particularmente el níquel es importante para la obtención del acetato de níquel utilizado como catalizador en el proceso de HDH-plus. En Venezuela, se obtiene este coque en el complejo refinador de Paraguaná (Refinería Amuay), el cual tiene las características descritas en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición del Flexicoque obtenido en Amuay [3]

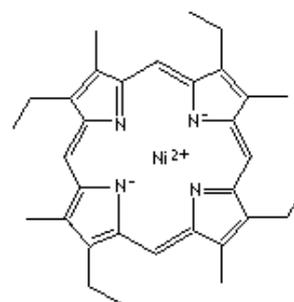
<b>Elementos</b>	<b>FKAY (Alto Vanadio)</b>	<b>FKAY (Bajo Vanadio)</b>
Carbón, % p/p	79,23	88,44
Humedad, % p/p	47,3	0,3
Cenizas, % p/p	11	2,4
Materia Volátil, % p/p	N/A	2,6
Azufre, % p/p	2,5	2,5
Vanadio, % p/p	9,3	1,3
Níquel, % p/p	0,7	0,2
Sodio, % p/p	0,3	0,1
Poder Calorífico, BTU/Lb	5000 – 5300	7000 – 7300
Densidad, Lb/ft <sup>3</sup>	27,6	55
Dureza HGI	N/A	35

b) *Coque de Petróleo*: es un producto residual con elevado contenido en carbono, resultante de la pirólisis de las fracciones pesadas obtenidas en la refinación del petróleo, que ha pasado a través de un estado líquido cristalino (también

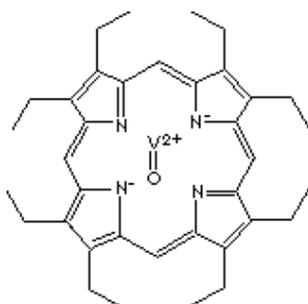
denominado mesofase) durante el proceso de coquización y que está constituido por carbono no grafitico pero grafitizable. Similar al proceso de flexicoquización se aumenta el contenido de carbono y se disminuye el material volátil. Este proceso se lleva a cabo en una atmósfera reductora (ausencia de oxígeno) por lo que los metales como Ni y V se encuentran como porfirina (las estructuras se muestran en las Figuras 2, 3, 4 y 5).



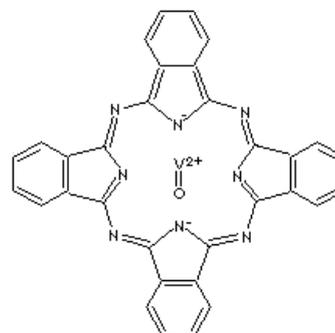
**Figura 2.** Níquel octaetilporfirina



**Figura 3.** Níquel etioporfirina



**Figura 4.** Vanadil octaetilporfirina



**Figura 5.** Vanadil ftalocianina

Básicamente, el coque de petróleo o coque retardado (delayed coke) se puede clasificar en cuatro tipos de acuerdo al tipo de alimentación:

- Coque de petróleo perdigón.
- Coque de petróleo regular o esponja.
- Coque de petróleo tipo aguja
- Coque de petróleo de recarburación.

La obtención de uno u otro depende, en parte, de las variables operativas, pero sobre todo de las características de los residuos de partida, los cuales tienen distinta procedencia.

Las características generales del coque obtenido por el proceso de coquización retardada son presentadas en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Composición del Coque de Petróleo [4]

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

Es importante recordar que el crudo previamente acondicionado se somete a una destilación atmosférica en la que se obtienen además de gases y naftas, un residuo que contiene la mayor parte del azufre, nitrógeno, metales pesados y fracciones pesadas de petróleo (asfáltenos, resinas, etc.) denominado residuo atmosférico. Este residuo alimenta a la columna de destilación al vacío donde se obtienen una serie de fracciones y un nuevo residuo denominado residuo de vacío. Este residuo dará lugar, dependiendo de las características del crudo de partida, bien al coque de combustión, o bien al regular. En muchas refinerías, con el fin de aumentar el rendimiento de las fracciones ligeras (gasolinas, gas-oil, etc.) existen otra serie de procesos como el craqueo catalítico o la pirólisis, los cuales dan lugar a otros

residuos, con menos impurezas que los anteriores, denominados aceite decantado (el primero) y Fuel-Oil de Pirólisis (el segundo). Estos residuos, una vez coquizados, dan lugar al coque tipo aguja y al de re-carburación, respectivamente.

Estos coques de petróleo sin tratamiento térmico posterior a elevadas temperaturas 1200-3000 °C, conocido como proceso de calcinación son denominados *coque de petróleo verde* [4], a su vez al someterlos a dicho tratamiento se obtienen los coques de petróleo calcinado de mayor uso comercial (coque regular y coque tipo aguja), los cuales se caracterizan principalmente por tener un porcentaje de volátiles prácticamente igual a cero.

*b.1) Coque perdigón:* Se obtiene como resultado de la coquización de residuos de petróleos con altas concentraciones de asfáltenos y alto contenido de oxígeno. La presencia de aromáticos inhibe la formación de este tipo de coque [5].

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 que no necesita tratamiento de calcinación para ser usado a nivel comercial, siendo éste utilizado como catalizador en la producción de dióxido de titanio y como relleno en los hornos de los lechos de las industrias de aluminio. Este tipo de coque es el más barato de todos y es el de mayor producción a nivel mundial.

*b.2) Coque regular o esponja:* Es el resultado de la coquización del residuo de petróleo con alta o moderada concentración de material resino-asfáltico [6]. 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, también es utilizado en calderas para generación de energía eléctrica. Es empleado en la fabricación de electrodos para la producción de

aluminio por medios electrolíticos, debe ser tratado a una temperatura superior (1350 °C aproximadamente) debido a su tendencia a contraerse cuando se le somete a un tratamiento térmico [7]. Este último es el único uso, además de almacenar y exportar, que se le da a este coque de petróleo específicamente en las empresas productoras de aluminio de la CVG, como la CVG Alcasa [8], Venalum [9], Carbonorca [10].

*b.3) Coque 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 [5]. 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 alargada. Este coque es utilizado para la fabricación de electrodos de grafito, donde se debe someter a una temperatura de 2600-2800 °C para conseguir un material con las características apropiadas. La calidad final del producto calcinado depende de la propia calidad del material verde, de las condiciones de calcinación utilizadas, como son la velocidad de producción, la temperatura del horno, el tiempo de residencia y el procedimiento de enfriamiento, que a su vez dependen del equipo de calcinación que se utilice.

*b.4) Coque 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 [6,7].

La producción actual de refinerías y mejoradores del país, en cuanto al coque de petróleo, se indica en la Tabla 3 y por medio de ella puede observarse la alta obtención de dicho material residual en la refinerías del país, además se vislumbra un incremento de estos valores al poner en operación la Refinería Cabruta y otros mejoradores cercanos a la Faja Petrolífera del Orinoco [11].

**Tabla 3.** Producción actual y a futuro de Coque de Petróleo en Venezuela [11]

<b>Refinería / Mejorador</b>	<b>Producción de coque TD</b>	<b>Capacidad MBD</b>
Amuay (CRP)	2000	40
Cardón (CRP)	3200	60
Petroanzoategui (Petrozuata)	3000	52
Petrocedeño (Sincor), (PDVSA-TOTAL-STATOL)	6000	107
Petropiar (Ameriven), (PDVSA-COP-CHEVRON-TEXACO)	4000	62
Petromonagas (Cerro Negro), (PDVSA - bp)	2300	48
<b>SUB -TOTAL</b>	<b>20500</b>	
Cabruta (Año de inicio de 2019)	10000	-----
Complejo de procesamiento XPI (Año de inicio de operación 2019)	21660	-----
Complejo de procesamiento XPPII (Año de inicio de operación 2019)	13100	-----
Complejo de procesamiento XPPIII (Año de inicio de operación 2019)	6350	-----
<b>SUB-TOTAL</b>	<b>51050</b>	
<b>TOTAL *</b>	<b>72550</b>	

**Tabla 4.** Características del Coque de Petróleo venezolano [3]

Característica	Coque Retardado		
	Amuay	Cardón	Mejoradores
Azufre, % peso	4,5	4,5	4,5
Vanadio, % peso	0,2	0,3	0,2
Níquel, % peso	N/A	N/A	400 ppm
Sodio, % peso	N/A	N/A	100 ppm
Humedad, % peso	8,6	12 máx	10
Cenizas, % peso	0,7	0,5 - 2	N/A
Materia Volátil, % peso	9,2	10 – 12	10 – 11
Poder Calorífico, BTU/lb	14.000 – 14.200	142.00 – 14.500	N/A
Densidad, lb/ft <sup>3</sup>	65	N/A	60
Dureza HGI	50 – 55	70 – 80	50 – 70

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

Actualmente, el coque venezolano, al igual que el carbón es exportado en un 90% a países como Estados Unidos 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 ( $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ), por lo cual dicho mercado se está viendo afectado, siendo la principal consecuencia la acumulación de dicho material carbonoso en las refinerías de nuestro país 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 estas tecnologías se desea estudiar la posibilidad de

preparación de emulsiones catalíticamente activas en un paso previo a los procesos de coquización empleando sales precursoras con metales activos. Otra de estas tecnologías a estudiar es la conversión del material residual mediante la licuación directa e indirecta. La licuación directa es de bajo interés comercial y consiste en una extracción inicial de la materia con solventes orgánicos seguido de un hidrocrqueo para obtención directa de combustibles líquidos, mientras que la licuación indirecta, 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.

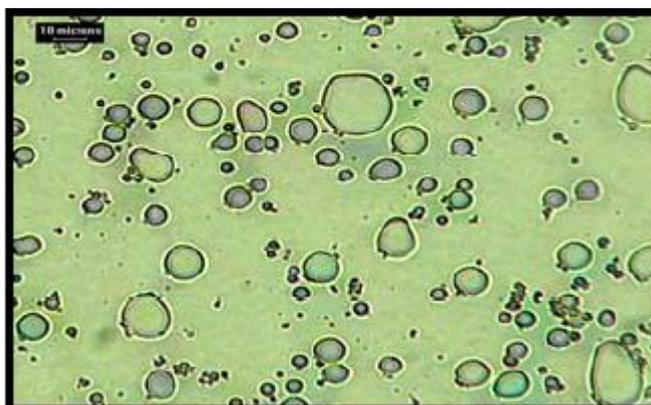
## **2.2. Emulsión Catalítica**

Como se mencionó anteriormente la preparación de emulsiones catalíticamente activas es una de las alternativas que está siendo estudiada actualmente para la transformación de residuales y crudos pesados y extrapesados. Las emulsiones no son más que mezclas de dos fases inmiscibles, generalmente de aceite y agua, donde uno de ellos se encuentra altamente disperso en forma de gotas dentro del otro. La formación y estabilidad de esta dispersión depende entre otras cosas del área de contacto entre las dos fases. Entre los parámetros que afectan la formación de emulsiones destacan: diferencia de viscosidad entre las fases, tipo de fase orgánica, naturaleza química del surfactante empleado para mantener estable la emulsión, temperatura, energía y tipo de mezclado, entre otros. En general, a nivel de yacimientos durante la extracción de los crudos se forman espontáneamente emulsiones estables agua/aceite (w/o), que requieren ser separadas antes de la refinación mediante el llamado proceso de desalación. Así mismo, se ha observado la formación espontánea de emulsiones en los cuerpos de agua como consecuencia de derrames accidentales de hidrocarburos.

Recientemente, este fenómeno interfacial ha sido aprovechado a nivel de refinación, donde es utilizado para el mejoramiento y conversión de hidrocarburos pesados en

productos de mayor interés comercial. En estos procesos de refinación se formulan dispersiones w/o con gotas de tamaño microscópico, empleando aditivos especiales capaces de generar emulsiones catalíticamente activas. Utilizando esta metodología, es posible sintetizar catalizadores no soportados cuyo tamaño puede llegar al orden de los nanómetros ( $10^{-9}$  m).

En este trabajo de investigación se revisará brevemente el comportamiento térmico de estas emulsiones preparadas con sales de metales comprobadamente activos en gasificación. Las sales precursoras son transformadas en fases catalíticamente activas, directamente en condiciones de proceso y dentro del mismo medio de reacción; se pretende entonces que el catalizador esté formado en una etapa previa a la entrada a la unidad de reacción.



**Figura 6.** Ejemplo de emulsión w/o preparada con un gasóleo de vacío con fines catalíticos. [12]

### 2.3. Gasificación, Proceso de Conversión de Material Carbonoso

La búsqueda de fuentes de energía eficientes siempre ha sido un gran desafío para los seres humanos. Antes de la explotación petrolera, una de las principales fuentes de energía utilizadas provenía del carbón, el cual era calentado a temperaturas que se encontraban alrededor de los 1200 y 1500 °C (gasificación) para generar un gas con poder calorífico empleado para iluminación de las ciudades ("town gas"). Luego con la llegada del petróleo y el gas natural dicho proceso dejó de tener aplicaciones prácticas y sería hasta mediados del siglo XX que dicho proceso retomaría importancia. En forma general la gasificación se describe como un proceso químico basado en la oxidación parcial, principalmente, de combustibles sólidos y fracciones de petróleo pesado que conduce a la obtención de gases, ya sea una mezcla de CO e H<sub>2</sub> 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 es 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. Es importante resaltar que existe una diferencia significativa en cuanto al carbón y el coque de petróleo, el carbón que es extraído de las minas contiene Fe, Si, Al y S, entre otros elementos. En particular, la presencia del Si como SiO<sub>2</sub> (sílice) en el carbón conduce durante la gasificación a alta temperatura a la obtención de un material vítreo el cual atrapa todos los demás elementos y es usado para la industria de la construcción. Estudios realizados demuestran que el coque es rico en carbono, pero además concentra del crudo original grandes cantidades S y metales como el V y Ni, entre otros. La presencia de estos elementos lo diferencian principalmente del carbón fósil y ésta es importante ya que podría permitir la obtención de "coques a la carta". Este concepto se refiere simplemente a la posible

actividad catalítica que puedan tener los metales durante el proceso de coquificación retardada, para ser utilizados en la posterior gasificación. En la preparación de estos coques especiales se emplearan métodos rutinarios de impregnación de sólidos y mezclas mecánicas, así como la novedosa formulación y descomposición de emulsiones catalíticas W/O mencionadas anteriormente.

### 2.3.1 Química de la Gasificación

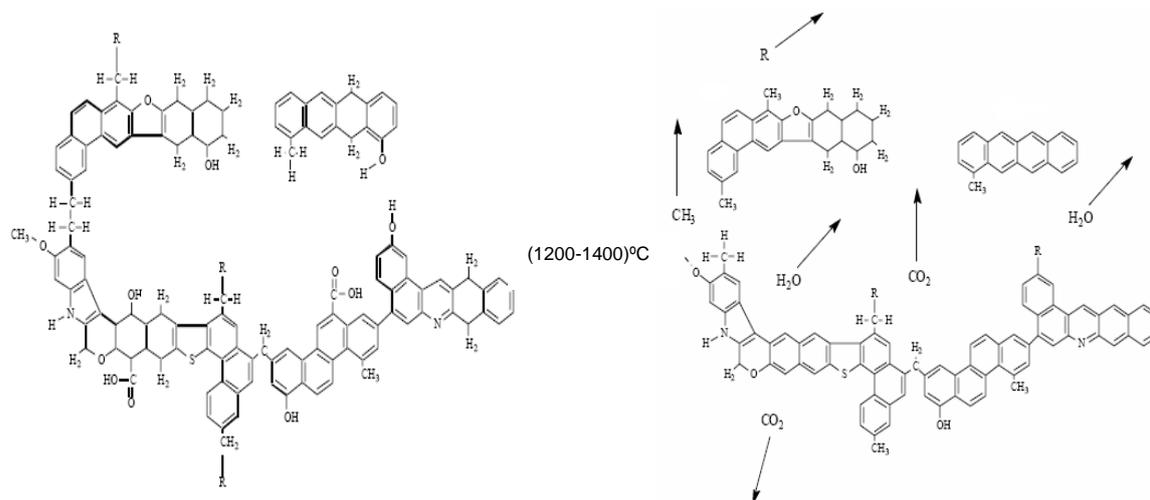
La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (residuo orgánico) es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua).

