

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



**“ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD EN ATMÓSFERA DE VAPOR DE AGUA DE
COQUE DE PETRÓLEO MEZCLADO CON RESIDUOS CARBONOSOS”**

**Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Melanie Gabriela
Toro Vivas para optar al título de
Licenciada en Química**

Caracas, agosto de 2016



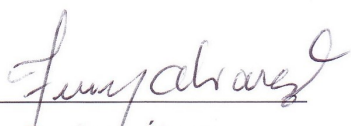
Yo Dr. Juan Álvarez, Investigador del Laboratorio Química del C1, laboratorio 152, de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y la Lic. María Eugenia Valera, Investigadora del Laboratorio de Análisis de Superficies de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-Intevep.

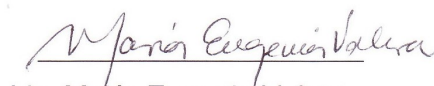
Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Estudio de la reactividad en atmósfera de vapor de agua de coque de petróleo venezolano mezclado con residuos carbonosos”

Que presenta la Br. Melanie Gabriela Toro Vivas, para aspirar al título de Licenciada en Química, se ha realizado en el Laboratorio de Análisis térmico y quimisorción de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-Intevep, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, agosto de 2016


Dr. Juan Álvarez


Lic. María Eugenia Valera



Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado: “Estudio de la reactividad en atmósfera de vapor de agua de coque de petróleo venezolano mezclado con residuos carbonosos”, presentado por la Br. Melanie Gabriela Toro Vivas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudio para optar por el título de Licenciada en Química.

Dr. Juan Álvarez
Tutor académico

Lic. María Eugenia Valera
Tutor Industrial

Dr. Paulino Betancourt
Jurado

Dra. Virginia Sazo
Jurado



A mis padres, Lourdes y Raúl, quienes me han llevado lejos con todo su apoyo y enseñanzas, a mi familia que siempre me ha hecho sentir parte y me sacan sonrisas, a mi José Rivas quien de la mano me acompañó y apoyó en todo el camino recorrido en mi UCV, para ellos este logro.



Agradecimientos

Agradecer, es la mejor forma de culminar este ciclo que ha estado lleno de nuevas experiencias enriquecedoras y aprendizajes valiosos. La gratitud es un sentimiento que te llena de energía positiva, que impulsa, te llena el corazón y te abre nuevos caminos. Es por esto que quiero agradecer a Dios, gracias a su energía que me acompañó en todo momento y a las bendiciones recibidas de todos lo que me rodean he podido culminar mi trabajo especial de grado.

Agradezco a mis padres, ellos siempre me han enseñado que estudiar es la mejor forma de superarse y he alcanzado mi meta porque ellos me han guiado y apoyado en todo momento y de la mejor manera. Gracias también a mis tías, tíos, primos, primas y a toda mi familia, que siempre han estado pendientes de mi proceso en la universidad y me han ayudado en muchos aspectos.

Mil gracias a José Rivas, quien se convirtió desde mi segundo semestre en esa persona especial en mi vida, que me acompañó a muchas clases, aprendió química conmigo, estuvo en momentos difíciles de la carrera dándome apoyo y aliento para continuar, quien celebra conmigo cada logro y me saca sonrisas día a día, gracias porque desde su graduación se creó en mí con más intensidad el sentimiento de querer cumplir mi meta y verme ahí del mismo modo, bajo las nubes de Calder.

Estoy muy agradecida con todos mis profesores que estuvieron presentes en mi formación universitaria, hicieron el mejor de los trabajos porque siempre recordaré sus lecciones, podría nombrarlos a todos, pero me haría falta mucho espacio, son personas muy valiosas que me han hecho sentir en un hogar y que dan su vida por la enseñanza, les agradezco y le pido a Dios que los llene de mucha vitalidad para seguir formando profesionales.

Quiero agradecer a mis compañeros de clases, mis amigos, quienes me enseñaron muchísimo, me mostraron que estudiar en grupo es la mejor forma de aprender, me enseñaron a sonreír todos los días, con quienes compartí el camino de formarnos en la química y también como personas en esas aulas de la Facultad de Ciencias donde



obtuvimos no sólo conocimientos sino amistades hermosas que se convirtieron poco a poco en mi familia. A mi clan de amigos con los que compartí este ciclo en INTEVEP, quienes todos los días estaban ahí en momentos de crisis o de alegrías, con los que aprendí muchísimo, con lo que hice ese camino hermoso que se llama tesis y los que me ayudaron a entender que la vida tiene muchos matices, y que debemos aceptarnos como somos, gracias por su amistad y palabras de apoyo cuando lo necesité.

Inmensamente agradecida con todos los que me ayudaron a recorrer este camino de tesis, mi tutora de Intevep María Valera, quien se convirtió en mi mamá académica porque me acompañó durante más de un año con sus consejos y enseñanzas, dando detalles y ayudándome a tener mi propio criterio, le pido a dios que la llene de bendiciones porque cuando hacemos cosas hermosas en la vida nos merecemos lo mejor, a Omar Ocanto, quien me adoptó sin tener ningún compromiso conmigo y que sus consejos siempre fueron acertados, ambos fueron los principales guías de este camino, me enseñaron que la investigación tiene muchos detalles pero que con dedicación se puede lograr grandes cosas.

A todas las personas que me ayudaron a concluir este camino. A Erich Salazar, Jorge Moncada, Zogheil Puentes y Luis Felipe D'elia quienes me aceptaron en un grupo donde aprendí a defenderme, confiar en mí y a estudiar más para poder responder sus preguntas, mil gracias. A mi tutor académico, Juan Álvarez quien me acepto como su tesista, me ayudo y me hizo sentir apoyada en todo momento, especial agradecimiento a mi prof. Lola de Lima quien me guío siempre y me dijo que siempre hay caminos que se abren así que no hay que perder las esperanzas.

¡Mil gracias a todos!



Resumen

El coque de petróleo es uno de los productos más abundantes en el circuito refinador venezolano, ocasionando su acumulación en la zona oriental del país. Es por ello que ha surgido el interés de realizar investigaciones científicas orientadas a la búsqueda de usos no convencionales de este material carbonoso. En este sentido, se planteó el presente trabajo de investigación que tiene como finalidad la evaluación de la reactividad de mezclas de coque de petróleo con residuos carbonosos enriquecidos en metales para definir si estos últimos tienen efecto catalítico en la reacción de gasificación con vapor de agua, empleando como sistema de reacción un equipo termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas.

Inicialmente, se realizó un proceso térmico en el cual se obtuvieron tres residuos carbonosos (RBp, RCp y RDp) enriquecidos en diversos metales como K, Ni, Na, Mg, V, Mo, entre otros. Posteriormente, los residuos fueron mezclados con coque sintético, coque de planta y residuo de vacío en proporciones de 50-50 p/p y 80-20 p/p. Encontrándose que las mezclas evaluadas en la reacción de gasificación con vapor de agua, arrojaron resultados positivos los cuales permiten incrementar la reactividad del coque en términos de disminución de temperaturas y tiempos de gasificación, aumentos de la velocidad de reacción. Siendo la mezcla realizada con el residuo proveniente de biomasa (rica en metales alcalinos y alcalinotérreos) en proporción 50-50 p/p, la que produce mejores resultados, disminuyendo la temperatura de gasificación del coque de 1049 °C a 960 °C en la mezcla Cs+RBp, el tiempo de gasificación de 76 minutos a 32 minutos y la velocidad de reacción de 2,7 %/min a 6 %/min. Los resultados encontrados permiten la generación de usos para el coque de petróleo y, además, para los residuos carbonosos provenientes de biomasa y de corrientes aprovechables en la industria petrolera.

Palabras clave: coque de petróleo, reactividad, vapor de agua, gasificación



Índice

Índice de figuras	X
Índice de tablas	XIVV
Lista de símbolos y abreviaturas	XVI
1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1. Coque de petróleo, producción y características	3
2.1.1. Formación del coque	5
2.1.2. Proceso de coquización	6
2.1.3. Tipos de coque	8
2.1.4. Producción de coque de petróleo en Venezuela	10
2.2. Gasificación	11
2.2.1. Reacciones de gasificación	12
2.2.2. Gas de síntesis	15
2.2.3. Clasificación de los procesos de gasificación	15
2.3. Caracterización de los materiales carbonosos	17
2.3.1. Adsorción de CO ₂	17
2.3.2. Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP)	18
2.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	18
2.3.4. Análisis elemental orgánico	19
2.3.5. Microscopia electrónica de barrido con detector de rayos X (MEB-EDS)	19
2.3.6. Análisis termogravimétrico acoplado a masas (TGA-MS)	20
3. Antecedentes	22
4. Objetivos	27
4.1. Objetivo general	27
4.2. Objetivos específicos	27
5. Marco metodológico	28



5.1.	Reactivos	28
5.2.	Instrumentos	28
5.3.	Esquema general de la metodología experimental	29
5.4.	Descripción de las muestras	30
5.5.	Acondicionamiento previo de las muestras	33
5.6.	Pirólisis de residuos carbonosos.....	33
5.7.	Preparación de mezclas.....	35
5.8.	Caracterización de los materiales carbonosos.....	36
6.	Resultados y discusiones	39
6.1.	Pirólisis de los materiales carbonosos	39
6.2.	Preparación de mezclas.....	41
6.3.	Caracterización de los materiales carbonosos.....	42
6.3.1.	Análisis elemental.....	43
6.3.2.	Propiedades texturales	48
6.3.3.	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	52
6.3.4.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	63
6.4.	Reactividad en vapor de agua de los materiales carbonosos y sus mezclas con coque de petróleo.....	68
6.4.1.	Reactividad en vapor de agua de materiales carbonosos pirolizados	78
6.4.2.	Reactividad en reacción de gasificación de mezclas de coque con residuos carbonosos.....	89
6.4.3.	Efecto sinérgico	118
7.	Conclusiones	123
8.	Recomendaciones.....	125
9.	Apéndice.....	126
10.	Anexos.....	129
11.	Bibliografía.....	137



Índice de figuras

Figura 1. Organigrama del proceso de refinación del petróleo en venezuela [2]	3
Figura 2. Composición química promedio del coque retardado venezolano [6]	4
Figura 3. Formación de coque a partir de estructuras aromáticas con cadenas parafínicas [8].....	5
Figura 4. Esquema de proceso de coquización retardada [10]	7
Figura 5. Aspecto físico del coque de petróleo retardado	9
Figura 6. Capacidad instalada de producción de coque de petróleo a nivel mundial [5] 10	
Figura 7. Capacidad de producción de coque de acuerdo a las principales empresas del mundo para el año 2006 [5].....	11
Figura 8. Esquema de un espectrómetro de masas cuadrupolar	21
Figura 9. Esquema experimental realizado en la presente investigación.....	29
Figura 10. Esquema general del acondicionamiento previo de los residuos RVC, RB Y RD	33
Figura 11. Condiciones experimentales del proceso de pirólisis en equipo de Microcarbon Conradson	34
Figura 12. Esquema experimental de la pirólisis de las muestras.....	35
Figura 13. Esquema general de las mezclas preparadas	36
Figura 14. Montaje experimental de sistema termogravimétrico con atmósfera de vapor de agua	37
Figura 15. Procedimiento experimental general empleado para evaluar los sólidos carbonosos en la reacción de gasificación	37
Figura 16. Distribución de los metales mayoritarios en los materiales carbonosos pirolizados	47
Figura 17. Análisis de MEB del coque sintético.....	54
Figura 18. Estructura morfológica del coque sintético.....	55
Figura 19. Análisis de EDX en coque sintético.....	56



Figura 20. Análisis de MEB de la mezcla Cs+RBp.....	57
Figura 21. Análisis de EDX de la mezcla Cs+RBp.....	58
Figura 22. Análisis de MEB de la mezcla la mezcla Cs+RBp.....	58
Figura 23. Análisis de EDX en zonas brillantes y oscuras de Cs+RBp de la Figura 22B	59
Figura 24. Análisis de MEB de la mezcla Cs+RCp.....	60
Figura 25. Análisis de EDX de mezcla Cs+RCp.....	61
Figura 26. Análisis de MEB de la mezcla Cs+RDp.....	61
Figura 27. Análisis de EDX de la mezcla Cs+RDp.....	62
Figura 28. Efecto <i>buoyancy</i> en una reacción blanco.....	69
Figura 29. Corrección de curva tg del coque sintético/eliminación efecto <i>buoyancy</i>	70
Figura 30. Termogramas (TG) del estudio de repetibilidad de reacciones de gasificación	72
Figura 31. Derivadas de los termogramas (DTG) del estudio de repetibilidad de reacciones de gasificación	73
Figura 32. Estudio de repetibilidad. Espectro de H ₂ de la reacción de gasificación de Cs (2 UMA).....	75
Figura 33. Estudio de repetibilidad. Espectro de CO (28 UMA)	76
Figura 34. Envolventes de los gases CO y H ₂ O para el estudio de repetibilidad	78
Figura 35. TG de la reacción de gasificación de manera individual de los residuos carbonosos pirolizados y coque sintético	80
Figura 36. DTG de la reacción de gasificación de los residuos carbonosos pirolizados y coque sintético	82
Figura 37. Espectro de masas de H ₂ (2 UMA) en la gasificación de los residuos carbonosos pirolizados y el coque sintético	84
Figura 38. Espectro de masas de producción de CO (28 UMA) y de consumo H ₂ O (18 UMA) para la gasificación de residuos carbonosos y coque sintético.....	85
Figura 39. Determinación de tiempo de gasificación de los residuos carbonosos de manera individual (espectro de masas de CO)	86



Figura 40. Espectros de masas de CO₂ (44 UMA) y CH₄ (16 UMA) para el RBp y el coque sintético87

Figura 41. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque sintético-residuos carbonosos pirolizados en proporción 50-50 en peso90

Figura 42. Espectro de masas de H₂ en la gasificación de las mezclas de coque sintético con residuos pirolizados en proporción 50-50 en peso93

Figura 43. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque sintético-residuos carbonosos pirolizados en proporción 80-20 en peso95

Figura 44. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque de planta-residuos carbonosos pirolizados en proporción 50-50 en peso 100

Figura 45. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque de planta-residuos carbonosos pirolizados en proporción 80-20 en peso 105

Figura 46. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos originales (RVC+residuos originales)p en proporción 50-50 en peso 110

Figura 47. Curvas DTG obtenidas para las mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos originales en proporción 80-20 en peso..... 113

Figura 48. Comparación de temperaturas de gasificación de las mezclas en proporción 50-50 en peso de Cs, Cp ó RVC con los residuos 116

Figura 49 Comparación de tiempos de gasificación de las mezclas en proporción 50-50 en peso de Cs, Cp ó RVC con los residuos 117

Figura 50. Predicción de TG en las mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados en proporción 50/50 en peso..... 119

Figura 51. Predicción de DTG en las mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados en proporción 50/50 en peso 120

Figura 52. Comparación de curvas dtg predictiva y experimental de mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados en proporción 50/50 en peso 121

Figura 53. TG de mezclas en proporción 50-50 p/p de Cs+residuos pirolizados 129



Figura 54. Espectro de masas de CO (28 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporcion 50-50 p/p 129

Figura 55. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporcion 50-50 p/p 130

Figura 56. Tg de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cs+residuos pirolizados 130

Figura 57. Espectro de masas de H₂ (2 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporcion 80-20 p/p 131

Figura 58. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y CO (28 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporcion 80-20 p/p 131