En el proceso de gasificación tienen lugar una gran variedad de reacciones que pueden ocurrir en paralelo y en serie cuyo orden de importancia relativa depende de las condiciones de operación y del agente gasificante utilizado. Estos procesos se representan por las siguientes reacciones químicas:

#### Pirolisis

El proceso de pirólisis consiste en la descomposición de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de oxígeno u otros reactantes. La importancia de este proceso está, no sólo en su propia aplicación, sino que además se trata de una etapa previa que ocurre en los procesos de gasificación y combustión.





## Combustión

Tiene lugar cuando el agente gasificante es un oxidante como oxígeno o aire e implica el conjunto de reacciones de oxidación, tanto homogéneas como heterogéneas, fundamentalmente exotérmicas, mediante las que se genera el calor necesario para que el proceso se mantenga.



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:



### Desplazamiento de Agua (Water gas shift)

La relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  puede aumentarse por medio de la reacción conocida con el nombre de desplazamiento de agua, (water gas shift) [15], 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). Así como 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 [14].

### Reacción de Boudouard

La reacción de Boudouard, presentada a continuación, disminuye la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , consumiéndolo el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  (gas de efecto invernadero).



### Metanación

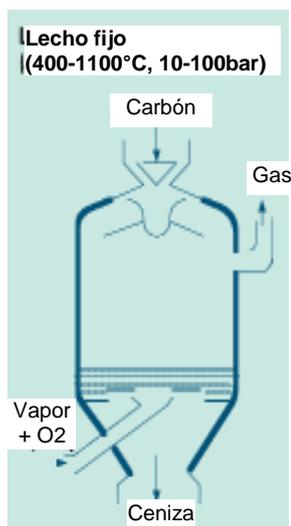
En la gasificación del carbón se puede obtener también metano, conocido como gas natural sintético. La primera reacción representada a continuación es la reacción inversa a la “steam reforming” y la segunda se conoce como la inversa de “dry reforming” [15].



### 2.3.2 Tecnologías de Gasificación

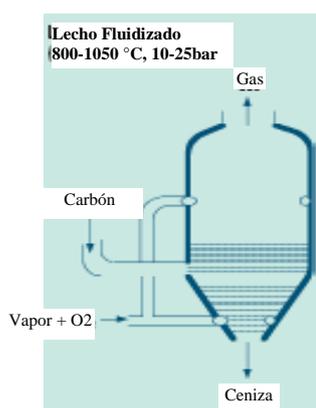
Las reacciones anteriormente mencionadas ocurren en el gasificador, que representa al reactor en la planta de gasificación. Existen a nivel comercial tres tecnologías de gasificación en función del régimen de flujo en el reactor: lecho fijo, lecho fluidizado y lecho arrastrado.

**Lecho Fijo:** El carbón se alimenta seco por el tope del reactor, y desciende lentamente reaccionando con los gases que fluyen a través en contracorriente. La toma de aire se encuentra en el fondo y los gases salen por arriba. Cerca de la parrilla, en el fondo, tienen lugar las reacciones de combustión, que van seguidas de reacciones de reducción, algo más arriba, en el gasificador. En la parte alta del gasificador tiene lugar el calentamiento y pirólisis de la carga, como resultado de la transferencia de calor por convección forzada y radiación de las zonas inferiores. Los alquitranes y productos volátiles producidos durante este proceso son transportados por la corriente de gas. Se remueven las cenizas del fondo del gasificador. El gas de síntesis al ascender por el interior del reactor disminuye su temperatura, mientras que el lecho del sólido aumenta la suya. El gas de síntesis se retira del reactor por el tope a una temperatura moderada entre 400-500 °C, mientras la escoria y el slag (material vitrificado) fundidos se eliminan por el fondo. [16, 17,18]



**Figura 7.** Gasificador lecho fijo [21]

**Lecho Fluidizado:** Las partículas de combustible secas se introducen en un flujo ascendente de gas, en el que se encuentran suspendidas mientras se produce la reacción, como puede observarse en la Figura 8. La desventaja de este sistema es la necesidad de utilizar temperaturas tales que originan la aglomeración del lecho de partículas, para así poder obtener conversiones del carbón a gas de síntesis aceptables, pero resulta que la aglomeración causa disminución de la fluidización. El rango de temperatura está entre 800-1050°C.

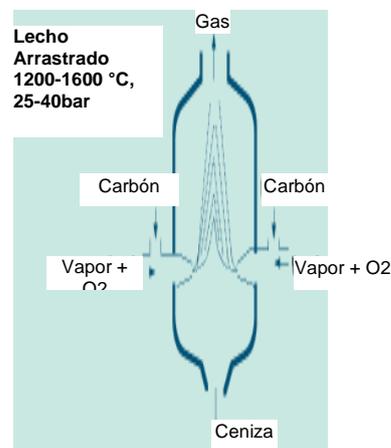


**Figura 8.** Gasificador Lecho Fluidizado [21]

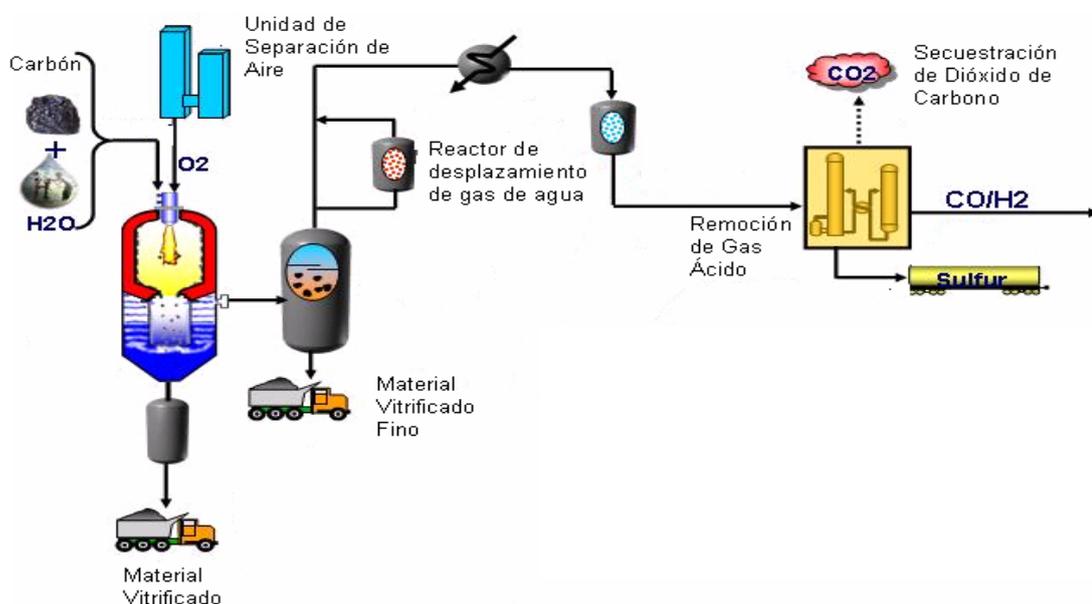
**Lecho de Arrastre:** El carbón y los agentes gasificantes fluyen en la misma dirección, con temperaturas elevadas alrededor de 1200-1600 °C y velocidades muy superiores a las que se observan en el resto de los gasificadores, identificando que

los tiempos de residencia son muy cortos [17]. El carbón pulverizado se puede inyectar en forma de polvo seco o de pasta húmeda (slurry). El material mineral se convierte en un slag y en sustancias gaseosas como sulfuro de hidrógeno y amoníaco.

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.



**Figura 9.** Gasificador Lecho de Arrastre [21]

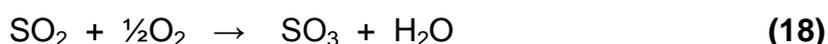


**Figura 10.** Diagrama en bloque de una planta de Gasificación convencional

### 2.3.3 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<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 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<sub>2</sub>, mercurio y metales pesados.

*Contaminantes atmosféricos (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y partículas):* las emisiones de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 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<sub>2</sub>S, es recuperado en más de un 99%, por medio del proceso de Claus a ácido, 2) El NO<sub>x</sub> no es un producto de la 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<sub>2</sub>):* En la tecnología de gasificación se puede disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> hasta en un 20% en comparación con los procesos de combustión, lo cual implica reducción en la producción del gas de efecto invernadero. Además, por medio de la reacción de desplazamiento de agua (gas de shift), se incrementa la obtención de hidrógeno, y captura de CO<sub>2</sub> de forma directa, utilizando procesos comerciales y habituales en la industria de síntesis química.

## 2.4. ANTECEDENTES

La tecnología de gasificación descubierta en Alemania data de finales del siglo XIX, se basaba en la conversión del carbón, el cual era calentado a temperaturas que se encontraban alrededor de los 1200 y 1500 °C (gasificación) para generar un gas con poder calorífico, empleado para iluminación de las ciudades ("town gas"). Así mismo, la energía producida por la combustión directa de este material permitía movilizar grandes maquinarias, como lo eran los ferrocarriles. Posteriormente fueron descubiertas por Fischer y Trosch la obtención de combustibles de alto octanaje. Con la llegada del petróleo este proceso perdió importancia y no fue hasta los años 80 que recobró fuerza utilizándose como materia prima el carbón. Estudios realizados demuestran que el coque de petróleo es rico en carbono por lo que actualmente también sirve para la obtención de gas de síntesis.

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 y Venezuela, entre otros.



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo General**

Evaluar la reactividad hacia la gasificación de muestras de residuales sin tratar y emulsionados, así como de flexicoques provenientes de refinería.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

1. Caracterización fisicoquímica de las muestras carbonosas seleccionadas para este estudio.
2. Adecuar los instrumentos y equipos disponibles (termobalanza, cuadrupolo de masas) para permitir el estudio del proceso de gasificación de materiales carbonosos y emulsiones Agua/Aceite.

3. Ensayar metodologías para la adición de sales de posible actividad catalítica en materiales carbonosos.
4. Evaluar la influencia de metales presentes originalmente o adicionados en la reactividad de los materiales carbonosos.

## **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los experimentos y análisis de esta investigación se realizaron en las instalaciones de PDVSA-INTEVEP, específicamente en la gerencia técnica de refinación en los laboratorios de análisis de superficie, ubicado en Sur 2, PB-06.

### **4.1 Reactivos**

#### **4.1.1. Muestras carbonosas**

Flexicoques originales y con tratamientos químicos

Coques de petróleo

Residual de vacío

Emulsión catalítica (W/O)

Carbón activado  
Grafito

#### **4.1.2. Acetatos**

Acetato de potasio, Scharlau 99%  
Acetato de níquel tetrahidratado, Aldrich 98%

#### **4.1.3. Solventes**

Agua destilada  
Ácido Nítrico

#### **4.1.4. Gases**

Argón (Ar) AP, 99,9%  
Aire sintético, 21% de O<sub>2</sub>

Los gases fueron utilizados directamente de los cilindros sin purificación previa.

#### **4.2. Instrumentos**

Balanza analítica, modelo Mettler AJ180, marca Cenatec ca  
Controlador de gases, Pulse TA, marca Netzsch  
Espectrómetro de masas cuadrupolar, modelo Omnistar Thermostar, marca Pfiffer Vacuum  
Termobalanza, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx, marca Netzsch  
Cuadrupolo de masas, modelo QMS 403 C, marca Netzsch  
Analizador de porosidad y área superficial (Surface area and porosity analyser) ASAP, modelo 2020, marca micromeritics  
Sistema de análisis de superficie, XPS de la casa Specs y el sistema de vacío de la casa Leybold-Heraeus

### 4.3 Introducción a las Técnicas a emplear

#### 4.3.1 Espectrometría de Masas Cuadrupolar

La Espectrometría de Masas es una poderosa técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. Esta técnica permite además de lo mencionado anteriormente el análisis en tiempo real de los gases emitidos durante un tratamiento térmico de una muestra determinada. La detección de compuestos puede ser llevada a cabo con cantidades realmente pequeñas de muestra y obtener información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito.

En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para afectar la ionización. En la técnica clásica de impacto electrónico (electrón ionization EI), algunas de las moléculas ionizadas del analito “explotan” en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como se “huella química” para caracterizar el analito [20]

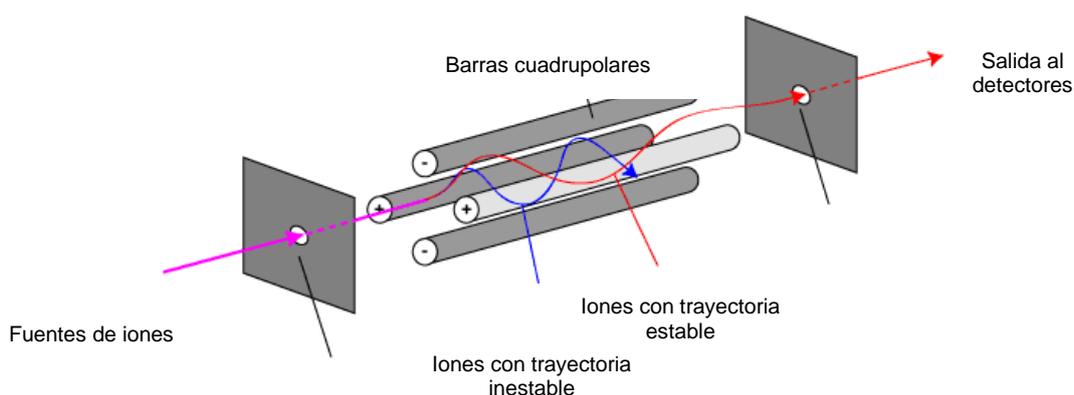
Esta técnica analítica es capaz de separar los iones que se desplazan muy rápidamente según su relación masa/carga, la cual se refiere a la división entre la masa atómica o molecular de un ión por el número de cargas del ión. La espectrometría de masas proporciona información sobre a) la composición elemental de las muestras, b) de la estructura molecular de las moléculas orgánicas, inorgánicas y biológicas, c) de la composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas, d) de la estructura y composición de superficies sólidas y e) de las relaciones isotópicas de átomos en la muestra. Para el caso específico de los datos a obtener en la investigación por medio del cuadrupolo de masas acoplado a la

termobalanza, se podrá realizar una identificación cualitativa de las reacciones a estudiar.

El cuadrupolo que se va a utilizar para realizar los experimentos puede operar fundamentalmente de dos maneras diferentes. En modo espectro, es posible hacer un barrido de masas en un rango determinado por el operador, para obtener un “espectro de masas” característico de compuestos puros o mezclas. El otro modo de operación es el llamado “detección múltiple de iones”, dónde de manera simultánea es posible medir varios compuestos diferentes, siempre que se cuiden las interferencias analíticas.

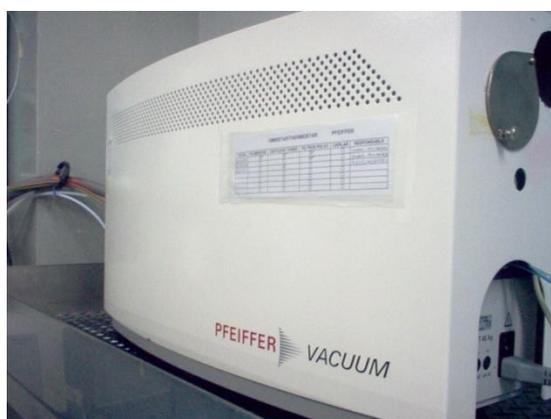
Los equipos de espectrometría de masa cuadrupolar ofrecen la ventaja de emplear tiempos de barrido pequeños (<100ms), por lo que son con diferencia los más utilizados hoy en día.

Todas las características mencionadas le confieren que sea un instrumento más compacto, robusto, barato y de gran utilidad en áreas de la química, biología, medicina, farmacia entre otras.