Figura 59. Tg de mezclas en proporción 50-50 p/p de Cp+residuos pirolizados 132

Figura 60. Espectro de masas de H₂ para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporcion 50-50 p/p 132

Figura 61. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y CO₂ (44 UMA) para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporcion 50-50 p/p 133

Figura 62. TG de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cp+residuos pirolizados 133

Figura 63. Espectro de masas de H₂ (2 UMA) para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporcion 80-20 p/p 134

Figura 64. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y CO₂ (44 UMA) para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporcion 80-20 p/p 134

Figura 65. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y H₂ (2 UMA) para las mezclas RVC+residuos originales en proporción 50-50 p/p 135

Figura 66. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y H₂ (2 UMA) para las mezclas RVC+residuos originales en proporción 80-20 p/p 135

Figura 67. TG predictiva de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cs+residuos pirolizados 136

Figura 68. DTG predictiva de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cs+residuos pirolizados 136



Índice de tablas

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras a utilizar.....	30
Tabla 2. Caracterización fisicoquímica de residuo de biomasa (RB) [41]	31
Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de residuo de conversión (RC)	32
Tabla 4. Análisis elemental del residuo de desasfaltación (RD).....	32
Tabla 5. Condiciones experimentales en análisis termogravimétrico modo gasificación	38
Tabla 6. Resultados de % RMC para los residuos carbonosos pirolizados	40
Tabla 7. Análisis elemental de los residuos carbonosos en su forma original.....	44
Tabla 8. Composición elemental de los residuos carbonosos pirolizados y coque sintético	46
Tabla 9. Resultados de adsorción por CO ₂	51
Tabla 10. Concentración atómica de las especies detectadas en los análisis de XPS ..	64
Tabla 11. Energías de ligadura de las especies encontradas por XPS en sólidos carbonosos pirolizados.....	65
Tabla 12. Resultados del estudio de repetibilidad de gases para la reacción de gasificación del coque sintético	77
Tabla 13. Porcentaje de masa residual de los materiales carbonosos y del coque sintético en la reacción de gasificación con vapor de agua.....	80
Tabla 14. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de residuos carbonosos pirolizados y coque sintético.....	88
Tabla 15. Resumen de los resultados de la reactividad de Cs y sus mezclas con residuos pirolizados en relación 50-50 en peso	91
Tabla 16. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de mezclas 50-50 en peso de coque sintético y residuos carbonosos pirolizados.....	94
Tabla 17. Resumen de los resultados de la reactividad de Cs y sus mezclas con residuos pirolizados en proporción 80-20 en peso	96
Tabla 18. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de mezclas 80-20 en peso de coque sintético y residuos carbonosos pirolizados.....	98



Tabla 19. Resumen de los resultados de la reactividad de Cp y sus mezclas con residuos pirolizados en proporción 50-50 en peso	100
Tabla 20. Resumen de resultados obtenidos en las mezclas en proporción 50-50 en peso empleando coque sintético ó coque de planta con residuos pirolizados	102
Tabla 21. Áreas de los gases evaluados en la gasificación de las mezclas en proporción 50-50 en peso de coque de planta y residuos carbonosos pirolizados	103
Tabla 22. Resumen de los resultados de la reactividad de coque de planta y sus mezclas con residuos pirolizados en proporción 80-20 en peso	106
Tabla 23. Áreas de los gases evaluados en la gasificación de las mezclas en proporción 80-20 en peso de residuos carbonosos pirolizados y coque de planta	107
Tabla 24. Resultados del análisis de reactividad obtenidos en la termobalanza para las mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos en proporción 50-50 en peso	111
Tabla 25. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de mezclas residuo de vacío con residuos carbonosos originales en proporción 50-50 en peso.....	112
Tabla 26. Resultados del análisis de reactividad obtenidos en la termobalanza para las mezclas de residuo de vacío con residuos originales en proporción 80-20 en peso	114
Tabla 27. Áreas de los gases producidos en la reacción de gasificación de mezclas de residuo de vacío con residuos originales en proporción 80-20 en peso.....	115
Tabla 28. Resumen de datos obtenidos en el proceso de pirólisis en el Microcarbon Conradson.....	126



Lista de símbolos y abreviaturas

Cp	Coque de planta
Cs	Coque sintético
D-A	Ecuación de Dubinin- Astakhov
D-R	Ecuación de Dubinin- Radushkevich
DTG	Primera derivada de un termograma
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X)
ICP	Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente
MEB	Microscopía electrónica de barrido
RB	Residuo de biomasa
RBp	Residuo de biomasa pirolizado
RC	Residuo de conversión
RCp	Residuo de conversión pirolizado
RD	Residuo de desasfaltación
RDp	Residuo de desasfaltación pirolizado
RMC	Residuo de Microcarbon (%)
RVC	Residuo de vacío Carabobo
TG	Termograma
UA	Unidades arbitrarias
UMA	Unidad de masa atómica
XPS	X ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)



1. Introducción

El coque de petróleo es un material carbonoso amorfo, cuya composición química depende de la naturaleza de la alimentación empleada en el proceso de conversión del residuo, así como del proceso de conversión utilizado. Éste sólido se caracteriza por poseer cantidades variables de azufre, metales, carbono, contenido de volátiles, entre otros. El coque producido a nivel mundial proviene principalmente de procesos de conversión de residuos de destilación, que han sido tratados térmicamente para promover la transformación de las moléculas de hidrocarburos de alto peso molecular a productos de menor peso, es por ello, que con base estricta a la manera como se genera éste material, se considera que su producción no es un objetivo sino una consecuencia, de allí la manera de ser catalogado como subproducto. Básicamente, una proporción importante del coque producido mundialmente tiene uso final en el área de la energía, principalmente en el área de gasificación y combustión.

En Venezuela se producen alrededor de 20.000 Toneladas por día (T/D) de coque de petróleo, y se espera un incremento para el momento en que estén operativos los nuevos mejoradores de crudo a ser instalados en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). Siendo Venezuela un país productor de petróleo, donde el procesamiento de los crudos consecuentemente incrementará la producción de coque, resulta importante desarrollar actividades de investigación y desarrollo que estén orientadas a la búsqueda de usos alternativos del coque venezolano, permitiendo el aprovechamiento de este sólido carbonoso de manera viable, aportando beneficios a la nación tanto en el aspecto tecnológico como en el económico y originando un cambio de la percepción del coque de petróleo de subproducto a un producto aprovechable.

La búsqueda de usos no convencionales del coque de petróleo venezolano ha tomado gran interés debido al escenario actual de producción de este material carbonoso, no obstante, es importante mencionar que dentro de las líneas de investigación planteadas



se incluye la caracterización detallada del coque como materia prima o insumo. Es por ello, el gran interés de conocer su comportamiento desde el punto de vista energético. Estudios comparativos de reactividad de coque de petróleo venezolano, muestreados de diferentes mejoradores de crudo venezolanos, se han llevado a cabo en modo pirolítico, modo oxidación y reactividad en argón con vapor de agua, en este último caso se tiene que el material carbonoso es transformado en productos gaseosos entre los que se tiene CO e H₂ cuyas concentraciones dependerán de las condiciones de reacción empleadas, recalcando que las mismas se han llevado a cabo en modo térmico y catalítico.

La gasificación es una tecnología que proviene de los años de 1930 que inició con la gasificación del carbón para ser utilizado su producto de reacción como gas de cocina. En la actualidad, es una tecnología que ha utilizado compuestos carbonosos de todo tipo, entre los que se tiene coque, biomasa, carbón, desechos sólidos urbanos, como materia prima para la obtención de gas de síntesis. Se ha evaluado la gasificación con vapor de agua del coque de petróleo venezolano obteniéndose que la temperatura de reacción está alrededor de 1100 °C. Adicionalmente, se ha realizado la reacción de gasificación de coque de petróleo venezolano con vapor de agua y en presencia de metales catalíticos que consisten en sales de vanadio y níquel, logrando disminuir la temperatura de reacción con respecto a la reacción térmica. En este sentido, es de gran interés la búsqueda otras fuentes de metales catalíticos con el objeto de ser mezclados en conjunto con el coque de petróleo. Estas fuentes consisten en materiales o residuos carbonosos enriquecidos con metales tales como V, Ni, Mo, K, entre otros. *Es por ello, que el presente trabajo pretende determinar la reactividad con vapor de agua, de coque de petróleo venezolano mezclado con residuos carbonosos de biomasa y de origen petrolero enriquecidos con metales catalíticamente activos, con el objeto de determinar si la presencia de los metales en los residuos promueven una sinergia en la reacción de gasificación en las mezclas con coque de petróleo respecto a la reacción del coque de manera individual.*

2. Marco teórico

Los primeros procesos de refinación del petróleo, tales como destilación atmosférica y al vacío, solo permiten obtener cierta cantidad de refino, lo que trajo como consecuencia el surgimiento de otros procesos en los cuales se maximizaba la extracción de productos ligeros. De este modo en el año 1932 surge el proceso llamado coquización que produce materiales base para la obtención de gasolina y un subproducto llamado coque de petróleo. En la Figura 1, se muestra un organigrama de procesos en una refinería [1], donde se observa que la refinación del petróleo comienza con la destilación atmosférica obteniendo un residuo el cual es la alimentación de la destilación al vacío, resultando nuevamente en otro residuo denominado “residuo de vacío” que será empleado en el proceso de coquización.

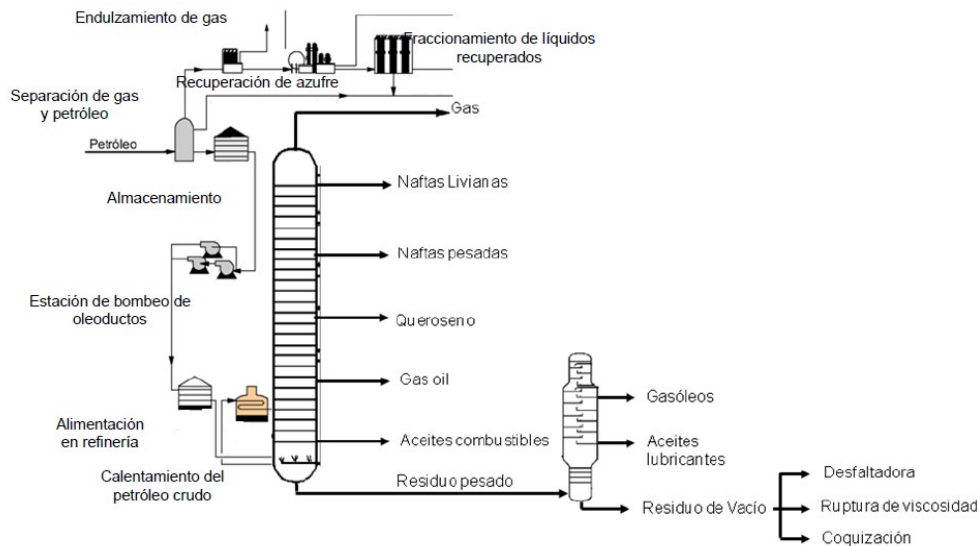


Figura 1. Organigrama del proceso de refinación del petróleo en Venezuela [2]

2.1. Coque de petróleo, producción y características

El coque de petróleo es un sólido carbonoso amorfo, que se genera como un subproducto del mejoramiento de las fracciones más pesadas del petróleo para generar

productos más ligeros, como gasolina entre otros [3]. En pocas palabras la producción de coque no es un objetivo sino una consecuencia, adicionalmente, se debe mantener presente que la composición final del coque depende tanto del tipo de petróleo del que se origina, así como del proceso de coquización utilizado. Hoy en día el coque de petróleo es considerado como un combustible atractivo debido a su bajo precio, disponibilidad y propiedades favorables, tales como una baja volatilidad y alto valor calorífico [4]. De esta manera, el coque producido en unidades de conversión de residuos puede ser usado como combustible o como fuente de carbono [5].

La composición química del coque de petróleo puede variar dependiendo de la naturaleza de la alimentación empleada para el proceso de coquización. En el gráfico mostrado en la Figura 2 se observa una composición química promedio del coque de petróleo venezolano, específicamente el coque retardado, donde se muestra que tiene un alto porcentaje de carbono con 85 % y también contiene elementos como hidrógeno y azufre, además de metales como níquel, vanadio y sodio.

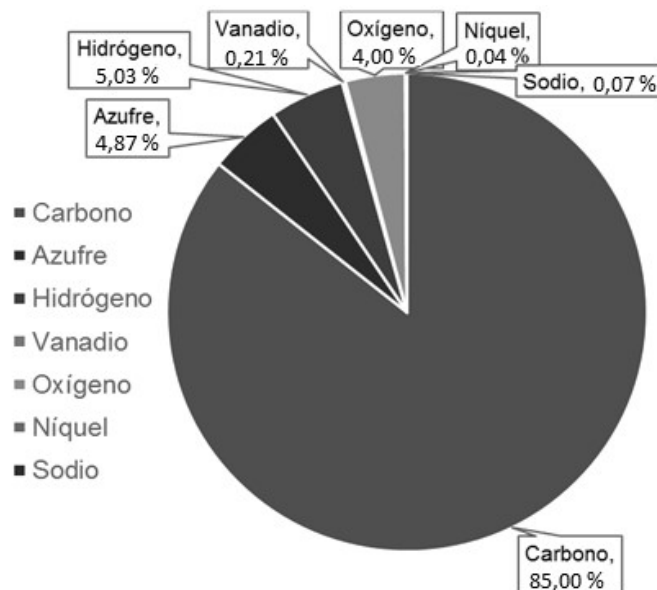


Figura 2. Composición química promedio del coque retardado venezolano [6]

2.1.1. Formación del coque

En el procesamiento de petróleo pesado se acepta generalmente que la formación de coque se asocia con el craqueo de los asfaltenos. De este modo, los compuestos de alto peso molecular contenidos en el petróleo como lo son los asfaltenos y resinas, son los promotores de la formación del coque de petróleo. La formación de coque es un proceso térmico en el cual ocurren una serie de reacciones sucesivas tales como la deshidrogenación de parafinas y naftenos en olefinas y ciclo-olefinas respectivamente, que conllevan a la aromatización de especies nafténicas las cuales por reacciones de condensación de anillos aromáticos dan lugar a la producción de coque. En resumen, el paso inicial para la formación de coque a partir de asfaltenos es el rompimiento homolítico de fragmentos parafínicos en sistemas aromáticos [7]. En la Figura 3, se muestra un esquema del proceso de formación de coque, donde se observa la ruptura de enlaces por craqueo térmico de estructuras poliaromáticas con cadenas parafínicas que genera radicales libres, los cuales reaccionan entre sí para formar compuestos de alto peso molecular que posteriormente condensan para dar lugar al coque de petróleo.

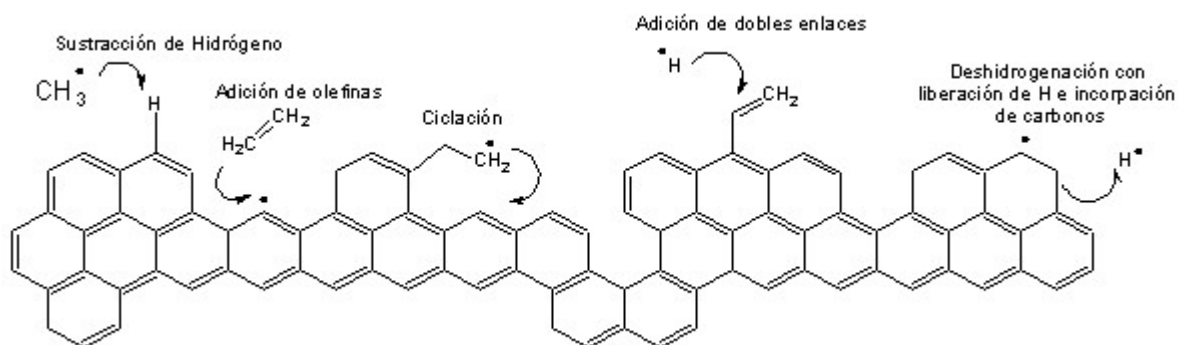


Figura 3. Formación de coque a partir de estructuras aromáticas con cadenas parafínicas [8]



2.1.2. Proceso de coquización

La coquización es un proceso de conversión térmica del residuo vacío que tiene como materia prima las fracciones más pesadas del crudo y genera nafta, gasóleo y coque de petróleo. Existen tres procesos de coquización los cuales incluye retardada, fluida y flexicoquización, y dependiendo de las condiciones de tiempo de reacción, mecanismo, temperatura y tipo de crudo, producen diferentes tipos de coque: Retardado, fluido y flexicoque.

En Venezuela existen unidades de coquización retardada de las cuales proviene la mayor producción de coque de petróleo, ubicadas cuatro de ellas en el Complejo de Mejoramiento José Antonio Anzoátegui (CMJAA). Además, en el occidente del país existen dos unidades de esta tecnología instaladas en las refinerías de Cardón y Amuay ubicadas en el Centro Refinador Paraguaya (CRP) [9]. Es de hacer notar que en el circuito refinador venezolano no existen plantas de coquización fluida y no se produce coque fluido. Por otro lado, Venezuela posee una de las cinco unidades de flexicoquización instaladas a nivel mundial.

Coquización retardada: es un proceso de craqueo térmico el cual emplea una alimentación que usualmente consiste en un residuo de vacío, o mezcla de éste con residuos atmosféricos. En este proceso la alimentación entra en un fraccionador donde se separan los hidrocarburos más ligeros, mientras que el material pesado que queda en el fondo pasa a un horno donde se calienta a altas temperaturas y presiones bajas para evitar así la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo una vaporización parcial y un craqueo suave. Generalmente se inyecta vapor previo a la entrada de las tuberías del horno de calentamiento, lo cual incrementa la velocidad lineal del residuo en las mismas, con el objetivo de evitar que se anticipe la formación y precipitación de coque. El producto de salida del horno parcialmente vaporizado es enviado al primer tambor, en donde tiene lugar la formación y acumulación de coque por efecto combinado de la temperatura y el tiempo de residencia. Los productos

craqueados más livianos son removidos por el tope del tambor y enviados a la torre fraccionadora, en donde son separados en diferentes fracciones de destilación. Cuando el nivel predeterminado de coque se alcanza en el tambor, el flujo se desvía hacia otro tambor lo que mantiene la continuidad de la operación. El vapor que se produce en los tambores es reciclado hasta el fraccionador que separa el gas, la nafta, los gasóleos y recicla el material pesado nuevamente hacia el calentador. Los tambores llenos se tratan con vapor para la eliminación de hidrocarburos no craqueados, se enfría con inyección de agua y se descarga el coque de manera hidráulica. En la Figura 4 se presenta un esquema de una unidad de coquización retardada [10].

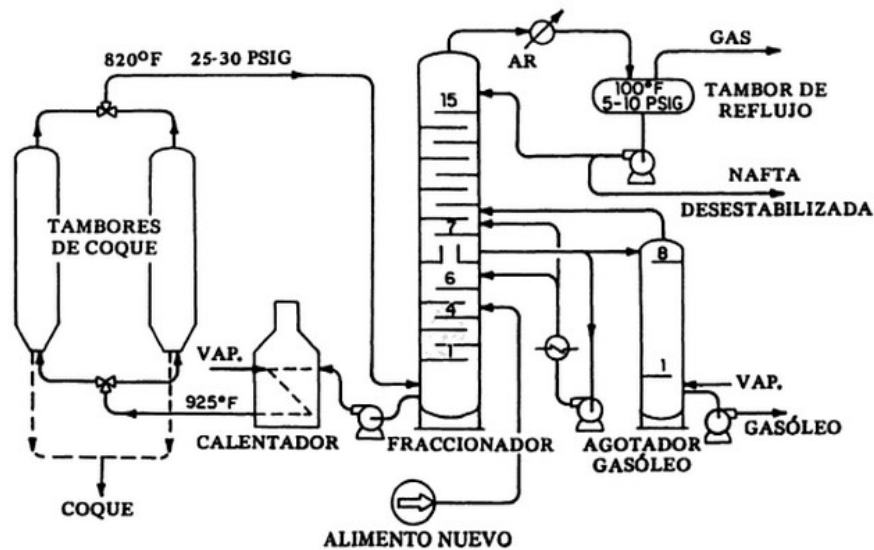


Figura 4. Esquema de proceso de coquización retardada [10]

Coquización fluida: es un proceso de craqueo térmico no catalítico que funciona en modo continuo y vía radical libre. El proceso consiste en un reactor y un quemador de lecho continuo que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En este proceso se emplea coque fluidizado para calentar el residuo alimentado y promover las reacciones de craqueo y coquización. Este proceso es automático ya que hay un flujo continuo de coque y carga [1].



Flexicoquización: Está basada en el proceso de coquización fluida, al cual se le agregó una unidad de gasificación, que permite incrementar el balance energético y disminuir a su vez la producción total de coque, ya que sólo 2 % de coque es producido, porque la mayoría de este material es utilizado para calentar la alimentación a partir del sistema de gasificación [11].

2.1.3. Tipos de coque

La clasificación de los tipos de coque es de acuerdo a los procesos de coquización empleados. Inicialmente, está el coque retardado, que proviene de la coquización retardada, que de acuerdo a la alimentación se puede clasificar en tres tipos: perdigón, esponja y aguja. La obtención de cualquiera de ellos depende tanto de las variables operativas como también de las características de los residuos de partida.

Coque tipo perdigón: se produce en la coquización de residuos de petróleos con altas concentraciones de asfaltenos y con alto contenido de oxígeno. Está compuesto por esferas duras de tamaños variables que poseen una capa externa lisa y brillante contrastante con un interior amorfo. Las condiciones de operación que dan lugar a este tipo de coque son temperaturas altas y flujos turbulentos en los tambores de coquización. Una de las ventajas con respecto al proceso, es que el coque producido no necesita tratamiento de calcinación para ser usado a nivel comercial y es utilizado como catalizador en la producción de dióxido de titanio, como relleno en los hornos de los lechos de industrias de aluminio y como combustible. El coque tipo perdigón (Figura 5a) es el más económico de producir y el de mayor producción a nivel mundial [12].

Coque tipo esponja: es un compuesto negro mate con aspecto amorfo que se produce a partir de residuo vacío con baja a moderada concentración de asfaltenos. Este tipo de coque puede causar excesivo consumo de energía por lo que es indeseable. El coque esponja contiene principalmente carbono, de 10-15 % de hidrocarburos volátiles junto

con impurezas tales como vanadio, azufre y nitrógeno. Sí tiene un nivel bajo de estos últimos compuestos, puede ser utilizado para la fabricación de ánodos de fundición de aluminio. Por el contrario, si posee alta cantidad de azufre y de metales es utilizado como combustible, aunque su uso se ve restringido por el contenido de azufre [12]. En la Figura 5b, se puede observar el aspecto físico de este tipo de coque.

Coque tipo aguja: es producido por el craqueo térmico de fracciones aromáticas y es un coque de forma acicular, cristalina. Este tipo de coque se produce a partir de alimentaciones con alta cantidad de aromáticos o de corrientes provenientes de unidades de extracción de aceites. Tiene una densidad más alta, bajo coeficiente de expansión térmica, alta conductividad eléctrica y térmica lo que hace de él un coque de primera calidad. Puede soportar temperaturas hasta de 5000 °C. Por estas características mencionadas el coque aguja es utilizado principalmente para la fabricación de electrodos de grafito utilizados en hornos de arco eléctrico para la producción de acero [12]. El aspecto físico del coque tipo aguja se puede apreciar en la Figura 5c.



Figura 5. Aspecto físico del coque de petróleo retardado

Adicionalmente, se tiene que los procesos de coquización fluida y flexicoquización dan lugar a la obtención del coque fluido y el flexicoque.

Coque fluido: es el coque que se obtiene en el proceso de coquización fluida y se caracteriza por contener partículas esféricas parecidas a la arena, contenido medio de metales, alto porcentaje de carbono y muy bajo contenido de volátiles. Su principal uso es como combustible.

Flexicoque: está compuesto por pequeños granos esféricos, tiene aspecto de polvo. Poseen menor diámetro y menor contenido de hidrocarburos volátiles que el coque fluido, siendo el coque que posee mayor contenido de metales y ceniza [5].

2.1.4. Producción de coque de petróleo en Venezuela

Al comienzo de 2006, la capacidad de producción global de coque era de aproximadamente 250.000 toneladas al día (T/D) como se puede observar en la Figura 6. Este estudio realizado indica que Venezuela es uno de los principales países que tiene mayor capacidad instalada de producción de este sólido carbonoso, con aproximadamente 30.200 toneladas al día, siendo sólo superado por Estados Unidos que tiene una capacidad de 123.000 toneladas al día.

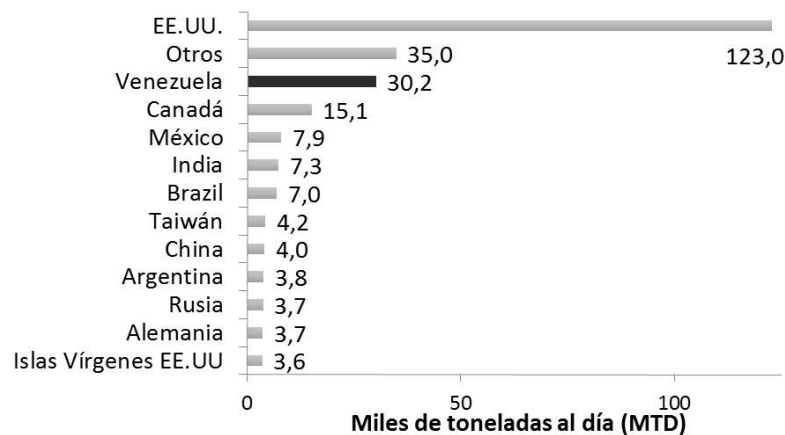


Figura 6. Capacidad instalada de producción de coque de petróleo a nivel mundial [5]

La capacidad de producción de coque de petróleo se distribuye ampliamente en todo el mundo como se observa en la Figura 6. Sin embargo, existe un alto grado de

concentración en las principales empresas dedicadas a la refinación del petróleo, con una estimación de que aproximadamente un 70% de la capacidad total está controlada solo por siete compañías como se observa en la Figura 7, donde PDVSA es el mayor productor de coque d petróleo en términos de capacidad instalada.

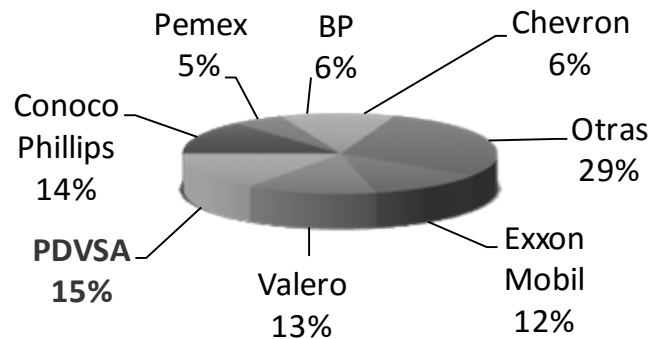


Figura 7. Capacidad de producción de coque de acuerdo a las principales empresas del mundo para el año 2006 [5]

Actualmente, la producción de coque de petróleo en las refinerías y mejoradores de Venezuela es alrededor de unas 20.000 toneladas por día (T/D). Además, se debe destacar que ésta cifra será superada debido los futuros planes de desarrollo de la Faja Petrolífera del Orinoco en alrededor de 30.000 toneladas por día. De este modo, es importante la búsqueda de esquemas alternativos de usos del coque de petróleo venezolano, recordando que actualmente su principal aplicación es como fuente de energía, y es en este ámbito donde resulta interesante estudiar la gasificación del coque de petróleo.

2.2. Gasificación

La gasificación es un proceso de oxidación parcial que convierte materiales carbonosos, como el carbón, coque, biomasa o diversos residuos, en una corriente gaseosa llamada gas de síntesis compuesta en su mayoría por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), la cual se ha empleado como combustible o intermedio para la

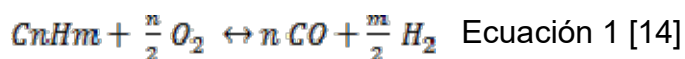


producción de otros productos químicos, especialmente en la industria petroquímica [13].

En los últimos años se ha observado un interés creciente en la tecnología de gasificación y la generación de electricidad se ha convertido en un nuevo mercado para esta tecnología, además, de ser visto como un medio de mejorar las condiciones ambientales por la disminución de la producción de gases de efecto invernadero. La gasificación de residuos carbonosos se ha convertido actualmente en una herramienta esencial para lograr minimizar esas emisiones y además producir una corriente gaseosa que tiene una reactividad elevada, tal es el caso del hidrógeno el cual se puede utilizar para hidrocraquear otras fracciones de crudos más pesadas y obtener productos más ligeros como gasolina, queroseno y gasóleo [14]

2.2.1. Reacciones de gasificación

En contraste con las reacciones de combustión que tienen lugar en exceso de oxígeno, en las reacciones de gasificación el nivel de este gas debe ser controlado para evitar la combustión sí lo que se quiere es la gasificación de un material. Los productos principales de la reacción de gasificación son CO e H₂, donde sólo una fracción del carbono presente en las alimentaciones se oxida por completo para formar CO₂. Así el calor desprendido por la combustión parcial en las reacciones de gasificación, es lo que facilita la energía necesaria para romper los enlaces químicos en el material carbonoso y la elevación de la temperatura hasta alcanzar la temperatura de reacción. La reacción general de un proceso de gasificación es la descrita por la Ecuación 1:

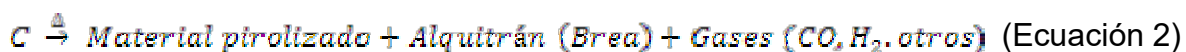


En un proceso de gasificación existen reacciones endotérmicas y exotérmicas sucediendo en paralelo y es importante controlar la relación sólido/agente gasificante para conseguir que el calor aportado por unas reacciones sea igual al absorbido por las otras, manteniéndose la temperatura del reactor (gasificador) constante. El material



carbonoso dentro del gasificador pasa por diversas etapas que se describen en las reacciones de pirólisis, combustión, gasificación, reacción de desplazamiento de agua (Water Gas Shift), reacción inversa de Boudouard y metanación.

Pirólisis: consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de oxígeno u otro reactante. Esta etapa es considerada una transición en la que la materia prima se convierte en un residuo pirolizado; los enlaces de los compuestos más volátiles se rompen y se forman breas, aceites, fenoles y también gases hidrocarburoados tal como se observa en la Ecuación 2 [15]. Esta etapa generalmente es el paso precedente al proceso de gasificación y combustión.