**Figura 11.** Espectrómetro de masas (cuadrupolo)

El cuadrupolo de masa a utilizar es marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar ThermoStar (figura 13), con el cual se obtienen las señales de los productos de los procesos de pirolisis, oxidación parcial, gasificación. Entre los gases de mayor interés para analizar por medio del espectro (señal en intensidad en función de tiempo en minuto) son H<sub>2</sub> (2), CH<sub>4</sub> (15), H<sub>2</sub>O (18), alcanos y alquenos (25 y 26), CO (28), N<sub>2</sub> (28), O<sub>2</sub> (32), H<sub>2</sub>S (34), CO<sub>2</sub> (44), SO (44), SO<sub>2</sub> (64), benceno (78), entre paréntesis se colocó el número de patrones de fraccionamiento al que se rige en su mayoría la masa.



**Figura 12.** Cuadrupolo de masas, marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar

### 4.3.2 Técnicas de análisis de reacción

#### **Análisis Termogravimétrico**

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. Esta técnica se puede aplicar a muestras tanto sólidas como líquidas. En una termobalanza se pueden llevar a cabo reacciones de descomposición, deshidratación y oxidaciones, a partir de ellas se puede determinar la estabilidad térmica de una sustancia, la humedad, el agua de cristalización, retención de solventes, pureza de una sustancia, puntos de fusión y ebullición, calores

específicos, características de los catalizadores y es comúnmente utilizada para crear modelos cinéticos.

La **termobalanza** que se utilizará en los experimentos de este trabajo permitirá realizar este análisis de pérdida de peso de un material de manera simultánea con la aplicación de una variación programada de temperatura en atmósferas controladas (TGA). Usualmente, los datos del TGA se derivan matemáticamente para dar una idea de la cinética de los procesos involucrados. Este equipo cuenta con entradas de gases de purga, arrastre y reacción, controlados rudimentariamente con rotámetros externos que permiten la entrada y control del flujo de los gases. También consta de diferentes tipos de portamuestras según el tipo de muestra (sólidos ó líquidos), temperatura de operación y control de reacciones indeseables muestra-portamuestra.

Para el caso específico de la presente investigación de pre-grado se utilizará 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, ambos equipos son mostrados en la figura 14.



**Figura 13.** Termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx

#### **4.4 Esquema de Trabajo**

La caracterización de las muestras carbonosas se realizara en los laboratorios de PDVSA-Intevep. Se realizaran principalmente los siguientes experimentos para esta caracterización:

- Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- Análisis de porosidad
- Análisis elemental por combustión

El estudio de la reactividad de las muestras carbonosas se realizará en una termobalanza acoplada a un cuadrupolo de masas. La termobalanza a utilizar es la STA 409PC/4/H/CO luxx, marca Netzsch, ésta se encuentra acoplada a un espectrómetro de masas cuadrupolar, modelo Omnistar Thermostar, marca Pfiffer Vacuum. El acoplamiento de estos dos equipos fue realizado por el personal de PDVSA-Intevep teniendo una interfase que es capaz de llegar a 105 °C, evitando así que se condensen los gases en el camino que conecta la balanza con el cuadrupolo. Experimentalmente se realizaran en este sistema experimentos de tipo TPO y tratamientos en argón saturado con vapor de agua a temperatura ambiente.

Para los experimentos de oxidación a temperatura programada, se realizará un barrido previo a fin de determinar las condiciones óptimas de operación, entre ellas, cantidad de masa a utilizar, velocidad de calentamiento y flujo del gas de purga (gas de reacción). Posteriormente, se estudiarán todas las muestras carbonosas para comparar las reactividades. En especial, para el caso de los flexicoques se tendrá un tratamiento químico previo, cuyo esquema de preparación se muestra en la Figura 15.

Para evaluar la gasificación con vapor de agua, se seleccionaron específicamente las muestras de flexicoques a fin de evaluar el posible papel catalítico de los metales presentes. Ya definido que metales son catalíticamente activos se ensayaron mezclas mecánicas entre el residuo de vacío y dichos metales en procesos de gasificación.

A continuación se presentará el procedimiento a utilizar:

Termobalanza Netzsch STA 409 y Cuadropolo de masas, marca Pfeiffer Vacumm, modelo Omnistar.

Lo que se desea lograr con el uso de la termobalanza acoplada al cuadropolo de masas es obtener las muestras mas reactivas, las atmósferas que se van a utilizar se van a modificar dependiendo del tipo de reacción que se desee estudiar, estas atmósferas serán principalmente de Ar, Ar + H<sub>2</sub>O, Aire sintético (O<sub>2</sub> 16,46%).

Para el procedimiento experimental se deben tener ambos equipos encendidos así como la computadora que los controla. Una vez listos los equipos para utilizar se deben abrir los gases correspondientes, se realizaran varios experimentos a distintos flujos para determinar cual de ellos permiten obtener curvas más adecuadas para el análisis. El flujo de los gases se controlará con el pulse TA.

Una vez seleccionado el flujo de los gases se debe pesar la muestra en la balanza analítica, la masa de las muestras carbonosas se variará de manera de manera de obtener una mejor resolución en los termogramas. Ya pesada la cantidad deseada se debe abrir la balanza y colocar la muestra esparciéndola de una manera uniforme en el portamuestra para disminuir los efectos difusionales. Ya colocada la muestra se cierra la termobalanza y se espera por la estabilización de los gases. La estabilización de los gases se puede verificar con el software del cuadropolo de masas.

Para iniciar la corrida se deben haber establecido previamente las características de la reacción en la computadora. Una vez terminada la experiencia, se obtendrán del software de cada los termogramas (graficas de %peso vs. T) y de manera simultánea el espectro de masas. El tratamiento de datos se realizará en Excel. Es importante que en cada atmósfera se realice un blanco respectivo, de esta manera se podrá eliminar el efecto Bouyance. Una vez obtenidos los resultados correspondientes se hará el análisis de datos para decidir con que tipo de muestra se debe continuar.

Para el caso de las reacciones con vapor de agua se utilizará el burbujeador de agua que se muestra en la figura 14.

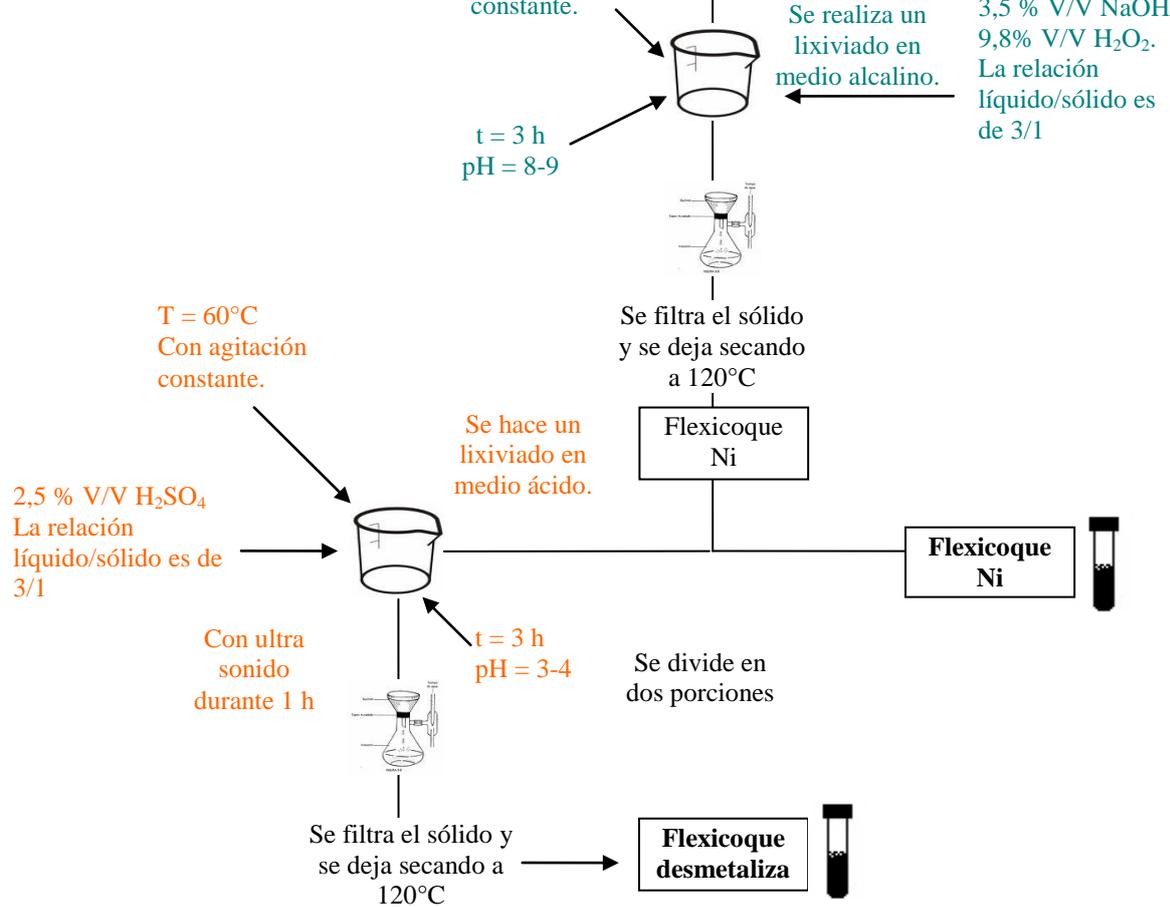


**Figura 14.** Burbujeador para saturación de Ar con vapor de agua

Para cumplir con el último objetivo propuesto en este trabajo se realizaran mezclas mecánicas entre ciertas muestras carbonosas y algunos metales presumiblemente catalíticos. Uno de los metales a utilizar que no se encuentra en estos materiales carbonosos es el K, se realizará una mezcla de este metal con el níquel ya que se conoce que este último es catalíticamente activo para la gasificación.

La mezcla K/Ni se realizó de manera tal que se obtuviera un sólido homogéneo en donde la relación potasio níquel es 1:1. Se utilizara la mezcla de K/Ni para estudiar el comportamiento hacia la gasificación de residuales de vacío, se pesaran las cantidades necesarias para que estas mezclas mecánicas tengan un valor de 15% P/P de los acetatos de potasio, níquel y la mezcla K/Ni, se tiene esta relación para todas las muestras carbonosas exceptuando para el residuo de vacío donde la

cantidad de acetatos es de 15 % P/P. Estas mezclas se realizaron de manera rudimentaria en un mortero.



**Figura 15.** Esquema de preparación de muestras de flexicoque.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSION**

### **5.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales carbonosos**

Para la evaluación de las propiedades texturales de los materiales carbonosos a estudiar se utilizó la adsorción de  $N_2$ . También se realizó análisis de espectroscopia de rayos X (XPS), para la determinación de distribución de los elementos metálicos en la superficie de los flexicoques, y se hicieron las pruebas de análisis elemental por combustión para la determinación de carbono y azufre de las muestras carbonosas.

#### **5.1.1 Análisis elemental**

Esta técnica de análisis consiste en la combustión violenta de las muestras para determinar su contenido de carbono y azufre principalmente. Para el análisis de las muestras carbonosas se tienen valores de carbón mayor para los coques de petróleo que para los flexicoques, la presencia de los óxidos metálicos en los flexicoques debe ser mayor a la de las porfirinas metálicas en los coques retardados. Otra de las diferencias importantes a señalar es la concentración de azufre, siendo aproximadamente el doble en los coques retardados con respecto a los flexicoques. Los resultados de la serie de flexicoques muestran lo esperado, lo cual es un aumento de los valores de carbón a medida que se remueven los metales contenidos en ellos.

**Tabla 5.** Análisis elemental de carbono y azufre para las muestras carbonosas seleccionadas.

<i>% p/p</i>	<i>Coque Petrozuata</i>	<i>Coque Amuay</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque desmetalizado</i>
C	87,35	88,10	65.10	73.75	77.00
S	4,41	4,38	2,54	2.66	2.71

### 5.1.2 Análisis textural de los materiales carbonosos

Para el análisis textural de las muestras carbonosas solo se tomaran en cuenta solo los flexicoques, es de sumo interés comparar los valores de área superficial de esta serie por la remoción de los metales contenidos en el flexicoque de alto vanadio. En la tabla 6 se muestran los resultados del análisis textural, en donde se observa un aumento en las áreas superficiales así como en el volumen de los microporos a medida que son removidos los elementos metálicos contenidos en el flexicoque de alto vanadio, este resultado es de esperarse debido a la eliminación de los óxidos metálicos durante las lixiviaciones.

**Tabla 6.** Análisis textural de los materiales carbonosos

	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque desmetalizado</i>
<i>Área específica de microporo (m<sup>2</sup>/g)</i>	30,74	59,73	67.67
<i>Volumen de microporo (cm<sup>3</sup>/g)</i>	0,1084	0,1558	0,1787

### 5.1.3. Caracterización de la distribución de los metales en la superficie de los materiales carbonosos por XPS

Esta es una técnica semi-cuantitativa superficial, por medio de la cual se pueden caracterizar los elementos presentes en la superficie (~10 nm). En el presente trabajo fue empleada esta técnica para comparar la distribución relativa de V y Ni en la superficie de las tres muestras de flexicoques seleccionadas (Flexicoque V/Ni, Flexicoque Ni y Flexicoque desmetalizado). Al igual que en el caso anterior solo se analizaran las muestras de flexicoques debido a la importancia de conocer el contenido metálico en la superficie de las mismas.

Las relaciones atómicas de los metales determinados por XPS se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7.** Relaciones atómicas para las especies analizadas por XPS de las distintas muestras de flexicoques.

	% Atómico Contenido		
Especie analizada	Flexicoque V/Ni	Flexicoque Ni	Flexicoque desmetalizado
Ni 2p	0,17	0,68	0,00

V 2p 3/2	3,52	0,42	0,054
C 1s	82,50	88,58	96,831
S 2p	0,52	1,06	0,997

Nota: Los resultados completos XPS para estos flexicoques se muestran en el Apéndice A.

Los resultados de XPS para el Flexicoque V/Ni muestran una superficie enriquecida con V con un bajo contenido de Ni. Al realizar el lixiviado de esta especie en medio básico se logra remover significativamente el contenido de vanadio en la superficie aumentando el contenido de níquel, carbono y azufre en la muestra. Al realizar el último lixiviado y el tratamiento con ultrasonido se logra eliminar el níquel por completo de la superficie. Estas observaciones permitirán más adelante justificar las diferencias de reactividad encontradas para estas muestras de flexicoques. Es importante resaltar que estos resultados corresponden solo a la superficie de la muestra.

## 5.2 Reactividad de las muestras carbonosas

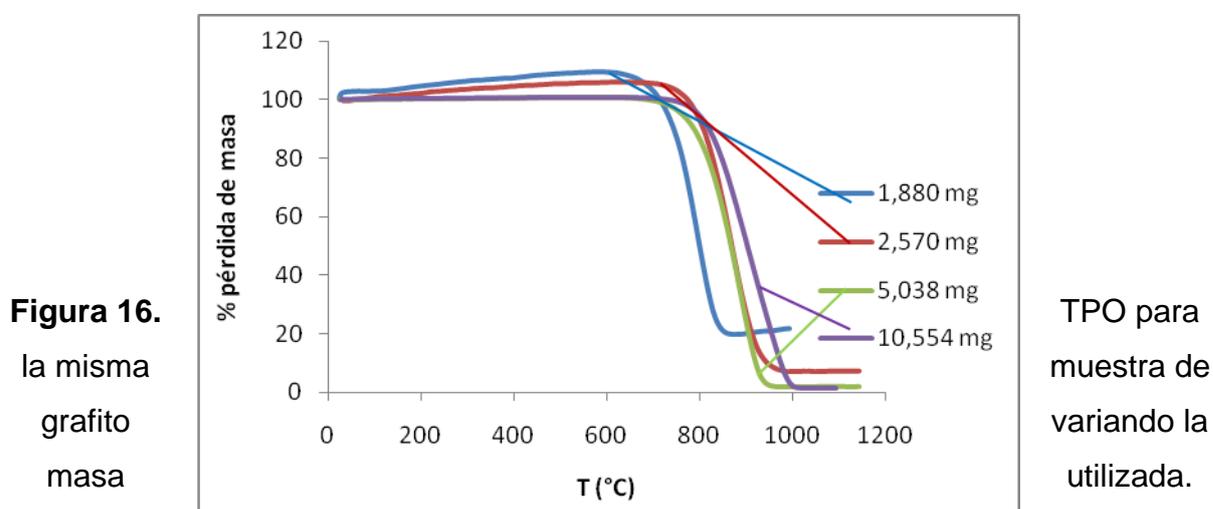
Ya se ha discutido previamente sobre algunas características de las muestras a analizar, se verificó la tendencia del área superficial de los flexicoques a analizar obteniendo un aumento de área al remover los metales que se encuentran en ellos. Para estudiar la reactividad de los materiales carbonosos se realizaron experimentos de tipo TPO, en la que se utilizó como atmósfera oxidante una mezcla de aire y argón donde el porcentaje de O<sub>2</sub> es de 16,46%. Esta reacción de oxidación permitirá verificar la posible actividad catalítica por parte de los metales presentes de en los materiales carbonosos.