Combustión: es el proceso que se lleva a cabo cuando el producto volátil y el residuo carbonoso pirolizado reaccionan con el oxígeno del agente gasificante para producir una serie de reacciones de oxidación como las Ecuaciones 3 y 4, de característica exotérmicas. Este proceso genera el calor necesario de reacción para que el proceso de gasificación se ejecute, que es esencialmente endotérmico, además de producir CO y CO₂. La combustión completa también se lleva a cabo como una reacción colateral en una pequeña fracción del material carbonoso, Ecuaciones 5 y 6 [16].



Gasificación: es el proceso que se lleva a cabo cuando el material carbonoso que queda tras la pirólisis reacciona con el CO₂ o/y el vapor de agua (agentes gasificantes) para producir CO e H₂ a través de oxidaciones parciales, las cuales suceden ya que



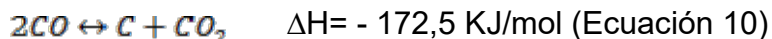
sólo es alimentado 1/3 del oxígeno teórico requerido para la combustión total. Son reacciones endotérmicas por lo que están favorecidas a altas temperaturas, se conocen como reacción vapor-carbono (Ecuación 7) y reacción de Boudouard (Ecuación 8) [15], [16].



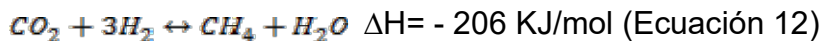
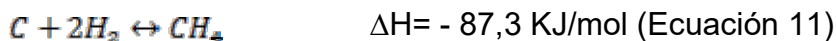
Reacción de desplazamiento de Agua (*Water gas shift*): es aquella que permite el aumento en la relación H₂/CO (Ecuación 9). Es una reacción que alcanza el equilibrio rápidamente a altas temperaturas (1000 °C), pero a bajas temperaturas necesita de catalizadores de cromo, cobre, zinc, cobalto o molibdeno; con la ventaja que a estas temperaturas se obtiene un aumento en la producción de hidrógeno [16].



Reacción inversa de Boudouard: (Ecuación 10) es una reacción que disminuye la relación H₂/CO, ya que se consume la cantidad de CO para producir material carbonoso y desprendimiento de CO₂, lo que es indeseable para el proceso de gasificación [16]



Metanación: Son aquellas reacciones donde se produce metano (gas natural sintético), se puede llevar a cabo por hidrogenación (Ecuación 11) o de forma indirecta en una etapa catalítica independiente mediante la Ecuación 12 [15]





2.2.2. Gas de síntesis

El gas de síntesis, también llamado “*syngas*”, es una mezcla de CO e H₂ producto de la reacción de gasificación a partir de diversos materiales carbonosos tales como el gas natural, carbón, petróleo, coque de petróleo, biomasa e incluso desechos orgánicos. La proporción de estos gases en el gas de síntesis dependerá del agente gasificante (O₂, vapor de agua o CO₂) [14].

El proceso de gasificación tiene una importancia elevada por la obtención de hidrógeno en el gas de síntesis, de gran valor para las refinerías en los procesos de hidrotratamiento y también para la industria petroquímica, principalmente en la obtención de metanol y amoníaco. Finalmente, un uso de gran importancia económica es para la producción de energía eléctrica e incluso existe un creciente número de ciudades que están considerando transformar los desechos orgánicos en energía y productos con la producción de gas de síntesis [13].

2.2.3. Clasificación de los procesos de gasificación

Los procesos de gasificación se pueden clasificar según la manera en que se provee la energía necesaria para que la reacción química se efectúe en el gasificador. De este modo los tipos de gasificación son: clásica, subterránea, solar y catalítica. A continuación, se describen la gasificación clásica y la catalítica las cuales son de gran importancia para la presente investigación:

Gasificación convencional (clásica): consiste en la conversión de combustibles sólidos y líquidos a gases por vía térmica, generando el calor requerido a través de la combustión de una fracción de la materia prima dentro del gasificador, de manera de alcanzar temperaturas de reacción de 1200 °C a 1500 °C. Este proceso afecta la calidad del gas producto ya que se produce CO₂ de manera considerable, contaminando el gas de síntesis [2]

Gasificación catalítica: Un catalizador es una sustancia que altera el curso de una reacción química acelerando su velocidad y sin ser consumido [17]; los catalizadores



que se utilizan en este tipo de gasificación son sales u óxidos de metales alcalinos como óxidos y sales de potasio [18], [19]. También se ha empleado sales u óxidos de metales de transición como el nitrato de níquel. La ventaja de este proceso es un incremento en el rendimiento de H_2 en la corriente gaseosa obtenida, debido a que cataliza la reacción de desplazamiento de agua (Ecuación 9) y además, reduce las temperaturas de operación aumentando la reactividad de gasificación. La utilización de la gasificación catalítica a nivel industrial, está limitada por varios factores tales como la dificultad de la recuperación del catalizador, por el incremento del costo del proceso, el uso de los catalizadores, así como la disminución de rendimiento del catalizador con el tiempo. Los catalizadores pueden ser reciclados, pero su rendimiento puede ser disminuido por envenenamiento, el cual es un proceso donde el catalizador deja de funcionar debido a que es sensible a especies químicas que pueden enlazarse al catalizador de tal forma que suprime su funcionamiento, lo que genera una desventaja del proceso. Esto sucede por ejemplo con especies como el sulfuro las cuales envenenan catalizadores de paladio y platino [20].

Por otra parte, se ha estudiado la reactividad de coques de petróleo venezolanos provenientes del complejo mejorador José Antonio Anzoátegui, en la reacción de gasificación con vapor de agua. Los resultados muestran que los coques de petróleo presentan una temperatura de emisión de los productos principales de gasificación (H_2 y CO) similar ubicada alrededor de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, existen reportes que reivindican el uso del níquel como catalizador en procesos de gasificación de carbón mineral con vapor de agua [21].

Además, en la literatura se reportan trabajos relacionados a la cogasificación de diferentes materiales carbonosos entre los que se encuentran mezclas de carbón con diversas biomazas como cáscaras de arroz [22] o corteza de cedro [23], donde existen efectos positivos en cuanto al aumento de reactividad de estas mezclas con respecto a su reactividad individual, produciendo una disminución en la temperatura de reacción a medida que aumenta la cantidad de biomasa debido a las especies catalíticas alcalinas y alcalinotérreas que posee ésta última.



También existen estudios donde se realiza la cogasificación de mezclas de coque de petróleo, biomasa y carbón en diversas proporciones como se presentan en [24] y [25], en los cuales se hace cogasificación de mezclas de carbón-biomasa y carbón-coque-biomasa utilizando una mezcla de vapor de agua-oxígeno como agente gasificante encontrándose que las interacciones de los componentes en las mezclas ocasionan un incremento en la producción de hidrógeno al utilizar biomasa.

2.3. Caracterización de los materiales carbonosos

2.3.1. Adsorción de CO₂

La adsorción de CO₂ es una técnica que permite medir el área superficial específica en materiales microporosos. Este análisis se realiza mediante la adsorción física de gases empleando CO₂ como adsorbato. Es importante destacar que el CO₂ tiene la capacidad de entrar en los poros estrechos evitando los problemas difusionales por lo que su adsorción permite obtener el área superficial, volumen y la distribución del tamaño de microporos, es decir, las propiedades texturales de los sólidos a estudiar.

Para realizar la determinación del área superficial específica de los compuestos carbonosos se comienza con un pretratamiento de la muestra a 150 °C por 18 horas y posteriormente la misma se pesa para obtener la masa real del sólido. Luego se realiza el análisis por 6 horas en contacto con un baño refrigerante que mantiene la temperatura en 0 °C. Durante el análisis el equipo registra presión absoluta y relativa del adsorbato, datos que serán empleados para la construcción de la isoterma de adsorción correspondiente. Finalmente, se realiza el ajuste matemático automáticamente, utilizando la ecuación de Dubinin Astakhov y se obtiene el área específica y el tamaño promedio de poros [26].



2.3.2. Espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP)

Es una técnica instrumental que consiste en la descomposición de una muestra en átomos utilizando un plasma y en la medición de la interacción de la radiación con la materia. El plasma es una mezcla gaseosa que conduce electricidad la cual puede superar temperaturas de 7800 °C. La cantidad de cada elemento se determina por la radiación visible o ultravioleta que emiten los átomos en su estado gaseoso y la identificación de los iones se realiza con un espectrómetro de masas [27]. Utilizando esta técnica se han de determinar los metales V, Ni, Na, Fe, Mo, Ba, Mg, Mn, Zn, K, Ca, Cr y Cu bajo la norma ASTM D5600 [28] y las concentraciones serán calculadas comparando las intensidades de emisión de la muestra con las de estándares. De esta técnica se obtiene la concentración en mg/kg o en porcentaje de los metales mencionados previamente en las muestras carbonosas a utilizar.

2.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones excitados con rayos X o por sus siglas en inglés XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica que proporciona información cualitativa y semicuantitativa a nivel superficial de casi todos elementos de la tabla periódica, a excepción del hidrógeno y helio [29], con la capacidad de diferenciar el estado químico de los elementos analizados. En un análisis de XPS, se irradia un sólido con una fuente de rayos X de energía conocida para medir la energía cinética con que los electrones característicos abandonan la muestra luego de la interacción de los fotones con la materia, por tanto, es una técnica que se basa en el efecto fotoeléctrico. Cada elemento posee un espectro en particular cuyos picos, así como sus intensidades y energías están directamente relacionados con la distribución de la densidad de los electrones en sus orbitales.



2.3.4. Análisis elemental orgánico

Es un análisis que permite determinar los elementos C, H, S y otros elementos como N y O dependiendo de la metodología empleada. Se realiza bajo las normas ASTM D5373 [30] y ASTM D4239 [31], haciendo la combustión de la muestra en atmósfera de O₂ (o en atmósfera inerte en el caso de analizar oxígeno), dentro de un horno a temperaturas elevadas. Los gases generados son principalmente CO₂, NO, H₂O y SO₂ los cuales son transportados hacia detectores de tipo infrarrojo y otros detectores apropiados, donde la cuantificación elemental se realiza mediante la conversión de la señal obtenida a la cantidad total en la muestra. Los resultados arrojan directamente el porcentaje de los elementos C, S y H que poseen las muestras (haciendo uso de un software especial para el análisis en este equipo).

2.3.5. Microscopia electrónica de barrido con detector de rayos X (MEB-EDS)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se basa en la utilización de un haz de electrones para hacer un barrido sobre la superficie de una muestra. Sometiendo a los electrones incidentes a diversas colisiones conllevan a la creación de señales que con la ayuda de un detector son utilizadas para formar una imagen de la superficie de la muestra [32]. Por otra parte, el detector de rayos X (EDS) es el que se encarga de recibir los rayos X procedentes de cada zona donde pasa el haz de electrones sobre la muestra a analizar. Los detectores producen una señal de salida que es proporcional al número de fotones de rayos X en la zona bajo el bombardeo de electrones. Como la energía cinética de los electrones es característica para cada elemento, se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de la composición química de una sección específica de una superficie. Lo que se obtiene al utilizar esta técnica es una imagen muy ampliada de la superficie de un material y un mapeo de rayos X, que indica los elementos existentes en la muestra y su abundancia [33].



2.3.6. Análisis termogravimétrico acoplado a masas (TGA-MS)

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica instrumental en la cual se mide la variación de masa de una muestra durante una programación de temperatura en una atmósfera y condiciones de velocidad de calentamiento específicas. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica proporcionando, el cual proporciona información sobre los mecanismos de descomposición que son característicos para cada material. La principal ventaja en este método es la inversión de tiempo relativamente corto en comparación a la cantidad de datos recopilados [34].

El equipo utilizado para realizar los ensayos termogravimétricos es una termobalanza y el principal componente de esta es una microbalanza electrónica. El segundo componente fundamental es el horno en el cual se introducen las muestras por lo que es importante que no haya reacción química entre el crisol y la muestra. Los materiales más frecuentes de los que están hechos los crisoles son platino (Pt), aluminio (Al) o alúmina. Es recomendable utilizar un crisol en forma de platillo, pequeño y poco profundo ya que favorece la difusión de los gases liberados, la transferencia de calor y un calentamiento homogéneo.

La termogravimetría también puede utilizar un espectrómetro de masas (MS) cuadrupolar acoplado que permite la detección de los productos de reacción generados. Resultando ser una técnica que permite la detección múltiple de iones en tiempo real. Esta técnica consiste en ionizar moléculas gaseosas de manera de convertirlas en iones con la intención de acelerar estos en un campo eléctrico y posteriormente separarlos según sus masas. Es un detector muy potente que permite obtener espectros de masa los cuales son gráficos que muestran la abundancia relativa de cada fragmento que llega al detector de masas. Un espectrómetro de tipo cuadrupolar tiene una estructura característica formada por un separador o filtro de iones que contiene cuatro barras metálicas paralelas a las que se aplica un voltaje constante y por donde viajan los iones. En este cuádruplo se forma un campo eléctrico que desvía los iones

que siguen trayectorias diversas desde la cámara de ionización hacia el detector permitiendo que solo lleguen iones que tienen una relación m/z determinada. En la Figura 8 se muestra un esquema de un espectrómetro tipo cuádruplo de masas [35]:

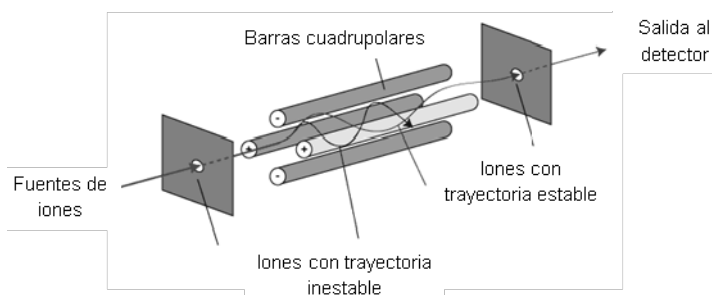


Figura 8. Esquema de un espectrómetro de masas cuádruplo

De esta manera, para la presente investigación, el sistema de análisis a emplear es un TGA-MS debido a que presenta una gran versatilidad en la identificación de las temperaturas en las cuales ocurren cambios importantes de masa en la reacción de gasificación, así como los productos gaseosos que evolucionan, los cuales son parámetros que indican indicios sobre la reactividad de un material carbonoso.

Sobre la base de lo expuesto en este marco teórico, en el presente trabajo se pretende estudiar de manera comparativa la reactividad frente a vapor de agua, en un sistema termogravimétrico acoplado a masas, de mezclas de coque de petróleo mezclado con residuos carbonosos provenientes de la industria petrolera y de biomasa los cuales están enriquecidos con metales nativos que posiblemente catalizan la reacción de gasificación.



3. Antecedentes

Se han reportado estudios de la reactividad de coques de petróleo tanto en atmósfera de vapor de agua como en modo pirolítico y oxidación, utilizando termogravimetría acoplada a espectrometría de masas, obteniendo datos de la reactividad del coque, tales como temperaturas de máxima velocidad de reacción, así como productos principales generados, que son de gran interés para el presente trabajo de investigación.