Todas las reacciones fueron estudiadas en la termobalanza acoplada al cuadrupolo de masas. Antes de comenzar con el estudio en profundidad de cada una de las muestras carbonosas, se realizaron varios ensayos variando el flujo, la cantidad de muestra a utilizar y la rampa de calentamiento, con la modificación de estos parámetros se busca conseguir las condiciones optimas para la obtención de termogramas bien definidos, en donde el efecto Buoyancy<sup>1</sup> sea el menor posible y se disminuyan considerablemente los efectos difusionales. Estos ensayos fueron distintas reacciones de TPO de las muestras carbonosas donde se obtiene como producto principal dióxido de carbono, para los coques de petróleo y los flexicoques se observa la formación de pequeñas trazas de dióxido de azufre, la producción de estos gases es monitoreada por el cuadrupolo de masas. Los gases a monitorear por el cuadrupolo de masas son H<sub>2</sub> (2), CH<sub>4</sub> (15), H<sub>2</sub>O (18), N<sub>2</sub> (28), O<sub>2</sub> (32), Ar (40), CO<sub>2</sub> (44), SO<sub>2</sub> (64), además de estos gases se monitorearan las masas 16 y 48.

<sup>1</sup> 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.

con poco ruido y las señales del QMS son bien definidas.

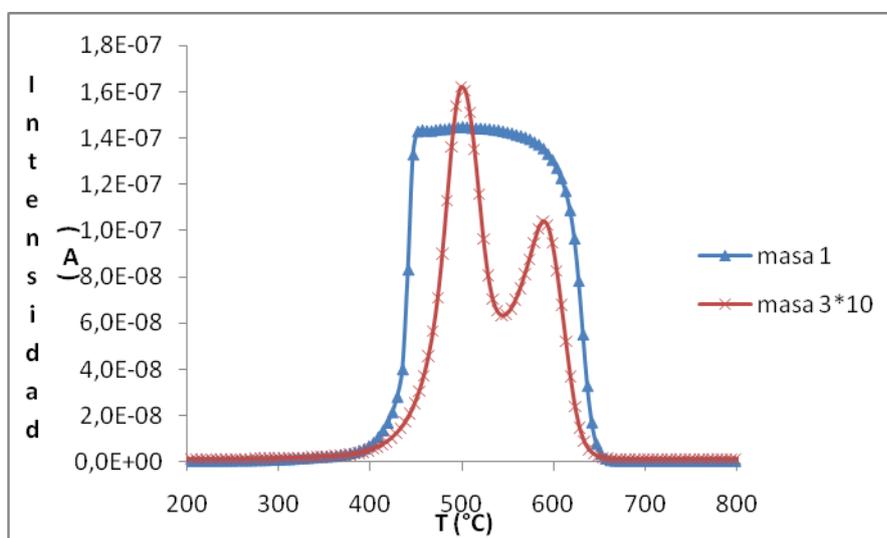
Para decidir la masa adecuada de trabajo se realizaron distintos ensayos utilizando masas correspondientes entre 1 y 10 mg. Estos ensayos no son mas que la reacción de combustión del grafito. Los resultados de estas pruebas se muestran en la figura 16.



La figura 16 muestra la oxidación del grafito, se conoce que este material posee contenido de carbono de 99,99% por lo que en una reacción de combustión se espera que todo el material se convierta en  $\text{CO}_2$ , un aumento de masa se interpreta como una absorción de la muestra, lo cual no es probable para la combustión del grafito, se espera que todo el material se combustione por lo que su masa residual debe ser cero. Para masas menores a 5 mg se tiene un aumento de peso, este aumento no posee ninguna correspondencia con la reacción de oxidación, por lo tanto se atribuye al efecto buoyancy, este efecto es mayor a medida que la masa de la muestra es menor y no solo se ve reflejado en la ganancia de peso, también en la masa residual de las muestras las cuales deberían ser cercanas a cero. Observando los TGA de las muestras de grafito cuando se utiliza 5 y 10 mg se elimina el efecto buoyancy y sus masas residuales son cercanas a cero como es de esperarse. Se

puede concluir que las masas adecuadas de trabajo para esta termobalanza en particular son entre 5 y 10 mg. Para los experimentos de TPO de las muestras carbonosas se trabajo con 10 mg.

Con respecto a la selección de masa adecuada para una buena resolución de la señales de los gases obtenidos por el cuadrupolo de masas no se pudo tomar como muestra patrón el grafito ya que esta muestra es posee una señal de dióxido de carbono muy simple y además simétrica sin importar la masa utilizada, debido a esto se decidió modificar la muestra por una que posea una salida de dióxido de carbono más compleja. La muestra seleccionada fue el Flexicoque desmetalizado, la figura 17 muestra las señales de dióxido de carbono para esta muestra con dos valores de masa diferentes. Observando las señales de esta figura se tiene todo lo contrario a las masas adecuadas para mejores termogramas. Para cantidades de muestras carbonosas menores a 2 mg se tiene señales bien definidas donde el efecto difusional no es relevante.



**Figura 17.** Señales de CO<sub>2</sub> dadas por el QMS de un mismo tipo de Flexicoque, masa 1=6 mg; masa 2=1mg.

Teniendo en cuenta el uso de cantidades grandes para obtener mejores termogramas y el de cantidades pequeñas una mejor resolución del QMS, todos los experimentos se realizaron en las dos condiciones.

La rampa de calentamiento a utilizar será de 20°C/min, esta velocidad es la utilizada en los experimentos mencionados anteriormente. Velocidades menores permiten señales de TGA con mayor resolución y definidas, sin embargo, debido a las características del software de la termobalanza y el cuadrupolo de masas estas rampas de calentamiento no son recomendadas.

En la tabla 8 se muestran las condiciones de trabajo con las cuales se van a trabajar para realizar el estudio de las muestras carbonosas.

**Tabla 8.** Condiciones experimentales seleccionadas para los experimentos de TPO.

<b>Parámetros</b>	<b>Valores a utilizar</b>
Flujo total	60 mL/min
Masa	1 y 10 mg
Rampa de calentamiento	20°C/min

El estudio de la reactividad de las muestras carbonosas se realizarán con las condiciones mencionadas anteriormente, el medio oxidante para las reacciones se obtienen de una mezcla de aire y argón donde el porcentaje de oxígeno es de 16,5%.

Para la reacción con Ar saturado con agua el flujo total se incrementó de 60 a 100 mL/min, para crear una presión ligeramente mas positiva dentro de la termobalanza, lo cual ha demostrado ser efectivo para reducir la cantidad de oxígeno residual a su mínima expresión.

**Tabla 9.** Condiciones experimentales seleccionadas para los experimentos de Ar saturado con agua.

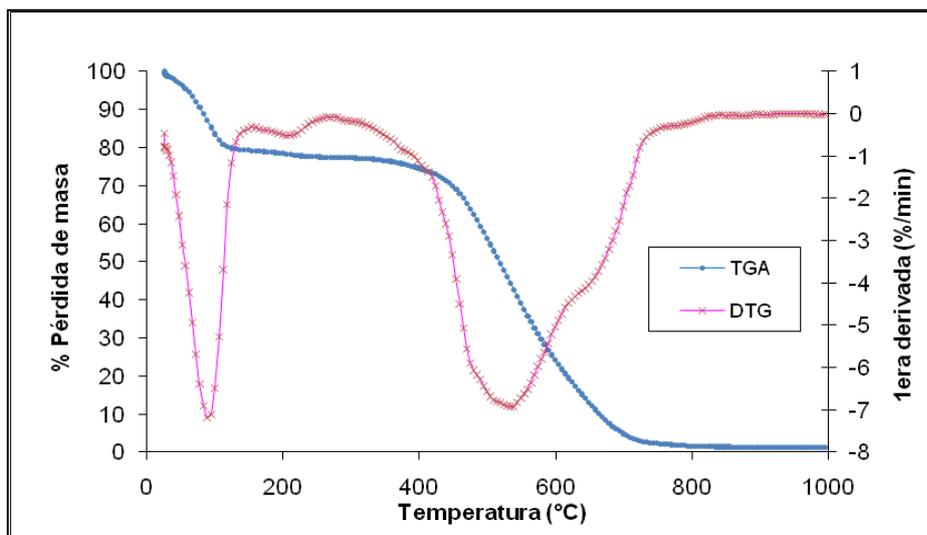
<b>Parámetros</b>	<b>Valores a utilizar</b>
Flujo total	100 mL/min
Masa	10 mg
Rampa de calentamiento	20°C/min

A continuación se discutirá los resultados de cada una de las muestras carbonosas seleccionadas.

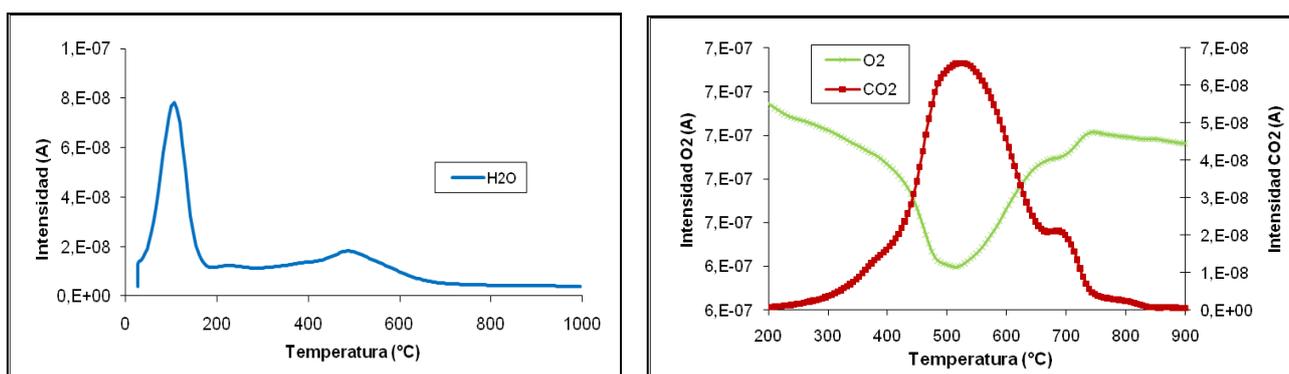
### 5.2.1 Reacciones de TPO

Como ya se ha mostrado en algunos de los resultados discutidos previamente el producto principal de las reacciones de oxidación para las distintas muestras carbonosas fue dióxido de carbono, así como cantidades traza de dióxido de azufre. En líneas generales se tiene que el consumo de oxígeno coincide plenamente con la emisión de los respectivos productos de combustión. El carbón activado y el grafito son dos muestras que sirven como patrones de comparación para comprender el proceso de combustión de los distintos coques de petróleo y flexicoques.

La descomposición térmica del carbón activado presenta principalmente dos pérdidas de peso, tal como se muestra en la figura 18 donde se presentan el TGA y su primera derivada para la reacción de combustión de este material. Según el DTG la primera pérdida se tiene a 90°C y la segunda pérdida de peso y la más importante a 525°C. Cabe destacar que este material pierde toda su masa en la reacción de combustión, indicando que no posee cantidades detectables de cenizas.



**Figura 18.** TGA y DTG para la combustión del carbón activado.



**Figura 19.** Señales de agua, oxígeno y dióxido de carbono obtenida por el QMS para la reacción de combustión del carbón activado.

La figura 19 muestra las respectivas señales obtenidas por el QMS para el agua, oxígeno y dióxido de carbono durante la combustión de la muestra de carbón activado. Las señales del QMS permiten identificar los gases emitidos en cada una de las dos pérdidas de peso mostradas en el DTG de la figura 18, a saber,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $90^\circ\text{C}$ ) y  $\text{CO}_2$  ( $525^\circ\text{C}$ ). Se demuestra que el carbón activado absorbe aproximadamente un 20 % de su peso como humedad del ambiente. Así mismo, el consumo de la señal de  $\text{O}_2$  es un reflejo inverso de la emisión de  $\text{CO}_2$ , confirmando que la mayor parte del oxígeno se consume para generar  $\text{CO}_2$ .

Dada la coincidencia entre las curvas de TGA y los resultados de QMS, por simplicidad de ahora en adelante para el resto de las otras muestras carbonosas sometidas a TPO solo se presentarán las señales del QMS para la señal de CO<sub>2</sub>.

Antes de comentar los resultados de QMS para las experiencias de TPO de los materiales carbonosos aquí estudiados, se discutirán los resultados cuantitativos obtenidos por TGA para la reacción de combustión de los coques de petróleo y los flexicoques resumidos en la tabla 10.

**Tabla 10.** Resultados obtenidos del análisis termo gravimétrico para la reacción de combustión de las muestras carbonosas.

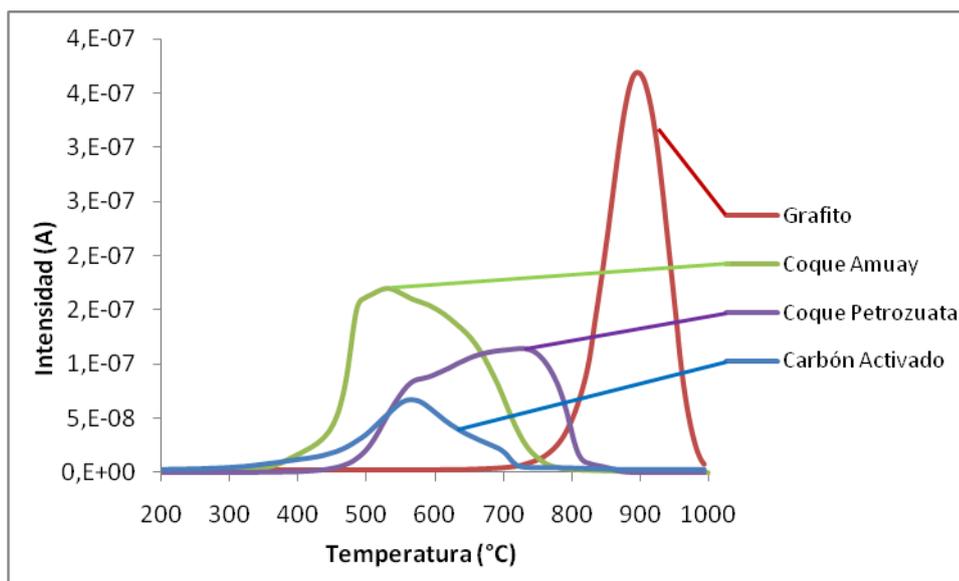
<i>Resultados</i>	<i>Coque Petrozuata</i>	<i>Coque Amuay</i>	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque desmetalizado</i>
<i>% Pérdida de peso ± 0,01</i>	98,97	99,99	89,99	98,12	99,98
<i>% Cenizas ± 0,01</i>	1,03	0,01	10,01	1,88	0,02
<i>T*(°C) producción CO<sub>2</sub></i>	668 ± 1	495 ± 1	469 ± 1	493 ± 1	493 y 520 ± 1
<i>Área CO<sub>2</sub> (A*s ± 0,001) x10<sup>-6</sup></i>	4,421	3,264	3,609	4,112	3,122

\* Temperatura (°C) de los máximos de intensidad observados para la evolución de CO<sub>2</sub> medida en el QMS acoplado.