(Navarro, 2009) [2]. Este estudio tuvo como finalidad evaluar la posible actividad catalítica de los metales originarios presentes en el coque de petróleo retardado y flexicoque utilizando la reacción de gasificación con vapor de agua. Las condiciones experimentales utilizadas en lo que refiere a los gases de alimentación son argón saturado a presión y temperatura ambiente con vapor de agua (4,5% v/v de H₂O). El intervalo de temperatura empleada fue de 20-1300 °C. Además de las muestras de coque, se realizaron mezclas homogéneas entre los óxidos y/o sal con el material carbonoso utilizando 500 mg de flexicoque para obtener mezclas de 8 % p/p de V, 1,5 % p/p de Ni. Entre los resultados obtenidos se tiene que el V y el Ni presentes en el coque retardado no mostraron actividad catalítica en la reacción de gasificación con vapor de agua, presumiblemente debido a la presencia de los metales V y Ni como porfirinas escasamente activas. Por otra parte, se encontró que el óxido de níquel presente originalmente en el flexicoque es catalíticamente activo en la reacción con vapor de agua, especialmente en ausencia del pentóxido de vanadio el cual puede ser eliminado cuantitativamente por extracción ácido base.

(Rendón, 2010) [36], estudió la caracterización fisicoquímica y la reactividad de coques de petróleo venezolano en las reacciones de oxidación a temperatura programada (TPO) y gasificación con argón saturado en vapor de agua. Para ello, se emplearon muestras de coque de petróleo Petrozuata, Amuay, flexicoque de alto V (original y con tratamiento químico para la extracción selectiva de V y Ni), residuo vacío, carbón



activado y grafito. Las condiciones de reacción en la gasificación fueron 100 mL/min de vapor de agua, 10 mg de masa de las muestras y una rampa de calentamiento de 20 °C/min, en los análisis de TPO las condiciones fueron las mismas con la única diferencia en el flujo que fue 60 mL/min donde el agente oxidante fue una mezcla de aire y argón. Se determinó que el vanadio muestra una importante actividad catalítica en la combustión del flexicoque mientras que los demás coques, como el retardado, no la presentaron. Por otra parte, la gasificación de las muestras carbonosas permitió evaluar comparativamente el comportamiento catalítico de los metales donde la presencia de níquel disminuye la temperatura de gasificación del flexicoque a 900 °C respecto a la reacción térmica del coque de petróleo retardado que ocurre alrededor de 1100 °C, por el contrario, el vanadio no presentó actividad catalítica para ésta reacción.

(Silva, 2013) [6] realizó el estudio de la reactividad de coques de petróleo venezolanos en reacciones de pirólisis y gasificación con vapor de agua además de estudiar el efecto de extracciones con solventes orgánicos en una muestra de coque, frente a las reacciones mencionadas. También evaluó el efecto catalítico de los metales níquel y vanadio sobre la reacción de gasificación de flexicoque. Los resultados obtenidos muestran que los coques venezolanos tienen un comportamiento similar en la reacción de pirólisis, generando H₂ y CH₄ a la misma temperatura 758 °C y 600 °C respectivamente, mientras que, en las reacciones de gasificación, generan CO e H₂ como productos principales, los coques muestran reactividades diferentes obteniéndose una disminución en el porcentaje de residuo final lo que representa una mejora en su reactividad. Finalmente, se encontró que la presencia de níquel en el flexicoque F-Ni (flexicoque sin vanadio) ocasiona que el inicio de reacción se adelante 100 °C con respecto a los flexicoques F-Ni-V (flexicoque de alto vanadio) y F (flexicoque desmetalizado), lo que sugiere un posible efecto catalítico

(Yang y col., 2013) [37]. Mediante ensayos termogravimétricos con rampas no isotérmicas se estudió el efecto catalítico de FeCl₃, CaCl₂, KCl, K₂CO₃, K₂SO₄, KAC,



KNO_3 en la reacción de gasificación de coque de petróleo en vapor de agua. Los autores reportan que la gasificación del coque de petróleo fue ineficiente a temperaturas menores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la adición de las sales referidas mejora de manera importante la reactividad, especialmente con el K_2CO_3 , el cual originó que la temperatura final de reacción fuese de $900\text{ }^\circ\text{C}$. La espectroscopia raman determinó que el K_2CO_3 estimula el rompimiento de grandes sistemas de anillos aromáticos presentes en el coque, incrementando de este modo la tasa de gasificación del mismo. Para el caso de las sales de cloruros se tiene el siguiente orden decreciente de reactividad en términos de su efecto catalítico: alcalinos (K) > alcalinotérreos (Ca) > metales de transición (Fe). Finalmente, se determinó que todos los catalizadores de potasio con diferentes aniones tienen un efecto catalítico importante en la reacción de gasificación con vapor de agua, completando la misma a temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Además de la gasificación de coque, en la literatura se muestran resultados referentes a reacciones de cogasificación la cual incluye el estudio entre dos o más materiales carbonosos mezclados en diferentes proporciones, con el objetivo de evaluar un potencial efecto de sinergia entre ellos. Es de destacar que en la presente investigación se estudiará la reactividad frente a vapor de agua de mezclas de coque de petróleo venezolano con residuos carbonosos petroleros y de biomasa, enriquecidos con metales catalíticamente activos para la reacción de gasificación.

Es importante mencionar que la biomasa puede ser usada en diferentes procesos tales como combustión, pirólisis y gasificación para proporcionar combustibles gaseosos. Después del carbón, el petróleo y el gas natural, la biomasa es la principal fuente de energía la cual puede suministrar aproximadamente el 14 % del consumo de energía del mundo. En este sentido, la biomasa ha tenido especial atención debido a sus ventajas como la reducción en la dependencia de combustibles fósiles, además de la disminución de emisiones de CO_2 , NO_x y SO_x debido al alto contenido de materia volátil. Se ha reportado que la combinación de carbón mineral y biomasa es más ventajosa que el efecto individual de cada uno de ellos. Los catalizadores más efectivos en la



gasificación de materiales carbonosos son sales de metales alcalinos, especialmente de potasio, los cuales resultan ser costosos. No obstante, el uso de la biomasa con alto contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos, particularmente potasio, luce atractiva para ser empleada en la reacción de gasificación con vapor de agua.

(Taba y col., 2012) [38]. Se presenta un resumen acerca de la variedad de trabajos realizados de la cogasificación de numerosos tipos de carbones minerales, biomasa tales como madera de pino, hojas de eucaliptos, huesos de aceitunas e incluso mezclas con coque de petróleo el cual se caracteriza por tener una baja reactividad. Siendo eficiente realizar su gasificación en combinación con materiales que presenten mayores reactividades como lo es la biomasa.

(Vélez, y col., 2008) [39]. Estudiaron la cogasificación de carbón mineral con varios tipos de biomasa tales como cáscara de café, aserrín y cáscaras de arroz en mezclas al 6 % y 15 % de biomasa, produciendo una corriente gaseosa rica en hidrógeno (más del 15 %), monóxido de carbono (11 %) y metano. En este estudio, se concluye que el alto contenido de materia volátil mejora la emisión de gases combustibles, lo que requiere una menor temperatura del proceso de gasificación. Debido a esto, se observa que la cáscara de café, la cual tiene mayor contenido de materia volátil y menor contenido de humedad, la temperatura requerida para la gasificación es la más baja, siendo alrededor de 810-850 °C.

(Nemanova, y col., 2013) [40]. Análisis termogravimétricos se llevaron a cabo con el objeto de investigar la cogasificación de coque de petróleo y biomasa. Para ello, se realizaron reacciones a presión atmosférica, utilizando partículas de pino de 1,5 a 2 mm y coque de petróleo noruego tamizado entre 1-1,5 mm, empleando 100 mg de muestra, 10 °C/min de velocidad de calentamiento y mezclas de coque-biomasa en proporciones de 50/50 y 20/80 p/p, calentando hasta 1250 °C en atmósfera de nitrógeno saturado con vapor de agua a un flujo de 67 mL/min. Se concluyó que a mayor contenido de



biomasa en la mezcla la temperatura de gasificación disminuye hasta 900 °C comparada con la gasificación individual del coque que ocurre por encima de 1000 °C, adicionalmente en este estudio se observó que la presencia especies de metales alcalinos y alcalinotérreos en la biomasa como CaO, K₂O, MgO y Na₂O, hacen que se produzca un incremento en la reactividad del coque de petróleo durante la gasificación, lo que demuestra un efecto catalítico. Esta sinergia existente fue probada mediante la obtención de la cinética de las reacciones, específicamente la energía de activación la cual fue determinada con la ecuación de Arrhenius y ha sido reportada para el coque 121,5 kJ/mol, mientras que para la mezcla 50/50 96,3 kJ/mol y para la mezcla 20/80 83,5 kJ/mol.

Como se puede observar, hasta ahora no se presenta algún reporte específico referido al estudio del comportamiento y reactividad en atmósfera saturada con vapor de agua, de coques de petróleo venezolanos mezclado con residuos carbonosos de biomasa y de origen petrolero enriquecidos con metales catalíticamente activos. Es por ello, que en el presente trabajo se pretende determinar sí la cantidad de metales presentes en los residuos carbonos promueven una sinergia en la reacción de gasificación en las mezclas con coque de petróleo respecto al efecto observado para la gasificación de los residuos por separados.



4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Evaluar en atmósfera de vapor de agua, mediante ensayos termogravimétricos, la posible actividad catalítica de metales presentes en residuos carbonosos pirolizados de bajo valor agregado mezclados con coque petróleo para proponer usos alternativos del coque venezolano.

4.2. Objetivos específicos

1. Obtener materiales pirolizados mediante la descomposición térmica en atmósfera inerte de residuos carbonosos de bajo valor agregado, para producir materiales concentrados en metales con posible actividad catalítica en la reacción de gasificación con vapor de agua.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas de los residuos carbonosos originales y pirolizados para evaluar si existe una correlación entre sus características y su reactividad en atmósfera de vapor de agua.
3. Evaluar, en un sistema termogravimétrico, la reactividad con vapor de agua del coque y los diferentes residuos enriquecidos con metales, para posteriormente correlacionar los resultados con el comportamiento observado en las mezclas.
4. Evaluar la reactividad con vapor de agua en el sistema termogravimétrico de las mezclas de coque y los residuos enriquecidos con metales, que permita definir si la presencia de estos promueve cambios en la reactividad del coque de petróleo venezolano.



5. Marco metodológico

Los experimentos y análisis del presente trabajo de investigación se llevaron a cabo en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP, empresa ubicada en Los Teques, Edo Miranda (Sur 2, PB- laboratorio 2 y laboratorio 8); específicamente en el Laboratorio de Análisis térmico y quimisorción y en el laboratorio de conversión térmica de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización.

5.1. Reactivos

- **Muestras carbonosas:** Coque de petróleo sintético, preparado a partir de residuo de vacío venezolano, coque de planta, residuos carbonosos petroleros (RC y RD) y de biomasa (RB)
- **Solventes:** Agua destilada
- **Gases:** Argón (Ar), 99,999 % pureza

5.2. Instrumentos

- Termobalanza, modelo STA 449F3 – Júpiter®, marca Netzsch.
- Espectrómetro de masas cuadrupolar, modelo QMS 403C Aëolos, marca Netzsch
- Generador de humedad, marca NETZSCH modelo Adrop 2009
- Equipo de medición de residuo de microcarbón en muestras derivadas del petróleo, marca Tanaka modelo ACR-M3.
- XPS SPECS con analizador Phoibos 150 y sistema de vacío Leybold
- Analizador de Área Superficial. Marca Micromeritics modelo ASAO 2020
- Analizador ICP-AES marca Varian, Modelo VISTA PRO
- Analizador de C y S. Marca LECO C5 600.

5.3. Esquema general de la metodología experimental

La Figura 9, muestra un esquema general de la metodología experimental que se ha llevado a cabo en la presente investigación. Inicialmente, se realizó el acondicionamiento previo de los residuos carbonosos explicado en la Figura 10, siguiendo con el proceso de pirólisis que está descrito en la Figura 11. Posteriormente, se procedió a la preparación de las mezclas en proporción 50-50 y 80-20 p/p de coque sintético, coque de planta ó residuo de vacío con cada uno de los residuos carbonosos pirolizados. Luego se realizó la caracterización de los materiales carbonosos originales, pirolizados y una selección de las mezclas preparadas utilizando las técnicas de adsorción de CO₂, ICP, análisis elemental orgánico, XPS y MEB. Por último, se evaluó la reactividad en vapor de agua mediante el análisis termogravimétrico, a las condiciones descritas en la Tabla 5, de los residuos carbonosos pirolizados de manera individual y de cada una de las mezclas preparadas.

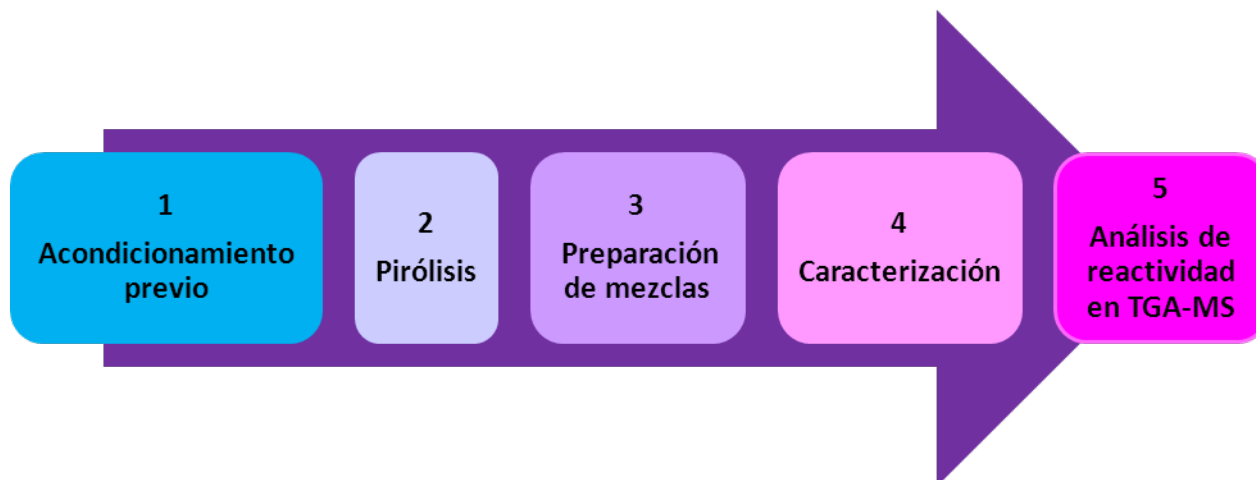


Figura 9. Esquema experimental realizado en la presente investigación



5.4. Descripción de las muestras

Las muestras utilizadas en el presente trabajo consisten en residuos carbonosos provenientes de la industria petrolera y de biomasa, específicamente borra de café. La principal característica de estos sólidos es que poseen alto contenido de carbono y composiciones variables de metales como vanadio (V), níquel (Ni), potasio (K), sodio (Na), calcio (Ca), molibdeno (Mo), entre otros. Estos residuos carbonosos y sus mezclas con coque sintético y coque de planta son las muestras que serán empleadas en el trabajo experimental. Adicionalmente, la nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras se describe en la Tabla 1. Ésta permitirá facilitar el entendimiento de los datos a obtener en el desarrollo experimental.