Para el caso del comportamiento de los coques de petróleo, el coque amuay se combustiona por completo dejando un porcentaje de cenizas de apenas 0,01%, mientras que el coque petrozuata posee un porcentaje de cenizas mayor de 1,03%. Esto pudiese deberse a que provienen respectivamente del procesamiento de crudos diferentes provenientes de las regiones occidentales y orientales del país, respectivamente.

Comparando cuantitativamente la oxidación de los coques retardados con los flexicoques, no hay diferencias significativas en los porcentajes de pérdidas de pesos para el coque Amuay y el flexicoque desmetalizado, ambas muestras poseen un porcentaje de cenizas muy bajo por lo que puede decirse que estos dos materiales se combustionan satisfactoriamente. En cuanto al flexicoque V/Ni este posee un alto porcentaje de cenizas, lo cual es de esperarse debido al alto contenido en vanadio y níquel presente en esta muestra y que presumiblemente permanecen en las cenizas como  $V_2O_5$  y NiO. El flexicoque Ni posee un porcentaje de cenizas menor de 1,88 lo cual tiene lógica ya que este material posee exclusivamente Ni ya que el vanadio se extrajo cuantitativamente por lixiviación básica, tal como se explicó anteriormente.

En la figura 20 se puede observar las señales de  $CO_2$  para la combustión de los coques de petróleo seleccionados para este trabajo, así como también para el carbón activado y el grafito los cuales son utilizados como patrones. Teniendo en cuenta que el carbón activado es un carbón amorfo y el grafito uno muy organizado, los coques de petróleo (Amuay y Petrozuata) se comportan de manera similar a un carbón amorfo, teniendo que para el coque amuay la combustión inicia a  $400^\circ C$  aproximadamente, y culmina en  $760^\circ C$  mientras que el coque petrozuata inicia su combustión en  $480^\circ C$  y culmina a  $820^\circ C$  aproximadamente. Estos resultados de combustión nos indican que el coque petrozuata es más organizado que el coque amuay y que este último sería teóricamente más fácil de quemar en aplicaciones que requieran generación de energía. Es importante destacar que el grafito da una señal de  $CO_2$  simétrica lo que indica un tipo principal de carbón, mientras que los carbonos amorfos estudiados en el presente trabajo presentaron una señal asimétrica lo que es indicativo posiblemente de la presencia de distintas especies de carbono. Todas las señales de la figura 20 están normalizadas para una misma cantidad de carbono.



**Figura 20.** Señales de dióxido de carbono para la combustión de los coques retardados y patrones.

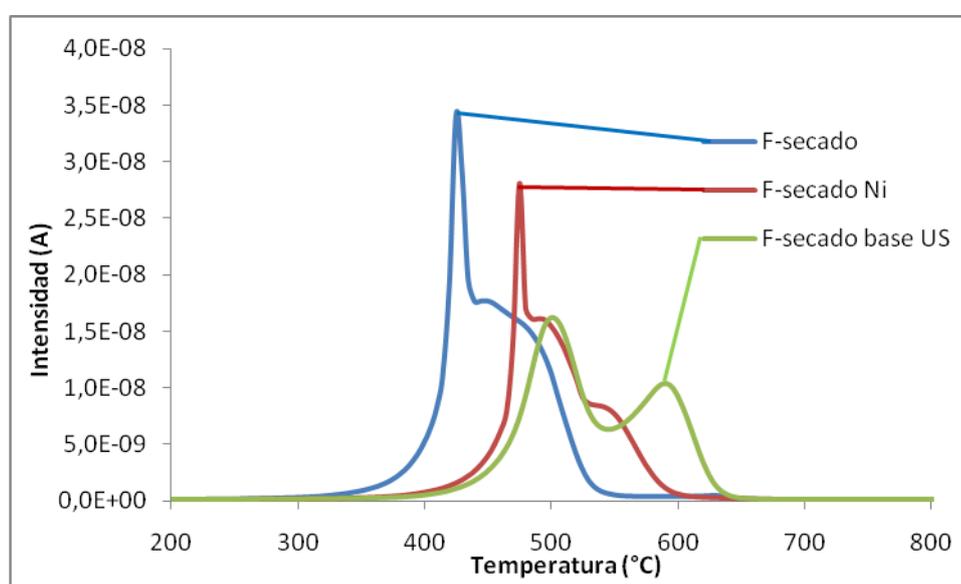
La figura 21 representa la formación de CO<sub>2</sub> en la reacción de combustión de las muestras de flexicoque. La muestra de flexicoque desmetalizado es aquella a la cual se le removió en gran parte el contenido metálico y la misma se combustiona originando dos señales correspondientes a dos tipos diferentes de carbón en alrededor de 500°C y 600°C. Estas dos especies coinciden con las señales de CO<sub>2</sub> observadas para el TPO del coque Amuay (ver figura 20), aunque menos diferenciadas en este último caso, por lo que se puede decir el carbón base del flexicoque se asemeja químicamente al presente en los coques de petróleo.

Si se compara la señal del dióxido de carbono producida para el flexicoque Ni con la del flexicoque desmetalizado, se puede observar que la componente en 600 °C adelanta su combustión hasta aproximadamente 550 °C, lo cual se presume es debido a la actividad catalítica del Ni. Se cree igualmente que la salida violenta de CO<sub>2</sub> observada a unos 480°C se debe a la presencia de metal.

Finalmente, la señal de CO<sub>2</sub> para el flexicoque V/Ni muestra una mayor disminución en la temperatura de combustión la cual se inicia a 380°C y finaliza completamente a 540°C aproximadamente, y también se observa una salida violenta de CO<sub>2</sub> esta vez a 425°C, igualmente atribuible al efecto catalítico de los metales. Esta claro que la

presencia de vanadio, presumiblemente como pentóxido, muestra un acentuado efecto catalítico en comparación al NiO.

Una vez analizados los resultados de TPO para las distintas muestras carbonosas se tiene una idea clara del comportamiento de cada una de ellas en lo referente a su combustión relativa, y se comprueba un interesante efecto catalítico del vanadio presente de manera original en el crudo y transformado in-situ en pentóxido.



**Figura 21.** Señales de dióxido de carbono para la combustión de los flexicoques.

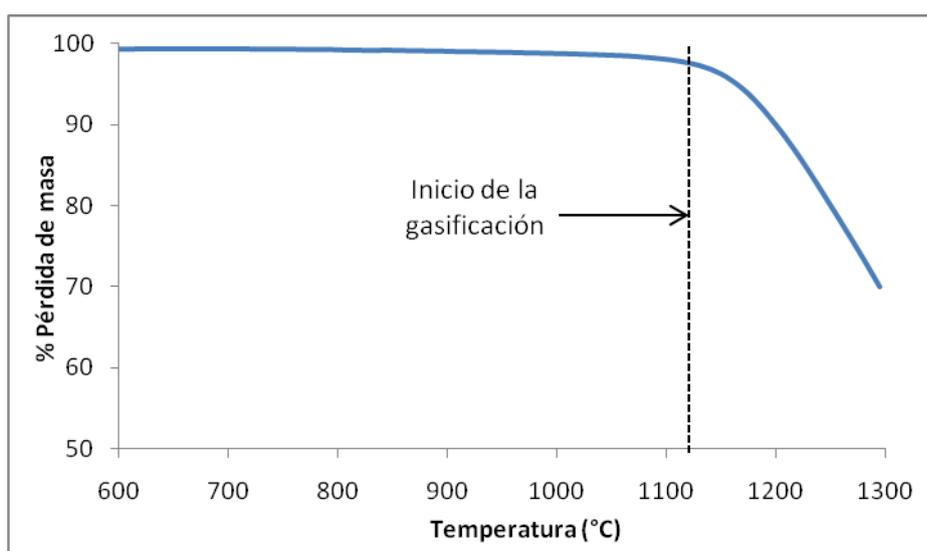
Para revisar la actividad de los materiales carbonosos, y en función a estudios previos [21], se seleccionó la serie de los flexicoques así como el coque Amuay para estudiar la gasificación con vapor de agua, empleando Ar saturado con agua. Se analizará la serie de los flexicoques para ver si mantienen el mismo comportamiento que en combustión, también se utilizará el coque Amuay el cual se espera que gasifique de manera similar que el flexicoque desmetalizado. Como muestra patrón de gasificación se analizara el comportamiento del grafito en Ar saturado con agua. Finalmente se estudiara el comportamiento del residuo de vacío mezclado mecánicamente con unas sales de metales activos catalíticamente en Ar saturado con agua.

Cabe destacar que en la tabla 10 se presentan los valores de las áreas obtenidas mediante QMS para los picos de  $\text{CO}_2$  durante la combustión de cada uno de los materiales. No existe correlación entre las áreas de las señales de  $\text{CO}_2$  y la cantidad de carbono que se quema. Por ejemplo, para el caso de los coques, donde entre un 99 y un 100% del peso de muestra pasa a  $\text{CO}_2$ , las áreas medidas difieren significativamente entre 4.421 y 3.264 microamperios, lo cual indica que los esfuerzos empleados para optimizar el procedimiento de TPO no fueron suficientes para alcanzar una cuantificación aceptable de las señales de  $\text{CO}_2$ .

### 5.2.2 Reacción con Ar saturado con agua ( $\text{H}_2\text{O}$ 1,7%)

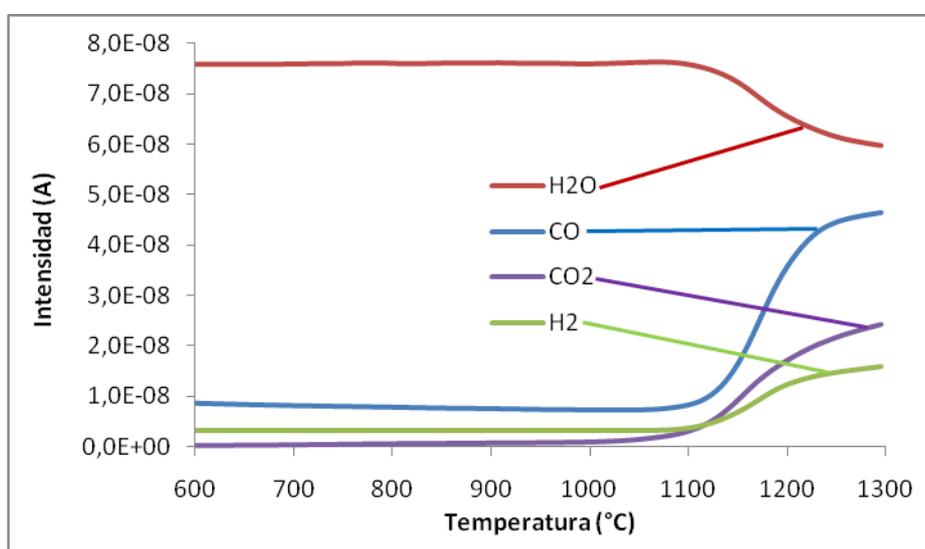
Para iniciar el estudio de gasificación a escala laboratorio se selecciona la muestra patrón de grafito, material que tal como se demostró anteriormente es muy estable térmicamente a la oxidación.

La figura 22 muestra que la gasificación de este material comienza a  $1110^\circ\text{C}$  aproximadamente con un rendimiento bajo ya que solo se logra transformar el 30 % del grafito. Esto comprueba igualmente una alta estabilidad hacia la gasificación en Ar saturado con agua de este material patrón.



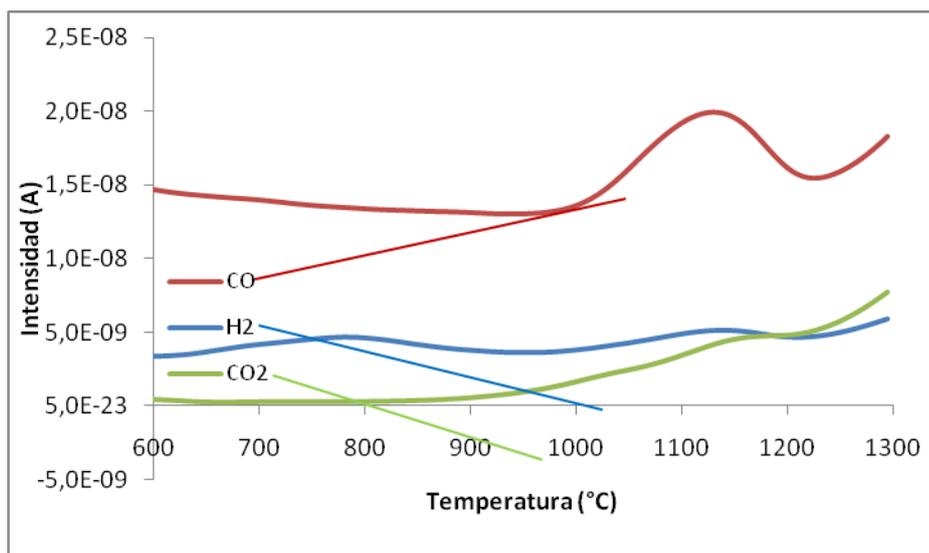
**Figura 22.** TGA de la reacción del grafito con Ar saturado con agua.

Las señales de QMS correspondientes a la reacción de gasificación con Ar saturado con agua del grafito se presentan en la figura 23. Se comprueba un consumo concertado de agua para dar los productos principales esperados de la reacción de gasificación, a saber, gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), así como también  $\text{CO}_2$  que puede producirse por la reacción secundaria de desplazamiento de vapor de agua. Los resultados discutidos para la muestra patrón de grafito servirán para comprender el proceso para el resto de las muestras carbonosas estudiadas.



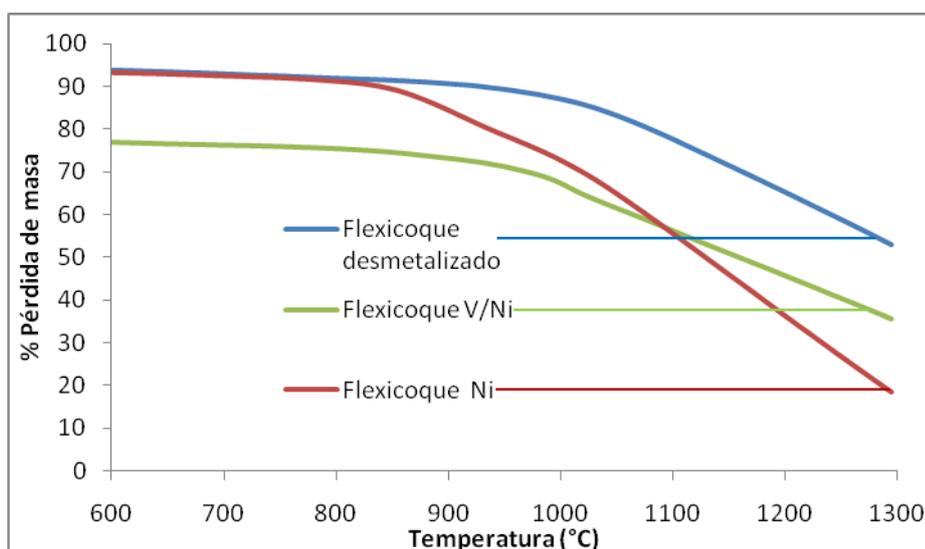
**Figura 23.** Señales del QMS para la reacción de grafito con Ar saturado con agua.

El otro material gasificado en estas mismas condiciones es el coque Amuay y las señales de los principales gases que se forman en esta reacción se muestran en la figura 24. Este material se empieza a gasificar a  $1000^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, apenas unos  $100^{\circ}\text{C}$  menos que el grafito, y la masa residual al final del tratamiento en la termobalanza para esta muestra es de 40%, lo cual refleja un bajo rendimiento para esta reacción en las condiciones empleadas. Esta relativamente alta temperatura de gasificación sugiere una baja reactividad con vapor de agua del coque de petróleo. Observando la evolución de los gases para esta reacción se tiene que la producción de dióxido de carbono aumenta sensiblemente a  $1200^{\circ}\text{C}$ , al tenerse este aumento disminuye la salida de monóxido de carbono por lo que se puede atribuir este comportamiento a la reacción de desplazamiento de agua.



**Figura 24.** Señales obtenidas por el QMS para la reacción de gasificación en Ar saturado con agua del coque Amuay.

Con respecto a la serie de flexicoques, la figura 25 muestra los TGA de estas muestras en la gasificación en Ar saturado con agua. Se puede observar de esta figura que el flexicoque Ni posee un mejor rendimiento con una velocidad de reacción mayor a las otras dos, traducido mediante una mayor caída de peso en función de la temperatura.



**Figura 25.** TGA para la reacción de gasificación con Ar saturado con agua de las tres muestras de flexicoques.

De la figura 25 se puede observar que los tres flexicoques poseen un comportamiento más o menos lineal a partir de aproximadamente 1050°C. Para estimar cuantitativamente los valores de las pendientes, los datos experimentales en el intervalo 1050-1300°C se exportaron a una hoja e cálculo excel y se ajustaron con una recta (ver apéndice D). Los valores obtenidos así como los coeficientes de correlación lineal se muestran en la tabla 11. Conociendo el comportamiento lineal para esta reacción se estimó la temperatura final a la cual estos materiales se gasificarían por completo interpolando en las rectas respectivas la temperatura para un 100% de consumo de carbón. La pendiente de pérdida de peso del flexicoque Ni no solo tiene el valor mayor de los tres casos (ver tabla 11) sino que la conversión del material carbonoso al final de la experiencia es mayor (18.45% de cenizas) y esto apunta a un interesante efecto catalítico del Ni para la gasificación de los flexicoques el cual ha sido sugerido anteriormente [21]. La pérdida de peso de este material empieza a observarse a 860°C aproximadamente, siendo esta una temperatura menor a las otras dos muestras las cuales comienzan a gasificar a 1000°C aproximadamente como se muestra en la figura 25.

**Tabla 11.** Resumen de las reacciones con Ar saturado con agua para las muestras de carbonosas.

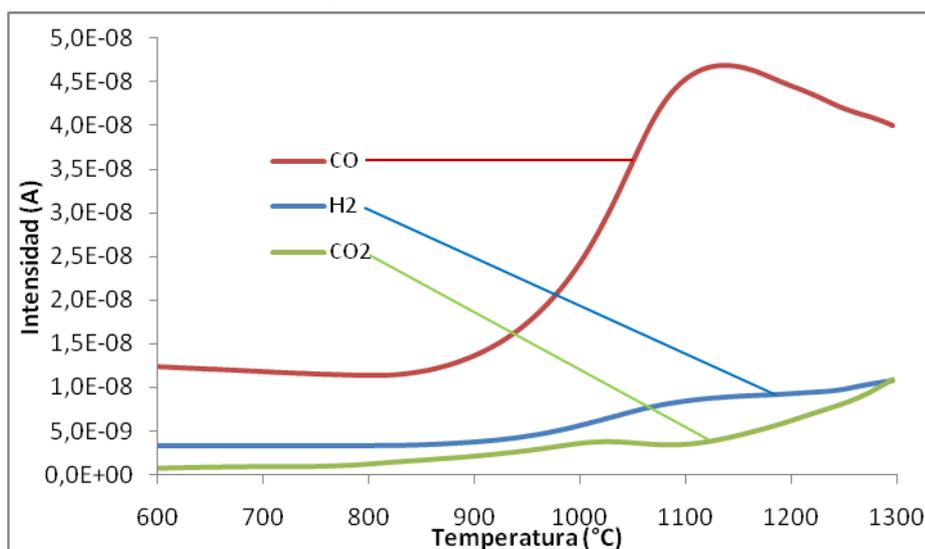
	<i>Flexicoque V/Ni</i>	<i>Flexicoque Ni</i>	<i>Flexicoque desmetalizado</i>
<i>% Pérdida de masa</i>	45,51 ± 0,01	18,45 ± 0,01	53,06 ± 0,01
<i>T*(°C) Gasificación catalítica</i>	868,98	899,16	-----
<i>T*(°C) Gasificación térmica</i>	1109,59	1089,53	1079,42
<i>m (%/°C)</i>	-0,1057	-0,1912	-0,1243
<i>r<sup>2</sup></i>	1	1	0,9996
<i>T final gasificación (°C)</i>	1631	1390	1724

Área CO (A*s ± 0,001) $\times 10^{-5}$	1,818	3,509	1,545
Área H <sub>2</sub> (A*s ± 0,001) $\times 10^{-5}$	0,136	0,330	0,049
Área CO <sub>2</sub> (A*s ± 0,001) $\times 10^{-5}$	0,333	0,435	0,313

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

Como se puede observar en estos resultados efectivamente el flexicoque Ni posee un mejor rendimiento a la temperatura a la cual se termino la reacción de gasificación, comparando los valores de temperatura estimados para la conversión de todo el material se tiene una gran diferencia mostrando los resultados que se necesita más de 1600°C para gasificar el flexicoque V/Ni y el desmetalizado. Estos resultados reflejan la actividad catalítica que posee el níquel en la gasificación de los materiales carbonosos.

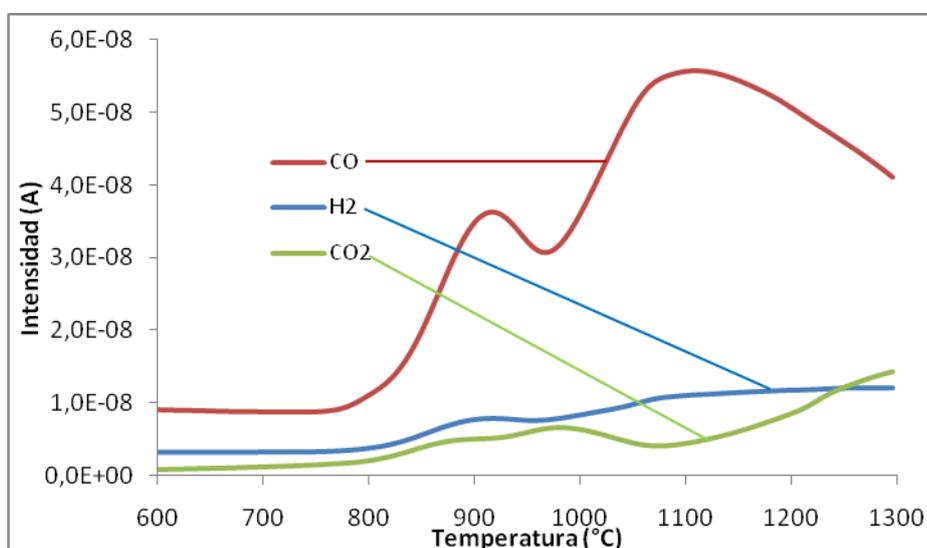
Las experiencias de QMS correspondientes a cada uno de los tres flexicoques estudiados se muestran en las figuras 26, 27 y 28.



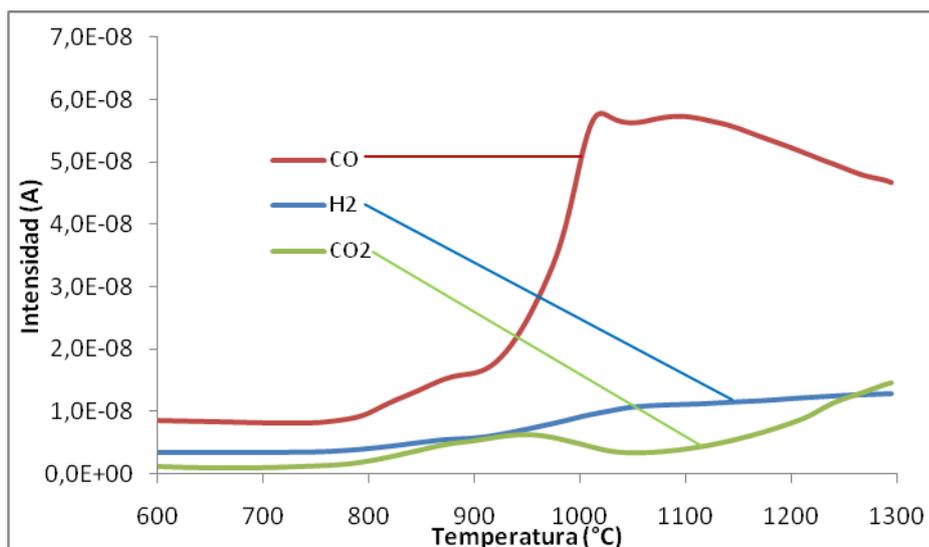
**Figura 26.** Señales de los gases principales que se forman en la reacción del flexicoque desmetalizado con Ar saturado con agua.

En la figura 26 se observa la evolución de los gases para la reacción de gasificación con Ar saturado con agua del flexicoque desmetalizado, muestra que representa una matriz carbonosa con poco contenido en V y Ni. De esta figura se pueden observar comportamientos interesantes como lo es el consumo de CO y un aumento de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a 1250°C lo cual es indicativo de que está ocurriendo la reacción de desplazamiento de agua (ec.13).

La figura 27 muestra la evolución de los gases en la reacción de gasificación del flexicoque Ni en donde observa la producción adicional principalmente de monóxido de carbono en un proceso muy bien diferenciado a alrededor de 900°C. Este nuevo proceso se asigna a la posible actividad catalítica del níquel comentada anteriormente durante el análisis de la figura 25 [21]. Dicho proceso a 900°C está completamente ausente en el Flexicoque desmetalizado, como pudo observarse en la figura 26, por lo cual es debido exclusivamente a la presencia del Ni.



**Figura 27.** Señales de los gases principales que se forman en la reacción del Flexicoque Ni con Ar saturado con agua.



**Figura 28.** Señales de los gases principales que se forman en la reacción del Flexicoque V/Ni con Ar saturado con agua.

Finalmente, la figura 28 muestra la reacción del Flexicoque V/Ni con Ar saturado con agua. A pesar de que esta muestra presenta Ni no se observa el mismo efecto catalítico que se obtuvo para la muestra anterior: a 900°C se observa apenas una ligera formación de gas de síntesis pero no en cantidades importantes. Observando los resultados para esta muestra se tiene que la especie de V presente disminuye el poder catalítico del níquel para la gasificación, esta hipótesis concuerda con los resultados de XPS mostrados anteriormente donde en el caso del Flexicoque V/Ni el óxido de vanadio recubre a la especie de níquel impidiendo el contacto necesario entre el metal y el agua para catalizar la gasificación [21].

De todos los resultados mostrados anteriormente se concluye que el vanadio presenta actividad catalítica para combustión pero por el contrario inhibe fuertemente la actividad del níquel en gasificación.

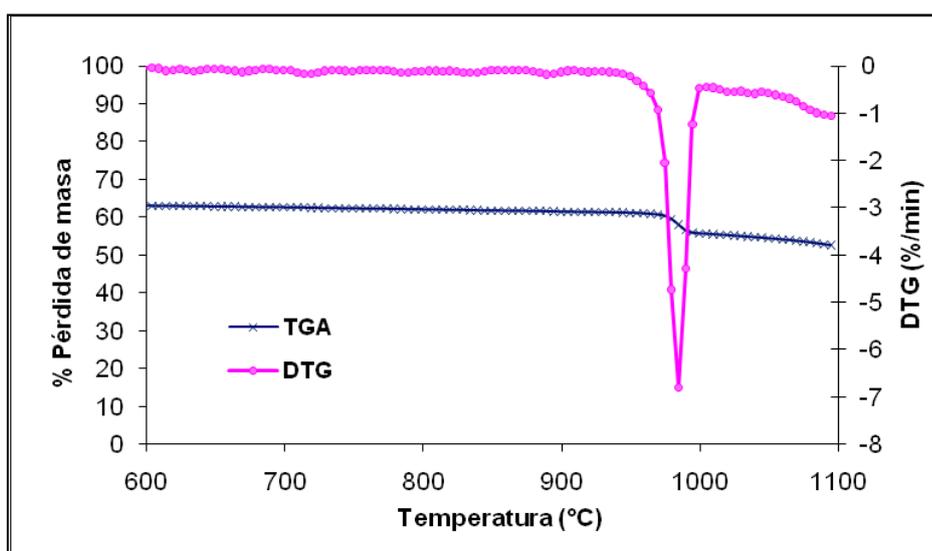
Basándonos en las deducciones del papel catalítico del Ni para la gasificación de flexicoques, se tratará de extrapolar estos resultados para el caso de un residuo de vacío, y se realizarán una serie de mezclas para estudiar la reacción de gasificación de esta nueva muestra carbonosa. Basándonos en lo reportado en la literatura incluiremos además en la evaluación el potasio [22], y una mezcla K/Ni para revisar

posibles efectos sinérgicos. Se utilizará para la confección de las mezclas acetatos puros de potasio y níquel.

### 5.2.3 Reacción de gasificación en Ar saturado con agua para las mezclas mecánicas de residual de vacío y acetatos de K y Ni.

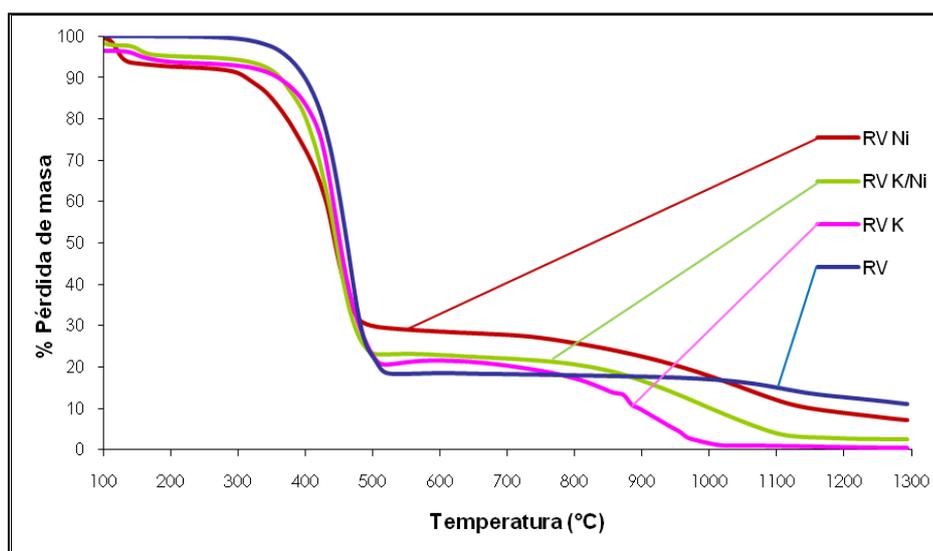
Según los antecedentes una mezcla de K/Ni de 1:1 es la adecuada para la reacción de gasificación del carbón mineral [22], por lo que se realizaron ensayos con acetato de potasio y finalmente con la mezcla de K/Ni. La primera mezcla que se va a analizar es la del grafito con K/Ni para comprobar el efecto catalítico sobre un material carbonoso patrón muy estable (ver figura 29).

Se puede observar claramente en la figura 29 que se tiene apenas una pequeña disminución de aproximadamente 100°C en la pérdida de peso en presencia de la mezcla K/Ni en comparación con el caso del grafito sin metales catalíticos (ver figura 22). A pesar de esta disminución de temperatura de gasificación, el rendimiento es bajo ya que solo se gasifica el 11 % del grafito. Esta muestra carbonosa patrón apenas comprueba una mínima actividad catalítica en la reacción de gasificación con vapor de agua de estos metales para esta matriz.