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras a utilizar

Nomenclatura	Muestra
RVC	Residuo de Vacío Carabobo
Cs	Coque Sintético
Cp	Coque de planta
RB	Residuo de biomasa
RC	Residuo de conversión
RD	Residuo de desasfaltación
RBp	Residuo de biomasa pirolizado
RCp	Residuo de conversión pirolizado
RDp	Residuo de desasfaltación pirolizado

Residuo Vacío Carabobo (RVC), es el residuo obtenido de la destilación al vacío llevada a cabo en el proceso de refinación del petróleo. A partir del RVC se obtiene el coque sintético (Cs) en un proceso realizado a escala de laboratorio, empleando el equipo de Microcarbon Conradson, que consiste en un tratamiento térmico en atmósfera inerte. Se diferencia del coque de planta (Cp) en que éste último proviene del proceso de coquificación retardada, unidad típica presente en un esquema de refinación o mejoramiento de crudos. Es importante destacar que el Cs a escala de laboratorio



tiene una reactividad similar a la del coque de planta frente a reacciones en modo pirolítico y en vapor de agua. El acondicionamiento previo del residuo RVC se observa en el esquema experimental mostrado en la Figura 10.

Residuo de biomasa (RB), sólido carbonoso que proviene de materia orgánica de origen vegetal específicamente de los desechos de la preparación del café llamado borra de café. Se caracteriza por tener alto contenido de carbono y de metales como potasio (K), calcio (Ca) y sodio (Na), según un estudio mostrado en la Tabla 2. Este sólido carbonoso es proporcionado en la cafetería ubicada en el edificio de sur 2-PB de PDVSA-INTEVEP. En la Figura 10, se presenta un esquema del tratamiento previo que se realizó para el acondicionamiento del residuo de biomasa.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica de residuo de biomasa (RB) [41]

Parámetro	Valor
Humedad (%)	7,8
Nitrógeno (N) (%)	13-18
Ceniza (%)	0,25-1
Calcio (Ca) (%)	0,08
Magnesio (Mg) (%)	0,01
Potasio (K) (%)	0,04
Sodio (Na) (%)	0,03
Fósforo (P) (%)	0,01
Zinc (Zn) (ppm)	26,8
Manganeso (ppm)	10
Cobre (Cu) (ppm)	35

Residuo de conversión (RC), es un sólido carbonoso que proviene de un proceso de conversión de un residuo por incorporación de hidrógeno el cual se caracteriza por poseer alto contenido de carbono y de metales como V y Ni, según la caracterización mostrada en la Tabla 3, realizada en PDVSA-Intevep. El estado físico de este residuo es sólido fino, de modo que no hace falta acondicionamiento previo ni pulverización.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de residuo de conversión (RC)

Parámetro	Valor
Punto ablandamiento °C	175,6
Microcarbón (%p/p)	62,2
Molibdeno (ppm)	1500
Níquel (ppm)	1000
Vanadio (ppm)	1400
Carbono (%p/p):	85,2 – 92,2
Hidrogeno (%p/p):	5,3 – 8,7
Nitrógeno (%p/p):	1,0 – 2,0
Azufre total (%p/p)	2,6

Residuo de desasfaltación (RD), es un sólido carbonoso que se obtiene en un proceso de desasfaltación en la industria petrolera, el cual tiene alta cantidad de carbono y de metales como V, Ni y Na. La Tabla 4 muestra el reporte de un análisis elemental del residuo de desasfaltación (RD) realizado en PDVSA-INTEVEP, donde se resaltan los metales con mayor concentración.

Tabla 4. Análisis elemental del residuo de desasfaltación (RD)

Parámetro	Valor
Bario (Ba) mg/kg	3,38
Magnesio (Mg) mg/kg	22,6
Molibdeno (Mo) mg/kg	2,77
Sodio (Na) mg/kg	479
Níquel (Ni) mg/kg	151
Vanadio (V) mg/kg	676
Cinc (Zn) mg/kg	1,53
Calcio (Ca) mg/kg	180
Cromo (Cr) mg/kg	< 0,5
Cobre (Cu) mg/kg	< 0,5
Hierro (Fe) mg/kg	46,9
Potasio (K) mg/kg	16,2
Carbono © % p/p	82,26
Hidrógeno (H) %p/p	9,67

El residuo de desasfaltación debe ser sometido a un acondicionamiento previo antes de usarse para evaluar su reactividad debido a que contiene gran cantidad de materiales volátiles, los cuales pueden eliminarse realizando una desgasificación. Para ello, se sigue el esquema experimental mostrado en la Figura 10, en la sección de acondicionamiento previo de las muestras.

5.5. Acondicionamiento previo de las muestras

El proceso de acondicionamiento previo se ha realizado solo en los residuos RVC, RB y RD ya que requieren eliminar exceso de volátiles, en el caso de RVC y RD, o eliminar exceso de humedad en el caso del RB. A continuación (Figura 10), se muestra un esquema general del proceso de acondicionamiento de los residuos mencionados, teniendo en cuenta que para el RB se debe llevar a cabo una eliminación de humedad (24 horas) previa al paso 1 y no se realiza el paso 2. Para el RD se debe realizar un calentamiento de 24 horas con agitación para eliminar los excesos de volátiles, previo al paso 1.



Figura 10. Esquema general del acondicionamiento previo de los residuos RVC, RB y RD

5.6. Pirólisis de residuos carbonosos

Los residuos carbonosos descritos previamente (RVC, RB, RC, RD), deben ser sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera inerte llamado pirólisis empleando el

equipo de Microcarbon Conradson. Para ello, se sigue la norma covenin 879:1995 [42], la cual tiene el objetivo de indicar la tendencia relativa de formación de coque de materiales del petróleo, obteniéndose al final un compuesto carbonoso conocido como residuo de Microcarbón Conradson. Es por esto que se utilizó esta técnica para preparar a escala de laboratorio el coque de petróleo denominado sintético y los residuos RB, RC y RD pirolizados. Adicionalmente, este proceso se realiza para obtener materiales concentrados en metales y eliminar los compuestos volátiles en los residuos carbonosos. Las condiciones de operación que se llevan a cabo en este proceso se observan en la Figura 11.

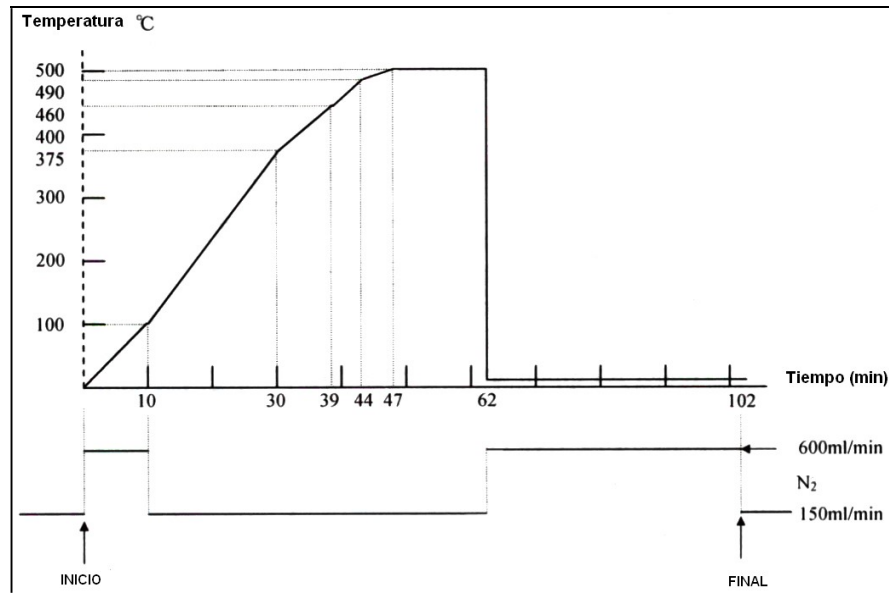


Figura 11. Condiciones experimentales del proceso de pirólisis en equipo de Microcarbon Conradson

El procedimiento de operación del equipo de Microcarbon Conradson se resume en el esquema presentado en la Figura 12.



Figura 12. Esquema experimental de la pirólisis de las muestras

Una vez realizada la pirólisis en los sólidos carbonosos, se procede a calcular el rendimiento de obtención del residuo Microcarbon a partir de la Ecuación 13 [42], posteriormente los residuos pirolizados son pulverizados y almacenados para su posterior análisis.

$$\%RMC = \frac{P_{vial\ final} - P_{vial\ vacio}}{P_{vial\ inicial} - P_{vial\ vacio}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

% RMC: porcentaje de rendimiento de Microcarbon

$P_{vial\ Final}$: masa del vial luego de pasar por el equipo.

$P_{vial\ Inicial}$: masa del vial antes de pasar por el equipo.

$P_{vial\ vacio}$: masa del vial vacío.

5.7. Preparación de mezclas

Siguiendo con la metodología experimental del presente trabajo, se prosigue con la preparación de mezclas las cuales consisten en tres tipos, a saber: coque sintético con residuos carbonosos pirolizados (Cs+RBp; Cs+RCp; Cs+RDp), coque de planta

con residuos carbonosos pirolizados (Cp+RBp; Cp+RCp; Cp+RDp) y residuo de vacío Carabobo con residuos carbonosos originales y posterior pirólisis (RVC + RB) p; (RVC +RC) p; (RVC+RD). En la Figura 13 se muestran esquematizadas las mezclas realizadas, recordando que se han preparado en dos proporciones 50-50 y 80-20 p/p, obteniendo un total de 18 muestras.

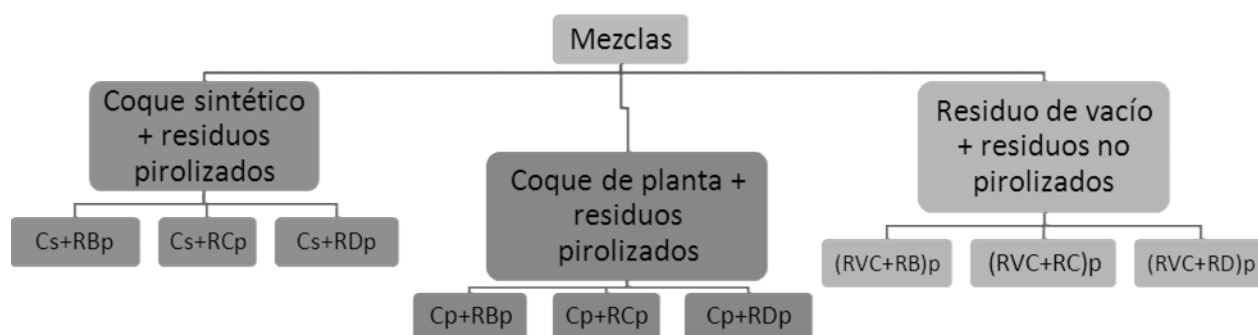


Figura 13. Esquema general de las mezclas preparadas

5.8. Caracterización de los materiales carbonosos

El proceso de caracterización de los materiales carbonosos se realizó en los sólidos en su estado original, en los residuos pirolizados y en una selección de las muestras preparadas utilizando las técnicas de caracterización descritas en el marco teórico de la presente investigación, las cuales fueron enteramente realizadas en los laboratorios de PDVSA-Intevep de acuerdo a las metodologías de trabajo respectivas.

5.9. Evaluación de reactividad en vapor de agua mediante análisis termogravimétrico

El sistema de análisis termogravimétrico en atmósfera de vapor de agua utilizado en la presente investigación está compuesto por tres equipos principales que son un generador de vapor, una termobalanza y un cuadrupolo de masas, además, contiene

controladores de temperatura, recirculador de agua, bombona de argón y una computadora para el procesamiento de datos. En la Figura 14, se puede observar el sistema experimental completo.

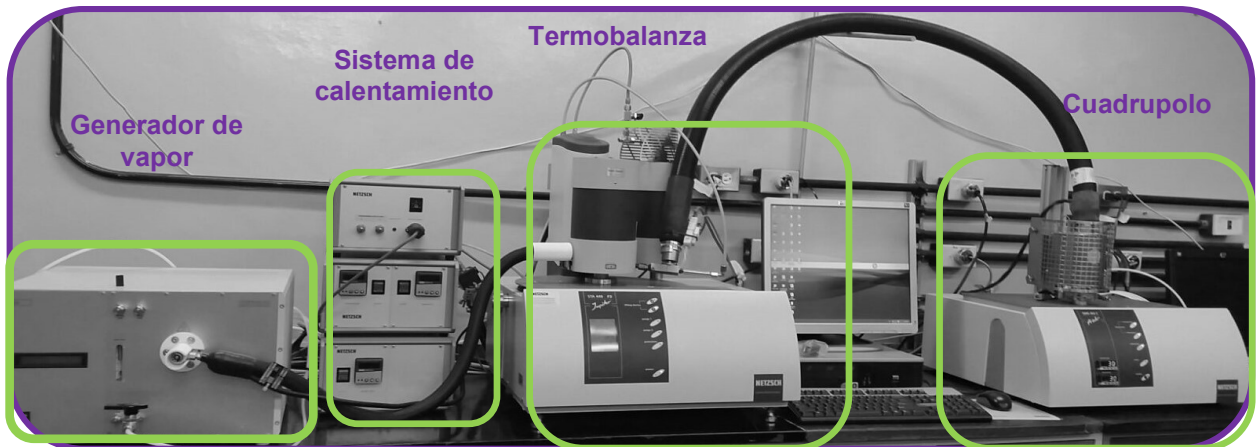


Figura 14. Montaje experimental de sistema termogravimétrico con atmósfera de vapor de agua

El procedimiento experimental que se realizó para evaluar la reactividad en vapor de agua de los sólidos carbonosos se muestra en la Figura 15.

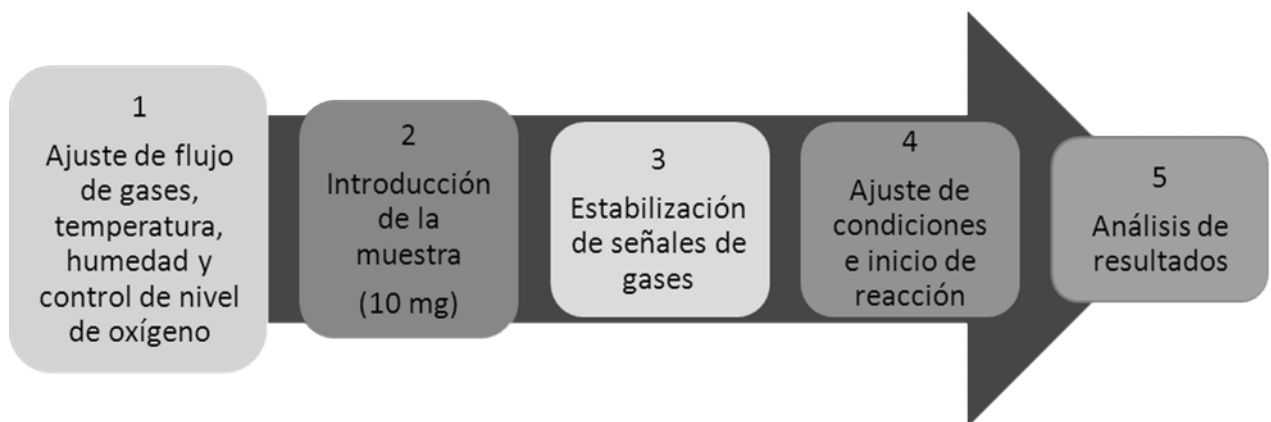


Figura 15. Procedimiento experimental general empleado para evaluar los sólidos carbonosos en la reacción de gasificación



El análisis de reactividad en el sistema termogravimétrico se inició con los compuestos carbonosos de manera individual (Cs, RB, RC, RD, Cp) y luego se evaluó la reactividad de las mezclas descritas en el punto anterior. Es importante destacar que se llevaron a cabo reacciones en ausencia de muestra las cuales se tomaron como blanco de la reacción de gasificación. Así mismo, se realizaron réplicas en muestras seleccionadas para evaluar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Las condiciones experimentales empleadas en el sistema termogravimétrico en la evaluación de reactividad en vapor de agua de los residuos carbonos son mostradas en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones experimentales en análisis termogravimétrico modo gasificación

Parámetro	Valor
Porcentaje de O ₂	Alrededor de 0,10 %
Flujo de gas	50 mL/min de Ar + H ₂ O saturado 45 °C, 80 % Humedad relativa + 15 mL/min de Ar
Rampa de calentamiento	10 °C/min
Rango de temperatura	100 °C a 1100 °C Isotherma: 1100 °C por 2 horas
Tipo de portamuestra	Alúmina, tipo plato
Cantidad de muestra	10 mg



6. Resultados y discusiones

Los resultados y las discusiones de los experimentos realizados en la presente investigación se mostrarán de acuerdo al esquema experimental general presentado en la Figura 9, en el cual se incluyen todas las etapas llevadas a cabo. En este sentido, se plantea una etapa inicial de acondicionamiento previo de los residuos carbonosos, la cual tiene como finalidad eliminar humedad y gases de acuerdo al caso específico, de tal manera de poder pirolizar los mismos, evitando finalmente rastros de humedad o de exceso de volátiles. En esta etapa se tratan los residuos RVC, R y D mientras que para el residuo C no se efectúa un acondicionamiento previo debido a que no lo amerita. El sólido obtenido de cada uno de estos tratamientos se homogeniza en un mortero de ágata y se almacenan para efectuar la segunda etapa del esquema experimental (Figura 9) la cual consiste en el proceso de pirólisis que permitirá la concentración de metales dentro de cada residuo en estudio.