**Figura 29.** Gasificación del grafito con K/Ni en Ar saturado con agua.

Los resultados de ensayar la actividad catalítica de K/Ni mezclados con el residuo de vacío se presentan en la figura 30. En esta figura se muestra secuencialmente con un calentamiento hasta 1300°C la gasificación del residual de vacío original y luego de la adición de potasio, níquel y finalmente la mezcla K/Ni



**Figura 30.** Descomposición térmica en Ar saturado con agua de los distintos residuos de vacío.

Para todas las mezclas y el residual puro se encuentra aproximadamente a 510°C una estabilización del peso, lo cual simula bastante bien la coquización retardada, obteniendo coque a la temperatura similar a la que ocurre en planta. A esta temperatura se ha formado coque en las cuatro muestras el cual es posteriormente gasificado *in-situ* en la termobalanza a medida que aumenta la temperatura. La presencia de los metales no implica un cambio cualitativo significativo en la temperatura a la cual ocurre la coquización, sin embargo estos metales modifican significativamente la producción de coque. En particular para el caso del níquel el porcentaje de coque aumenta de manera importante como se puede observar en los resultados de la tabla 12, este coque se gasifica con una mejor conversión que en el caso del residuo de vacío original. La producción de coque es menor para el caso del residual de vacío con K, para esta mezcla se obtiene una conversión mayor del material quedando como masa residual 0,54%. Cuando se tienen la mezcla de los

dos metales se disminuye un poco la formación del coque en comparación con el residual de vacío original, y este se gasifica con un buen rendimiento, lo que demuestra una sinergia entre la mezcla de metales utilizados.

**Tabla 12.** Resumen de los resultados obtenidos por el análisis termogravimétrico para los distintos residuales de vacío estudiados en el presente trabajo.

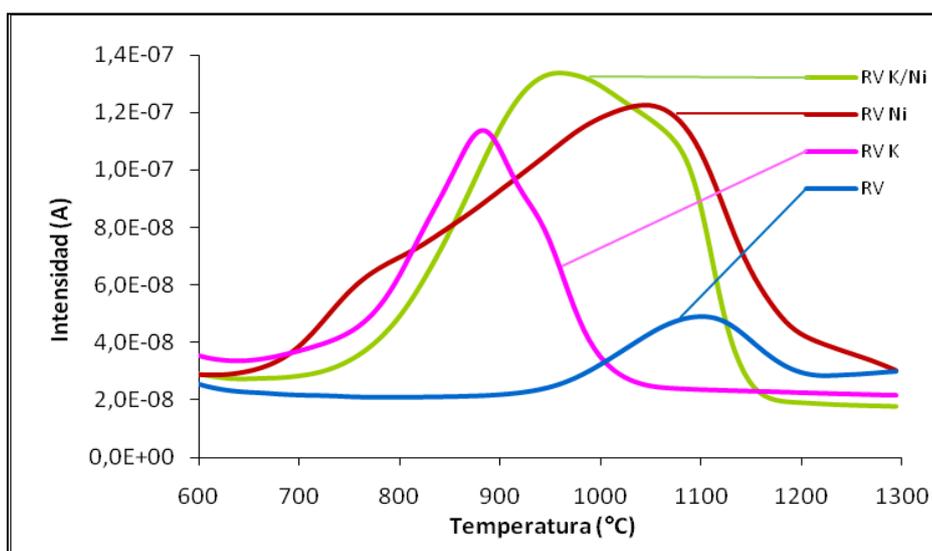
	Residuo de vacío	Residuo de vacío Ni	Residuo de vacío K	Residuo de vacío K/Ni
%P/P Ni	N/A	3,60 %	N/A	2,59 %
%P/P K	N/A	N/A	6,09 %	1,72 %
% masa 510°C (coque <i>in-situ</i> )*	18,90	25,93	13,28	18,47
% Coque ** <i>in-situ gasificado</i>	41,11 %	75,48 %	97,39 %	88,95 %
% masa residual	11,13 %	7,25 %	0,54 %	2,55 %

\* Suponiendo que las especies presentes además de C son presumiblemente Ni<sup>0</sup> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

\*\*% de conversión del coque que se forma a 510°C

Finalmente comparando los valores mostrados en la tabla 12 se puede decir que la presencia del níquel permite que la conversión del coque formado sea mayor que en el caso del coque sin metales, sin embargo la presencia de este metal desmejora el proceso de coquización retardada aumentando así la producción de coque. La presencia del potasio permite que en la gasificación del coque se tenga una gran conversión, además de esto, disminuye significativamente la producción de coque formado, teniendo solo un 13,28% de coque formado. La presencia de los metales K/Ni en el residuo de vacío muestra la sinergia entre ellos, esta mezcla disminuye un poco la formación del coque en comparación con la muestra carbonosa que no tiene metales y su porcentaje de conversión es aceptable a pesar de no ser tan marcado como en el caso del potasio.

En la figura 31 se muestra la señal de monóxido de carbono que se tiene para la reacción de gasificación en Ar saturado con agua para la serie de residuales de vacío, solo se coloca la señal de este gas para poder comparar la catálisis que le confieren los metales al coque *in-situ*. El consumo de agua corresponde con la salida de los gases y al igual que en los casos anteriores los principales gases que se forman en esta reacción son CO, H<sub>2</sub> y en menor cantidad CO<sub>2</sub>.



**Figura 31.** Señales de CO para la reacción de los residuales de vacío en Ar saturado con agua.

Se puede ver claramente en la figura 31 el efecto de cada uno de los metales catalíticos en esta reacción de gasificación, en donde se tiene sinergia para la mezcla de K/Ni. Estas señales fueron normalizadas por lo que la formación del monóxido de carbono es mayor para el caso del residual de vacío mezclado mecánicamente con K/Ni. Con respecto a la temperatura de gasificación se tiene que cuando se ha gasificado la mitad del residual de vacío con K/Ni, apenas inicia la gasificación del residual de vacío sin metales catalíticos añadidos mecánicamente. Para el caso del residuo de vacío con K este posee la menor temperatura de gasificación la cual tiene un máximo en 890°C aproximadamente. La presencia del níquel permite que el gas de síntesis se forme a la menor temperatura, sin embargo

se termina de gasificar a la misma temperatura que lo hace el residuo de vacío original.

**Tabla 13.** Áreas de los principales gases formados en la reacción de gasificación en Ar saturado con agua.

Muestras	Áreas (A*s ± 0,001)x10 <sup>-5</sup>			
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
Residuo de vacío	0,282	1,254	0,968	0,248
Residuo de vacío Ni	1,393	7,306	7,265	0,464
Residuo de vacío K	1,513	7,270	3,691	2,229
Residuo de vacío K/Ni	1,796	9,111	8,206	1,413

La tabla 13 nos muestra las áreas normalizadas para los principales gases que se forman en la reacción de gasificación en Ar saturado con agua. Observando el caso particular del residuo de vacío con K el cual según el análisis termo gravimétrico es la mejor opción para obtener la mejor conversión del coque, se tiene, según los resultados del QMS que este forma una cantidad importante de CO<sub>2</sub> en la reacción de gasificación, casi equivalente a la formación de CO, probablemente se deba a la reacción de desplazamiento de agua. Por el contrario que la relación CO/CO<sub>2</sub> es menor para el caso del Ni.

Según los resultados discutidos la presencia del potasio en el residual de vacío permite una mayor conversión del material, sin embargo se producen cantidades importantes de CO<sub>2</sub>, mientras que la presencia del níquel nos da bajas conversiones del material carbonoso con una mayor producción de CO e H<sub>2</sub>. Debido a estos resultados la importancia de la mezcla mecánica con los dos metales, ya que la sinergia entre ellos permite obtener un buen porcentaje en conversión de coque con una máxima formación de gas de síntesis que es el principal interés de este trabajo.

Estos resultados muestran un avance importante en la catálisis de los coques de petróleo, cabe resaltar que las mezclas preparadas para este trabajo se realizaron mecánicamente en un mortero, a pesar de esto se tiene la sinergia necesaria para una catálisis. Basándonos en los resultados obtenidos se espera que con la preparación de los residuos emulsionados el efecto catalítico sea mayor. Uno de los objetivos de este trabajo era estudiar el comportamiento catalítico de estas emulsiones, sin embargo debido a las características del acoplamiento de la balanza con el cuadrupolo de masas estos experimentos no se pudieron realizar ya que la descomposición de estos residuales emulsionados taparon la salida de la termobalanza. Por lo tanto se deben de realizar algunas modificaciones al equipo para el estudio termogravimétrico de este tipo de muestras.

## **6. CONCLUSIONES**

- Se logró encontrar condiciones instrumentales apropiadas para la buena resolución de los termogramas y de las señales obtenidas por el cuadrupolo de masas, en las experiencias de TPO y gasificación con vapor de agua. Sin embargo, la cuantificación empleando la señal de CO<sub>2</sub> en los TPO no fue satisfactoria, pero se obtuvieron buenas correlaciones con la señal de CO durante las experiencias de gasificación con vapor de agua.
- La técnica de oxidación a temperatura programada (TPO) permite comparar las estabilidades relativas de diferentes muestras carbonosas, y particularmente los coques de petróleo y flexicoques se comportan en combustión como materiales amorfos, similares al caso del carbón activado.
- Mediante el tratamiento químico del flexicoque de alto vanadio se logró discriminar el papel catalítico de los metales contenidos en esta muestra carbonosa. Adicionalmente, mediante la técnica de TPO se determinó el comportamiento que presentan los metales vanadio y níquel en las muestras de flexicoques, el primero de ellos mostró una importante actividad catalítica en la combustión de estas muestras. Los coques de petróleo estudiados en este trabajo no presentaron una actividad catalítica importante en los TPO, presumiblemente porque los metales presentes en ellos se encuentran como porfirianas de V y Ni las cuales son escasamente reactivas.
- El tratamiento de las muestras carbonosas con una baja concentración de agua permitió evaluar comparativamente el comportamiento catalítico de los metales del flexicoque hacia la reacción de gasificación con vapor de agua, particularmente la presencia de Ni disminuye la temperatura de gasificación de la muestra de flexicoques. Por el contrario, el vanadio aparentemente no presenta actividad catalítica alguna para la reacción de gasificación con vapor de agua.
- En los ensayos de gasificación de un residual de vacío se obtuvo que la presencia de Ni aumenta la formación de coque, el cual es sin embargo gasificado

posteriormente con una buena conversión y selectividad a CO. El K disminuye significativamente la producción del coque y este se gasifica con una alta conversión del 97,39%, sin embargo esto ocurre con una baja selectividad ya que se obtienen cantidades importantes de dióxido de carbono. Finalmente, la mezcla K/Ni da una formación de coque intermedia entre los casos anteriores, pero con la mayor selectividad a gas de síntesis, denotando un interesante efecto sinérgico.

## **7. RECOMENDACIONES**

- Determinar cuidadosamente las condiciones de trabajo que permitan cuantificar las señales de CO<sub>2</sub> en las experiencias de TPO, para hacer de esta una herramienta analítica más confiable. Así mismo, evaluar modificaciones adecuadas al equipo para permitir realizar el estudio de los residuos emulsionados.
- Estudiar la cinética de gasificación con vapor de agua de los distintos materiales carbonosos variando sistemáticamente las concentraciones de vapor de agua, para obtener de esta manera constantes cinéticas y energías de activación, útiles para el diseño y desarrollo de reactores de gasificación.

## **7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] 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.
- [2] Galarza A. y De la Cruz S. “Estudio del efecto del vanadio añadido en la desmetalización del coque retardado mediante una digestión ácida vía microondas”, Miniproyecto de Ingeniería Química. Departamento de Control de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar **(1993)**
- [3] Informe, PDVSA-Intevep **(2007)**
- [4] Taimar R. Estudio termodinámico de gasificación del coque de petróleo. Informe de Pasantías PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, **(2004)**.
- [5] Patete G y 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, PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, **(2005)**
- [6] Flores C. “Coquificación Retardada Coque de Petróleo”. Disponible en: <http://www.incar.csic.es/tecnologia/jamd/coque/coque%20de%20petroleo.htm>  
**Visitado: mayo 2009**
- [7] Linares A. Trabajo Especial de Grado. Estudio de la Naturaleza Química de la Carga del Coquizador Retardado y su Relación con el Lecho Formado en el tambor. PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, **(2003)**.
- [8] Página web de CVG VENALUM. Disponible en: [www.unet.edu.ve/-apello/CVGVALUM.doc](http://www.unet.edu.ve/-apello/CVGVALUM.doc)  
**Visitado: julio 2009**

[9] Página web de CVG ALCASA. Disponible en:  
<http://www.alcasa.com.ve/areas/carbon.htm>

**Visitado: junio 2009**

[10] Página web de PCVG CARBONORCA. Disponible en:  
<http://www.carbonorca.com.ve>

**Visitado: julio 2009**

[11] Balance Anual de Coque de Petróleo y Energía Requerida en la Faja Petrolífera del Orinoco 2007-2025. Seminario PDVSA, **(2007)**.

[12] Delgado O. Refinando Ideas. Emulsiones Catalíticas. Boletín refinación e industrialización PDVSA-INTEVEP No. 9 / 10, **(2008)**.

[13] Treviño Manuel. Tecnología de Gasificación Integrada en ciclo combinado. ELCOGAS. España, **(2004)**.

[14] Cusumano James. Catalytic in coal conversion. Editorial Academic Press, **(1978)**.

[15] Silva Alejandro. Evaluación Técnico-Económica del Proceso de Gasificación Integrado a Ciclo Combinado. PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, **(2001)**.

[16] Boris A y Yanet R. Procesos de Pirolisis y Gasificación. **(2008)**.

[17] Página web de United States Enviromental Protection Agency (EPA). Texaco gasification process. Disponible en:  
[www.epa.gov/ORD/SITE/reports/540r94514/540r9451a.pdf](http://www.epa.gov/ORD/SITE/reports/540r94514/540r9451a.pdf).

**Visitado: julio 2009**

[18] Breton David. Improved Performance of the Destec gasifier. Gasification Technologies Conference. Texas, **(1999)**.

[19] Skoog D, West D, Holler F, Crouch S. Instrumental Analítico. Editorial Mc Graw Hill. **(1997)**.

[20] Andrus Payá. Fundamentos y Funciones de la Espectrometría de Masas. **(2006)**.

[21] Navarro Maryurys. "Activación de residuales y materiales carbonosos para promover la gasificación catalítica" Trabajo especial de grado UCV, PDVSA-INTEVEP. Los Teques, Venezuela, **(2009)**

[22] Woon Jae Lee y Sang Done Kim. "Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification" Department of chemical engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, **(1994)**.

[23] De Jesus J. C., Gonzalez I. "Thermal decomposition of nickel acetato tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques" Journal of molecular Catalysis, Volume 228 Issues 1-2, **(2005)**



## Apéndice A. Resultados de XPS para las tres muestras de flexicoque

### A.1 Flexicoque V/Ni

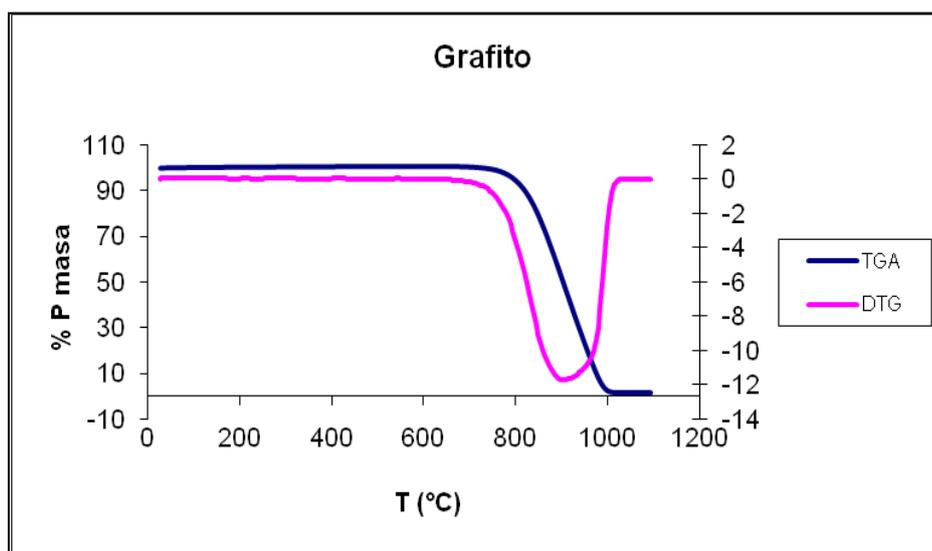
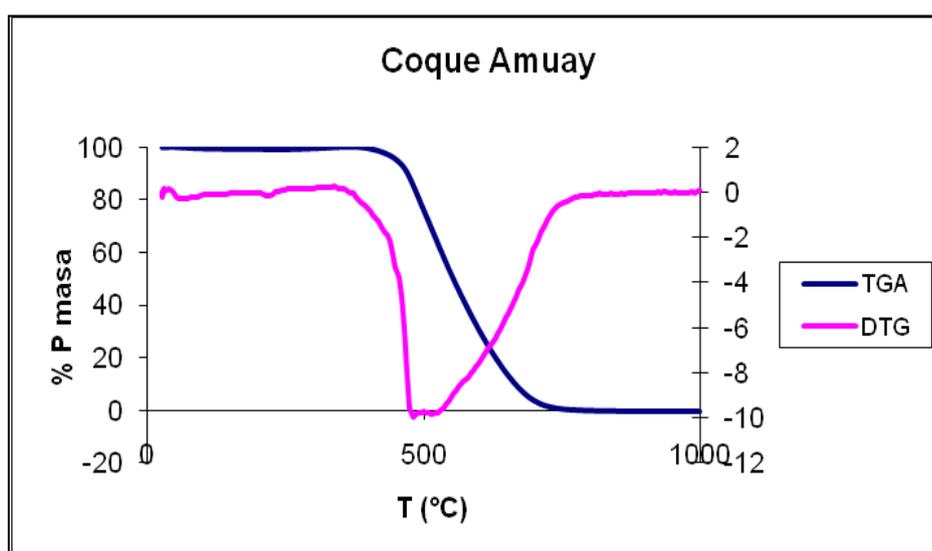
especie	Posición	FWHM	Raw Area	Area/(RSF*T*MFP)	Library RSF	Total RSF	%At Conc		
Ni 2p	856,7	3,68	143869	790,172	20,715	182,072	0,17		
O 1s	530,3	3,413	2,05E+06	57666,1	3,663	35,5232	12,73		
V 2p 3/2	517,2	2,692	1,24E+06	15943	7,977	77,6092	3,52		
N 1s	401,4	3,107	49864	2476,45	2,015	20,1353	0,55		
C 1s	284,6	2,545	3,83E+06	373669	1	10,2383	82,50		%
S 2p	163,9	2,79	36738,7	2365,37	1,4829	15,5319	0,52	<b>S org</b>	<b>66</b>
								<b>S oxd</b>	<b>34</b>

## A.2 Flexicoque Ni

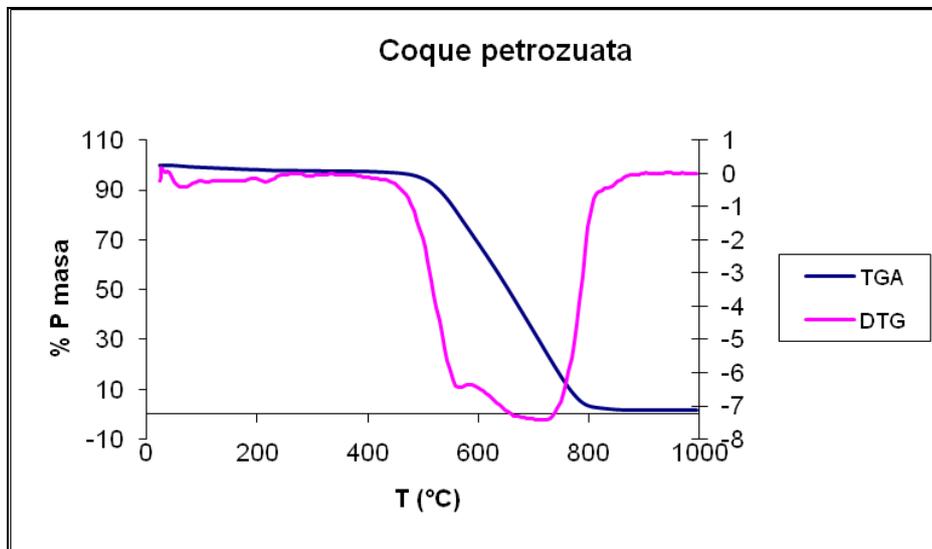
especie	Posición	FWHM	Raw Area	Area/(RSF*T*MFP)	Library RSF	Total RSF	%At Conc		
Ni 2p	856,6	3,301	665464	3657,53	20,715	181,944	0,68		
O 1s	531,9	3,82	1,58E+06	44634,8	3,663	35,4908	8,33		
V 2p 3/2	517,4	2,903	337920	4356,51	7,977	77,5667	0,42		
N 1s	400,7	4,109	57225,9	2842,91	2,015	20,1293	0,53		
C 1s	284,5	2,756	4,86E+06	474674	1	10,2343	88,58		%
S 2p	164,0	3,156	88540,6	5702,76	1,4829	15,5259	1,06	S org	79
								S oxd	21

## A.3 Flexicoque desmetalizado

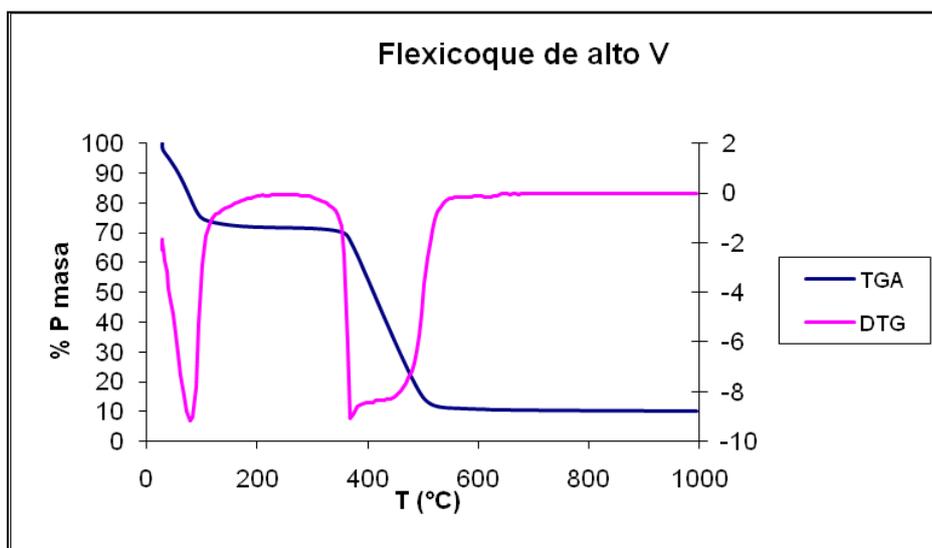
especie	Posición	FWHM	Raw Area	Area/(RSF*T*MFP)	Library RSF	Total RSF	%At Conc		
Ni 2p	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	0,00		
O 1s	532,8	3,705	310693	8760,48	3,663	11,49	1,674		
V 2p 3/2	517,2	2,802	53007,5	683,686	7,977	11,40	0,054		
N 1s	400,5	3,103	38717,5	1924,17	2,015	10,76	0,368		
C 1s	284,5	2,752	5,18E+06	506800	1	10,23	96,831		%
S 2p	164,1	3,119	80997,2	5218,87	1,4829	9,75	0,997	S org	80
								S oxd	20

**Apéndice B.** Termogramas de los TPO de las distintas muestras carbonosas.**B.1** TPO del grafito**B.2** TPO del Coque Amuay

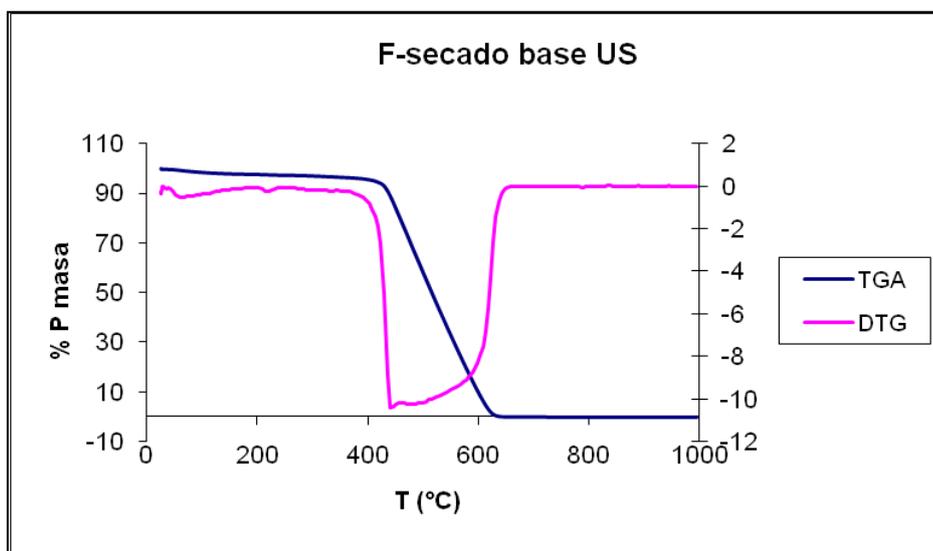
### B.3 TPO Coque petrozuata



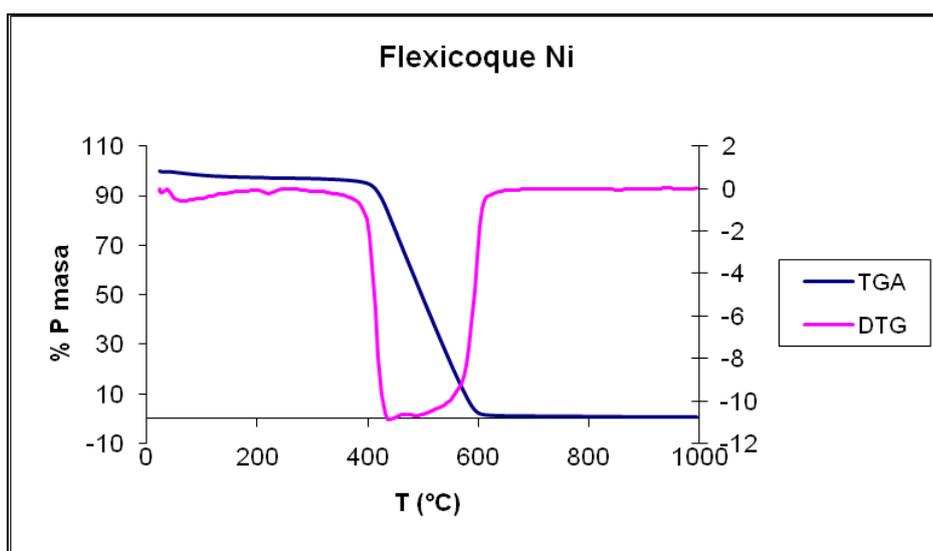
### B.4 TPO Flexicoque V/Ni



### B.5 TPO Flexicoque Ni



### B.5 TPO Flexicoque desmetalizado



**Apéndice C.** Cálculo del porcentaje de agua saturado en Ar.

$$\frac{P_{agua}}{P_{total}} = X_{agua}$$

Con esta ecuación se calcula la fracción molar del agua.

$$X_{agua} \times 100\% = \% Agua$$

$$P_{vapor\ de\ agua} = 9,21\ mmHg \qquad T = 10^{\circ}C$$

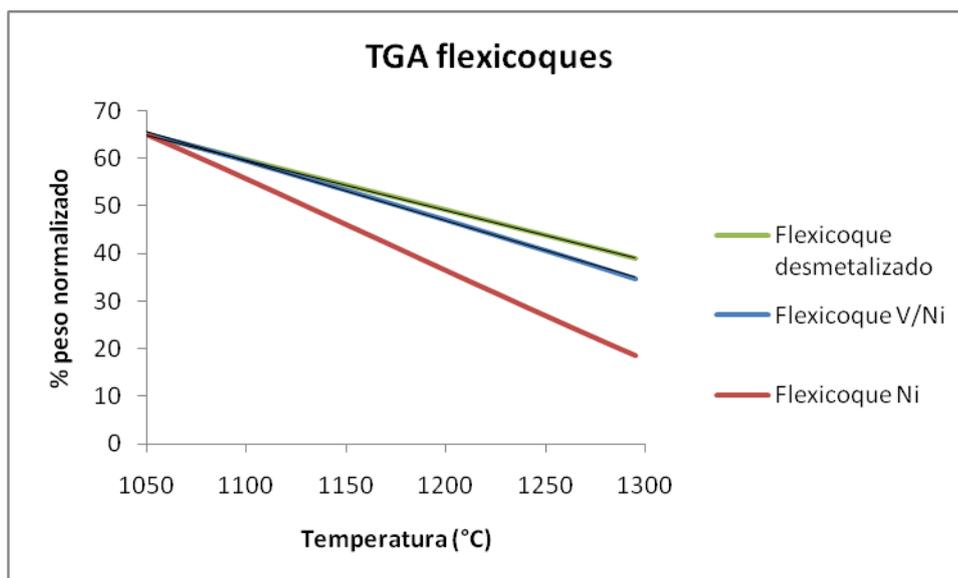
$$P_{total\ atmosférica} = 760\ mmHg$$

$$X_{agua} = 0,012$$

$$\% agua = 1,2\%$$

**Apéndice D.** Grafica para el ajuste de los datos de gasificación en el intervalo 1050°C-1300°C a líneas rectas.

Por efecto visual esta grafica se normalizo de manera tal que se inician con el mismo porcentaje en peso. Mediante Excel se calcularon las ecuaciones de cada una de las rectas, estas se muestran debajo de la grafica. Estas ecuaciones fueron las utilizadas para estimar las temperaturas finales de gasificación.



Flexicoque  
desmetalizado



$$y = -0,124 x + 213,97$$

$$R^2 = 0,9995$$

Flexicoque Ni



$$y = -0,106 x + 172,43$$

$$R^2 = 1$$

Flexicoque  
desmetalizado



$$y = -0,191 x + 265,75$$

$$R^2 = 1$$

### Apéndice E. Cálculos realizados para la tabla 12

	Residuo de vacío	Residuo de vacío Ni	Residuo de vacío K	Residuo de vacío K/Ni
%P/P Ni	N/A	3,60 %	N/A	2,59 %
%P/P K	N/A	N/A	6,09 %	1,72 %
% masa 510°C (coque <i>in-situ</i> )	18,90 %	13,28 %	25,93 %	18,47 %
% Conversión coque <i>in-situ</i>	41,11 %	75,48 %	97,39 %	88,95 %
% masa residual	11,13 %	7,25 %	0,54 %	2,55 %

#### RV Ni

Se pesaron las cantidades necesarias para que la mezcla del residuo de vacío con el acetato de Ni tuviera un 15,4% P/P del acetato.

Para preparar esta mezcla se tuvieron los siguientes pesos

Residuo de vacío = 84.6mg

Acetato de níquel = 15.4 mg

Se conoce que el porcentaje de Ni en el acetato es 23.6%. [23]

$$mg Ni = 15,4 \times \frac{23,6}{100} = 3,6 mg Ni$$

Por lo tanto se tiene 3.6 % de níquel.

#### RV K

Se pesó la cantidad necesaria para que la mezcla del residuo de vacío con el acetato de K tuviera un 15,4% P/P del acetato.

Para preparar esta mezcla se tuvieron los siguientes pesos

Residuo de vacío = 84.6mg

Acetato de potasio = 15.4 mg

Para el acetato de potasio se espera que la especie formada a 510°C sea el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

PM AcK = 98,14 g/mol

PM K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 138,21 g/mol



$$\%K_2CO_3 = 100 \times \frac{1\text{molAcK}}{98,14\text{gAcK}} \times \frac{1\text{molK}_2\text{CO}_3}{2\text{molAcK}} \times \frac{138,21\text{gK}_2\text{CO}_3}{1\text{molK}_2\text{CO}_3} = 70,40\%$$

$$\text{mg K}_2\text{CO}_3 = 15,4 \times \frac{70,4}{100} = 10,8 \text{ mg K}_2\text{CO}_3$$

Por lo tanto se tiene 10,8 % de carbonato de potasio.

Los porcentajes de estos compuestos fueron restados de la masa a 510°C. Con esta resta se tiene los valores de coque *in-situ*.