6.1. Pirólisis de los materiales carbonosos

El proceso de pirólisis, llevado a cabo en un equipo de Microcarbon Conradson, se ha realizado para obtener los residuos carbonosos pirolizados y concentrados en metales con posible actividad catalítica en la reacción de gasificación de materiales carbonosos, residuos que posteriormente servirán para preparar las mezclas de manera individual con Cs y Cp.

Para cada residuo carbonoso en su estado original se llevó a cabo el proceso de pirólisis en repetidas ocasiones con la finalidad de obtener suficiente cantidad de los materiales pirolizados, que posteriormente fueron empleados en la preparación de mezclas y estas últimas caracterizadas. De este modo, para obtener aproximadamente 12 gramos de Cs se realizaron 9 procesos de pirólisis del residuo de vacío (RVC), recordando que a partir de la pirólisis del RVC en el equipo de Microcarbon Conradson se obtiene el Cs. Para el caso de los residuos D y B se realizaron 5 procesos de pirólisis



obteniéndose entre 7 y 5 gramos de los residuos pirolizados respectivamente, mientras que en el caso del residuo C se realizaron 4 procesos de pirólisis obteniéndose 14 gramos aproximadamente del residuo pirolizado. Se debe mencionar que para cada uno de los materiales pirolizados se ha determinado el % Residuo Microcarbon Conradson (% RMC) utilizando la Ecuación 13 del presente trabajo. El valor calculado muestra el rendimiento obtenido para el sólido pirolizado, indicando que mientras un residuo tenga mayor contenido de volátiles presentará menor % RMC y consecuentemente se deben realizar varios procesos de pirólisis para obtener una cantidad en gramos similar a la que se obtendría con un residuo bajo en volátiles. En la Tabla 6 se muestran los resultados de % RMC de los residuos carbonosos pirolizados.

Tabla 6. Resultados de % RMC para los residuos carbonosos pirolizados

Residuo carbonoso	RVC	RB	RC	RD
% RMC	24,46 ± 0,32	27,19 ± 0,22	61,93 ± 0,58	25,30 ± 0,60

A partir de los rendimientos obtenidos en la Tabla 6, se observa que el residuo con menor cantidad de volátiles es el C, mientras que los residuos B y D tienen un comportamiento similar al RVC, con un % RMC alrededor de 25 %. En consecuencia, en los residuos B, D y RVC se deben realizar más procesos de pirólisis ya que contienen mayor cantidad de compuestos volátiles los cuales se pierden en el proceso térmico.

Es importante resaltar que la pirólisis de los residuos se lleva a cabo, antes de estudiar la coreactividad de las mezclas de coque y los residuos, con la finalidad de concentrar la cantidad de metales, la cual será confirmada más adelante mediante análisis elemental de los materiales carbonosos originales y pirolizados presentados en la sección de caracterización

Luego de realizar cada proceso de pirólisis en el equipo de Microcarbon Conradson para obtener los sólidos correspondientes, se procede a extraer dichos sólidos de cada



uno de los viales y a homogeneizarlos en un mortero de ágata para posteriormente realizar las mezclas mencionadas en la sección de preparación mostrada en la metodología experimental de la presente investigación (Figura 13).

Nuevamente se debe recalcar que los estudios iniciales se realizaron empleando las mezclas preparadas entre Cs ó Cp con los residuos pirolizados. Adicionalmente, con la finalidad de evaluar sí el proceso de preparación de las mezclas entre el coque y los residuos ejerce un efecto en la reactividad en la reacción de gasificación de estos materiales carbonosos, se realizó otro tipo de mezclas para lo cual se ha combinado residuo de vacío (RVC) con cada uno de los residuos en su forma original (RB, RC ó RD) seguido de la pirólisis en el Microcarbon Conradson. Por otra parte, se debe mencionar que para realizar estas últimas mezclas se han tomado en cuenta los valores de % RMC de cada residuo (ver Tabla 6), de manera de que las mezclas obtenidas tras la pirólisis tengan las mismas proporciones de 50-50 y 80-20 p/p que las realizadas con Cs ó Cp empleando residuos previamente pirolizados.

6.2. Preparación de mezclas

Como se ha mencionado anteriormente en la sección de metodología experimental, se ha realizado la preparación de las mezclas en proporciones de 50-50 y 80-20 p/p entre coque y residuo carbonoso. En este sentido, a continuación, se mencionan los tres tipos de mezclas realizadas:

1. Coque sintético con residuos carbonosos pirolizados: (Cs+RBp; Cs+RCp; Cs+RDp)
2. Coque de planta con residuos carbonosos pirolizados: (Cp+RBp; Cp+RCp; Cp+RDp)
3. Residuo de vacío Carabobo con residuos carbonosos originales y posterior pirólisis: (RVC+RB)p; (RVC+RC)p; (RVC+RD)p



El primer grupo de mezcla requiere que todos los sólidos estén previamente pirolizados, lo que significa que se llevan a cabo dos procesos de pirólisis por separado antes de realizar este tipo de mezcla, tanto el del RVC para dar lugar al Cs, como el de los residuos B, C y D de manera individual para dar lugar a RBp, RCp y RDp. El segundo grupo, se realiza con el Cp y con los residuos carbonosos pirolizados lo que significa que los sólidos a mezclarse también deben pasar por dos procesos térmicos (coquización retardada para obtener el Cp y pirólisis para los residuos RBp, RCp y RDp). Finalmente se tiene el tercer tipo de mezcla, la cual se realiza entre el RVC y los residuos en su forma original, posteriormente se procede a realizar la pirólisis. Para que los resultados de reactividad de este último tipo de mezcla sean comparables con los dos primeros, se deben realizar cálculos tomando en cuenta el porcentaje de Microcarbon (% RMC) obtenido para cada sólido, de tal manera que los porcentajes p/p de coque a residuos se mantengan como los planteados en los dos primeros grupos de mezclas (50:50 y 80:20 p/p). En el Apéndice A se muestran los cálculos correspondientes.

Finalmente, tomando en cuenta que la preparación de las mezclas fue realizada en dos proporciones diferentes (50-50 y 80-20 p/p) de esta manera se tiene un total de 18 mezclas a ser evaluadas en el sistema termogravimétrico para definir si la presencia de metales en estas mezclas promueve cambios en la reactividad del coque frente a la reacción de gasificación. Sin embargo, antes de evaluar la reactividad de las mezclas preparadas, se llevará a cabo la etapa de la caracterización de los materiales carbonosos por diversas técnicas, la cual se muestra a continuación.

6.3. Caracterización de los materiales carbonosos

La caracterización de los materiales carbonosos se ha llevado a cabo utilizando las espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) y análisis elemental orgánico para obtener la composición elemental de los materiales carbonosos, por otra parte, adsorción de CO₂ para determinar el área específica y el



volumen de poros, microscopia electrónica de barrido (MEB) la cual permite obtener una imagen de la superficie de la muestra (micrografía) y un análisis de rayos X que indica los elementos existentes y su abundancia, y finalmente se ha utilizado la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para analizar la distribución superficial de los elementos y su estado químico en los materiales carbonosos. A continuación, se comenzará a mostrar los resultados obtenidos en la etapa de caracterización, comenzando por las técnicas de ICP y análisis elemental orgánico.

6.3.1. Análisis elemental

El análisis elemental se ha realizado en los materiales carbonosos tanto en su estado original (RVC, RB, RC y RD), como después de llevar a cabo el proceso de pirólisis, que generó el Cs, RBp, RCp y RDp. La finalidad de emplear la técnica de análisis elemental fue evaluar la cantidad de elementos existentes en las muestras originales, así como el incremento en la concentración de los metales después de proceso pirolítico. Adicionalmente, se analizó el Cp para conocer la cantidad de elementos mayoritarios que posee, de manera de establecer comparaciones con respecto a los resultados obtenidos para el Cs.

La determinación de la composición elemental de las muestras carbonosas mencionadas anteriormente se ha realizado mediante la técnica de ICP para obtener la concentración de los metales V, Ni, Na, Fe, Mo, Ba, Mg, Mn, Zn, K, Ca, Cr y Cu. Además, como análisis complementario, se ha utilizado la técnica de análisis elemental orgánico para obtener la concentración de los elementos C, H y S. En la Tabla 7, se muestra los resultados del análisis elemental de los residuos carbonosos en su forma original.

Tabla 7. Análisis elemental de los residuos carbonosos en su forma original

Elemento	Unidad	Residuos			
		RVC	RB	RC	RD
Ba	PPM	<5	<5	<5	<5
Mg		10	1638	12	12
Mn		<5	27	<5	<5
Mo		8	<5	1715	13
Na		28	80	231	546
Ni		135	<5	1020	146
V		575	<5	1980	652
Zn		<5	9	<5	<5
Ca		104	1727	121	226
Cr		<5	<5	<5	<5
Cu		<5	19	14	<5
Fe		37	52	297	49
K		13	5896	51	48
C		%	86,4	48,3	83,6
S	4,20		0,908	2,751	4,602
H	9,709		6,783	6,249	9,391

El análisis elemental para las muestras carbonosas en su forma original indica que los residuos carbonosos B, C y D contienen gran variedad de metales (ver Tabla 7), de los cuales se resaltan aquellos que según los antecedentes de la presente investigación han tenido actividad catalítica en la reacción de gasificación con vapor de agua, entre los que se tiene el Ni, presente en el residuo C mientras que el K en el residuo B. Además de estos metales, los residuos carbonosos contienen Na (residuo D), V (residuo C y D), Mo (residuo C), Mg y Ca (residuo B). También se observa que los materiales utilizados en la presente investigación tienen altas cantidades de carbono, observándose similitudes tanto en la composición elemental de estos residuos con lo que se ha reportado en la literatura [5], [6], como en las caracterizaciones realizadas anteriormente a los sólidos carbonosos RB y RC [41].

Una de las observaciones realizadas en los resultados mostrados en la Tabla 7 es la similitud de la composición elemental del RVC al residuo D, con la única diferencia que este último posee una cantidad importante de sodio. Esto puede ser confirmado con los



valores mostrados en la Tabla 8, donde se corrobora que el Cs, proveniente de la pirólisis RVC, y el residuo D pirolizado poseen cantidades similares de V, Ni, C, S y H, con la diferencia que el residuo D pirolizado posee adicionalmente Ca y Na, los cuales pueden ejercer efectos positivos al ser evaluadas las mezclas con Cs y residuo D.

Los resultados del análisis elemental de los residuos carbonosos RBp, RCp, RDp, Cs y Cp se muestran en la Tabla 8. Se debe recordar que el proceso de pirólisis busca eliminar los compuestos volátiles y concentrar los metales presentes en los residuos, lo que concuerda con lo observado en la Tabla 7 y Tabla 8, por ejemplo para el caso del contenido de K en el RB original es de 5896 ppm mientras que después de la pirólisis este valor asciende hasta 26800 ppm para RBp, lo que indica claramente que el proceso de pirólisis de los residuos permitió efectivamente concentrar los metales presentes en los residuos originales. Resultado importante para la reacción de gasificación de la mezcla de coque-residuo carbonoso pirolizado, debido a que tiene una alta concentración de los metales que han sido reportados con mejoras en actividad catalítica como lo son K y Ni.

Tabla 8. Composición elemental de los residuos carbonosos pirolizados y coque sintético

Elemento	Unidad	Residuos pirolizados				
		Cp	Cs	RBp	RCp	RDp
Ba	Ppm	<5	<5	<5	<5	127
Mg		19	43	6508	28	834
Mn		<5	<5	99	<5	25
Mo		10	37	8	3640	158
Na		100	57	86	239	1116
Ni		400	726	13	1901	690
V		2100	2690	7	3520	3542
Zn		11	12	34	23	187
Ca		210	575	6671	170	875
Cr		<5	<5	<5	15	31
Cu		<5	<5	61	29	<5
Fe		53	207	258	759	208
K		49	206	26800	91	146
C		%	85,1	84,52	65,6	92,75
S	5,009		5,438	0,311	3,391	5,286
H	3,551		3,208	2,964	2,977	3,270

El análisis elemental de los residuos pirolizados mostrado en la Tabla 8, indica que el residuo carbonoso que posee mayor cantidad de metales es el RBp, con 26800 mg/Kg de K, el cual es un metal que se ha usado ampliamente como catalizador en la reacción con vapor de agua de coque de petróleo [37]. Además de K, tiene alta cantidad de Mg y Na, los cuales son buenos agentes promotores de actividad catalítica como se menciona en la sección de antecedentes de la presente investigación, corroborándose la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos en la biomasa lo que concuerda perfectamente con lo reportado en la literatura [38], [40], [41].

En el RCp, se observa que hay mayor cantidad de metales de transición que alcalinotérreos, como Ni, V y Mo mientras que en el caso del RDp se tienen metales de transición como V, Ni y metales alcalinos y alcalinotérreos como Na, Mg y Ca, confirmando las caracterizaciones previamente realizadas en PDVSA-Intevep para estos sólidos (Sección 5.4).

Otra de las observaciones a destacar de los resultados de análisis elemental es que el Cp y el Cs son similares en cuanto a la concentración de elementos que poseen, destacándose que ambos tienen un alto contenido de carbono (85,1 y 84,5 %), además, ambos contienen cantidades similares de metales como Ni y V. Este resultado es de esperarse puesto que la carga empleada en el proceso de coquización consiste en residuos de vacío el cual produce coque de planta, al igual que el Cs empleado en la presente investigación, también producido a partir de un residuo de vacío, por lo que la composición del Cp y el Cs deben ser muy similares, la única diferencia entre ellos es desde el punto de vista de proceso de producción.

Se puede concluir que cada residuo carbonoso utilizado está enriquecido en diferentes metales por lo que surgió el interés de resumir de manera gráfica los elementos mayoritarios en cada uno de ellos. (Figura 16)

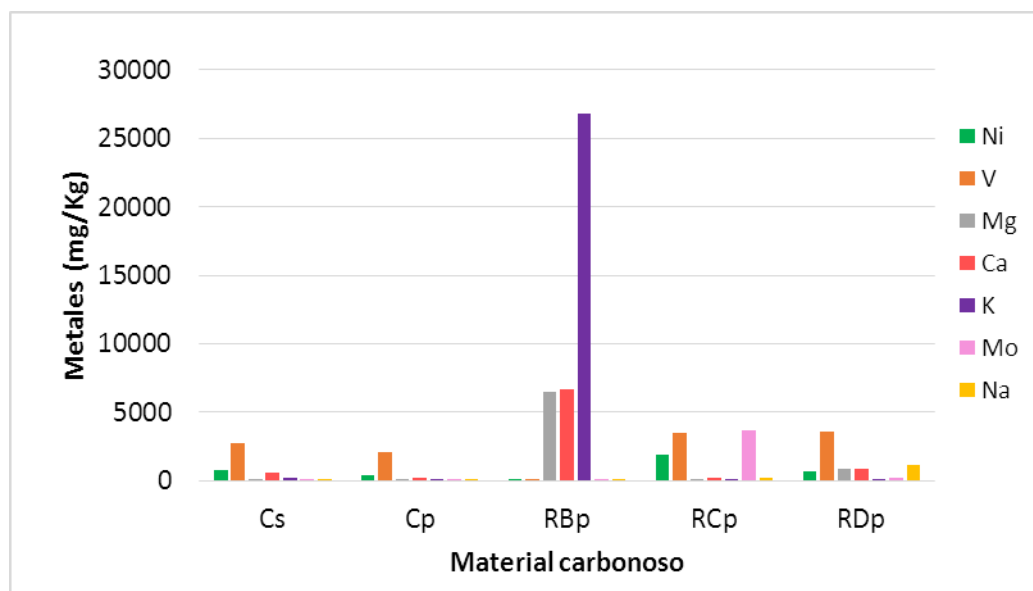


Figura 16. Distribución de los metales mayoritarios en los materiales carbonosos pirolizados

Evaluando el gráfico mostrado en la Figura 16, se observa que el residuo que tiene la mayor concentración de metales es el RBp el cual contiene K, Ca y Mg en altas



cantidades respecto a los otros residuos. Luego está el RCp, que posee V y Ni al igual que todos los residuos petroleros (Cs, Cp y RDp) y además contiene Mo. Mientras que en el RDp se observa gran cantidad de V, aunque también contiene Na, Ca y Mg.

Observando los resultados mostrados en la Tabla 8 y en la Figura 16, en base a los datos reportados en los antecedentes de la presente investigación, se puede concluir que los residuos carbonosos pirolizados a utilizar poseen variedad de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición los cuales han sido utilizados como sales y óxidos para catalizar la reacción de gasificación con vapor de agua de coque de petróleo, por lo que se espera obtener mejoras en la reactividad del coque venezolano al estar mezclado de manera individual con cada uno de estos residuos.

Además, como parte de la caracterización de las muestras preparadas surgió el interés de determinar las propiedades texturales de los materiales carbonosos que incluyen sus valores de área específica y volumen de poros.

6.3.2. Propiedades texturales

La determinación de las propiedades texturales de los sólidos carbonosos empleados en la presente investigación se ha realizado utilizando el principio de adsorción física de gases, entre los que se puede utilizar adsorbatos como CO₂ o N₂. En este sentido, se ha elegido realizar la adsorción con CO₂ debido que al utilizar el N₂; como adsorbato, en materiales carbonosos a una temperatura de -196 °C, el llenado de los microporos, se produce a presiones muy bajas, lo que genera problemas difusionales debido a que se dificulta la entrada del N₂ dentro de los microporos <1 nm [43].

En contraste, el empleo del adsorbato CO₂, tiene varias ventajas entre las que se puede mencionar el simple hecho de que la adsorción se realiza a 0 °C ocasionando que las moléculas de CO₂ tengan mayor energía cinética, siendo capaces de entrar en los poros estrechos por lo que los problemas difusionales se eliminan y se obtienen los valores de área específica y volumen de microporos adecuados [44].

La actividad catalítica de un sólido puede estar indirectamente relacionada al área específica, por esto es que se considera tan importante realizar el análisis textural con



la técnica de adsorción con CO₂. Las muestras analizadas por fisorción de CO₂ han sido los residuos carbonosos pirolizados, así como algunas mezclas seleccionadas. La ecuación utilizada para calcular los valores de propiedades texturales en las muestras analizadas ha sido la de Dubinin-Astakhov (D-A), la cual se muestra a continuación y corresponde a una modificación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) (ver Tabla 9):

$$\log(V) = \log(V_0) - \left[\frac{RT}{\beta E_0} \right]^N \times \left[\log \frac{P_0}{P} \right]^N \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde,

V: volumen adsorbido a la presión de equilibrio (cm³/g)

V₀: volumen de microporo (cm³/g)

P: presión de saturación de vapor del gas a una temperatura T (mmHg)

P₀: presión de equilibrio (mmHg)

R: constante de gases (0,083144 kJ/mol)

T: temperatura del baño (K)

E₀: energía característica (kJ/mol)

N: exponente Astakhov

β: coeficiente de afinidad del análisis

Se debe mencionar que la aplicación de la ecuación de D-A fue debido a que ésta linealiza exitosamente las isotermas de adsorción en un amplio rango de presión. En todo caso, la modificación de D-A con respecto a D-R es eficiente al corregir el efecto producido por la existencia de microporos muy pequeños. Sin embargo, la ecuación de D-A tiene limitaciones debido que no se corrige el efecto de la condensación capilar [45].

Los resultados de los valores de área específica y el volumen de microporos obtenidos experimentalmente para las muestras evaluadas se muestran en la Tabla 9. Además, sólo para las mezclas de Cs ó Cp con los residuos pirolizados, se ha obtenido un área



específica y un volumen de poros “predictivos” los cuales han sido calculados realizando una suma algebraica que toma en cuenta la proporción de cada uno de los componentes (Cs y residuos pirolizados) en la mezcla (ver Apéndice B).

En los resultados mostrados en la Tabla 9 se observa que el Cs tiene un área específica de $189 \text{ m}^2/\text{g}$ y los residuos carbonosos pirolizados tienen áreas muy similares como el RDp con $182 \text{ m}^2/\text{g}$ y el RCp con $138 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el RBp, proveniente de la biomasa, es el único que presenta un valor superior al coque sintético con $232 \text{ m}^2/\text{g}$. Una posible explicación está relacionada con el alto contenido de K en la biomasa [46].

Otra de las observaciones encontradas en los resultados de la Tabla 9 es que los compuestos carbonosos que arrojan un número mayor de volumen de microporos son aquellos que tienen mayor área específica lo cual tiene sentido ya que a medida que el volumen de microporos sea mayor, el valor de área específica será mayor también.

En general, los valores de área específica y volumen de poro se mantienen invariables para todas las muestras evaluadas y se observa que a medida que las mezclas tengan mayor cantidad de coque tienen áreas más parecidas a $189 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, es importante acotar que en las mezclas preparadas no existe una contribución significativa de los sólidos carbonosos en el área específica, por lo que cualquier cambio observado en las reactividades de las mezclas no será atribuible a las propiedades texturales de los sólidos.

Tabla 9. Resultados de adsorción por CO₂

Muestra	A específica (m²/g)	A específica predictiva (m²/g)	V poros (cm³/g)	V poros predictivo (cm³/g)
Cs	189	N/A	0,070	N/A
Cp	126	N/A	0,047	N/A
Residuo B pirolizado (RBp)	232	N/A	0,080	N/A
Residuo C pirolizado (RCp)	139	N/A	0,052	N/A
Residuo D pirolizado (RDp)	183	N/A	0,068	N/A
Mezclas en proporción 50-50 p/p				
Cs+RBp	206	211	0,072	0,075
Cs+RCp	183	164	0,068	0,061
Cs+RDp	194	186	0,072	0,069
Cp+RCp	114	133	0,076	0,050
(RVC+RB)p	210	N/A	0,077	N/A
(RVC+RD)p	185	N/A	0,068	N/A
Mezclas en proporción 80-20 p/p				
Cs+RCp	160	179	0,058	0,066
Cs+RDp	180	188	0,067	0,069
Cp+RBp	111	147	0,040	0,053
(RVC+RC)p	185	N/A	0,068	N/A

N/A: No aplica el cálculo realizado

En cuanto a las áreas específicas y el volumen de microporo predictivos se encuentra que los valores experimentales son muy similares a los predichos, sólo observándose ligeras desviaciones para las mezclas en proporción 50-50 p/p Cs+RCp y Cs+RDp con valores experimentales mayores a los predictivos en un 16 % y 4 % respectivamente, mientras que en resto de las mezclas se observan disminuciones en el área específica y



volumen de microporos experimentales, entre 11 % y 4 %, valores que se consideran despreciables y dentro del rango del error experimental, teniendo en cuenta que el porcentaje de error en la técnica esta alrededor de 5 %. Por lo tanto, se concluye que los valores experimentales obtenidos son parecidos con los valores predictivos y la mezcla de los residuos con el Cs ó Cp no atribuye mayores cambios en las propiedades texturales.

Finalmente, se puede concluir que según los resultados obtenidos en la determinación de las propiedades texturales de los sólidos se tiene que la mezcla mecánica realizada no ocasiona que haya aumentos significativos en área superficial, los cuales puedan ocasionar una mayor reactividad de los materiales carbonosos frente a la reacción de gasificación. Además, se tiene que las mezclas realizadas antes de llevar a cabo la pirólisis del tercer grupo de muestras de la sección 6.2 (RVC con residuos carbonosos originales) tienen áreas específicas muy parecidas a las otras mezclas realizadas donde los componentes fueron previamente pirolizados, lo que indica que el orden de mezclado, antes o después de la pirólisis, no origina efectos significativos en los valores de porosidad en los sólidos carbonosos resultantes.

Estos resultados son muy importantes para la presente investigación ya que se descarta que algún cambio de reactividad de una muestra a otra, frente a la reacción de gasificación, esté siendo afectada por el área específica de las mezclas, ya que de tener importantes valores de área específica pudiese existir una contribución en el comportamiento de los materiales. Sin embargo, se debe mantener presente los valores de caracterización textural presente al inicio de la reacción de gasificación, donde las áreas específicas están entre 182 y 206 (m^2/g), los cuales no se descarta que cambien a medida que la reacción progresa.

6.3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de caracterización que ha sido de gran utilidad para la presente investigación, debido que ha permitido obtener cualitativamente y semi cuantitativamente la presencia de diversos metales en las



muestras carbonosas, así como la morfología de los sólidos. El instrumento utilizado es un microscopio electrónico de barrido (MEB) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX por sus siglas del inglés, Energy dispersive X-ray spectroscopy).

La técnica permitió la observación y caracterización en escalas que van desde nanómetros (nm) hasta micrómetros (μm) con la obtención de imágenes de la superficie de los materiales carbonosos, así como el análisis EDX que permite identificar composición elemental. A partir de estos resultados se podría establecer correlaciones entre el estudio de microscopía electrónica de barrido y la reactividad en la gasificación de las muestras preparadas.

Las muestras seleccionadas para ser evaluadas en esta técnica han sido el Cs de manera individual y las mezclas de Cs con los residuos pirolizados en proporción de 50/50 p/p. La selección de las muestras a analizar se basó en el criterio de observar las mezclas con mayor contenido de metales provenientes de los residuos carbonosos, por ser las más concentradas. Esto con la intención de verificar en primer lugar sí a estas proporciones los metales mayoritarios eran observables por la técnica, optimizando el uso de la misma. Las micrografías se han obtenido empleando un detector de electrones retrodispersados, en modo contraste Z, en el cual los elementos con mayor número atómico se observan en zonas más brillantes que los de menor peso. Además, una ventaja de la técnica de MEB con detector de rayos X (EDX), es poder realizar un análisis de la composición elemental en ciertas áreas de la muestra. Adicionalmente, entre series de muestras se pueden hacer comparaciones directas de los porcentajes en masa de diversos elementos, siempre que se fijen las mismas condiciones experimentales. Es por ello, que se muestran los espectros de EDX para fines referenciales debido que el EDX es un análisis semicuantitativo, por lo que el contenido de los elementos no debe coincidir con el reportado por una técnica cuantitativa como ICP.

Coque sintético

A continuación, se muestran en la Figura 17 las micrografías correspondientes al aspecto general de la distribución de elementos en el Cs. En la Figura 17A, se tiene una micrografía con una ampliación de 100x, donde se observa de manera general que el Cs no posee zonas brillantes correspondientes a metales. Esto se puede observar más preciso con una ampliación de 800x (Figura 17B), donde se muestra la micrografía de un grano del cual presenta zonas oscuras correspondientes a la presencia del carbono (Z=6).

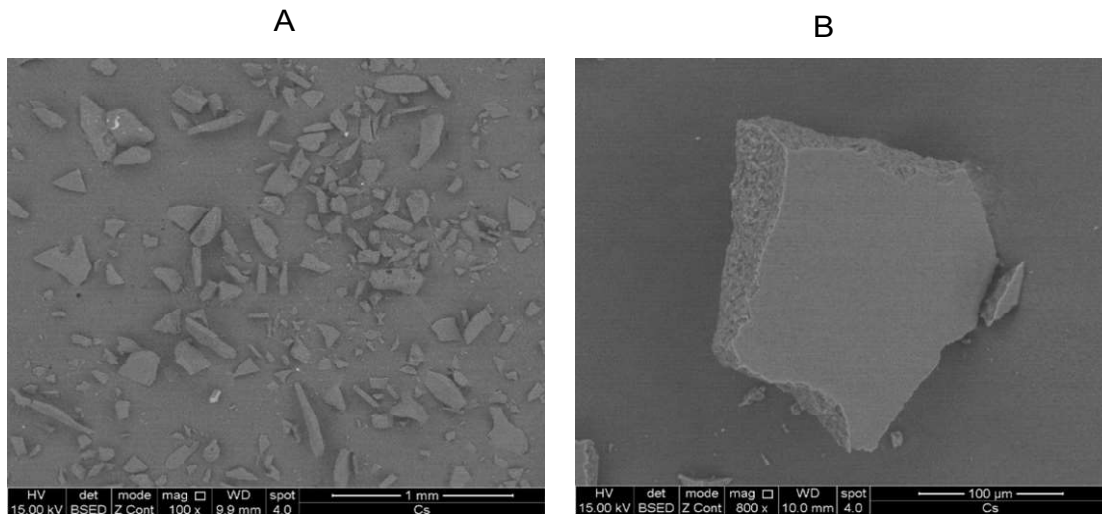


Figura 17. Análisis de MEB del coque sintético

Adicionalmente, en la Figura 18 se observa la estructura morfológica del Cs utilizado en la presente investigación. Se tiene que los granos de Cs presentan dos tipos de morfología, en la Figura 18A se puede observar una estructura amorfa correspondiente al coque tipo esponja, mientras que en la micrografía de Figura 18B se observa un grano con una capa externa lisa con su interior de aspecto amorfo parecido al coque tipo perdigón.

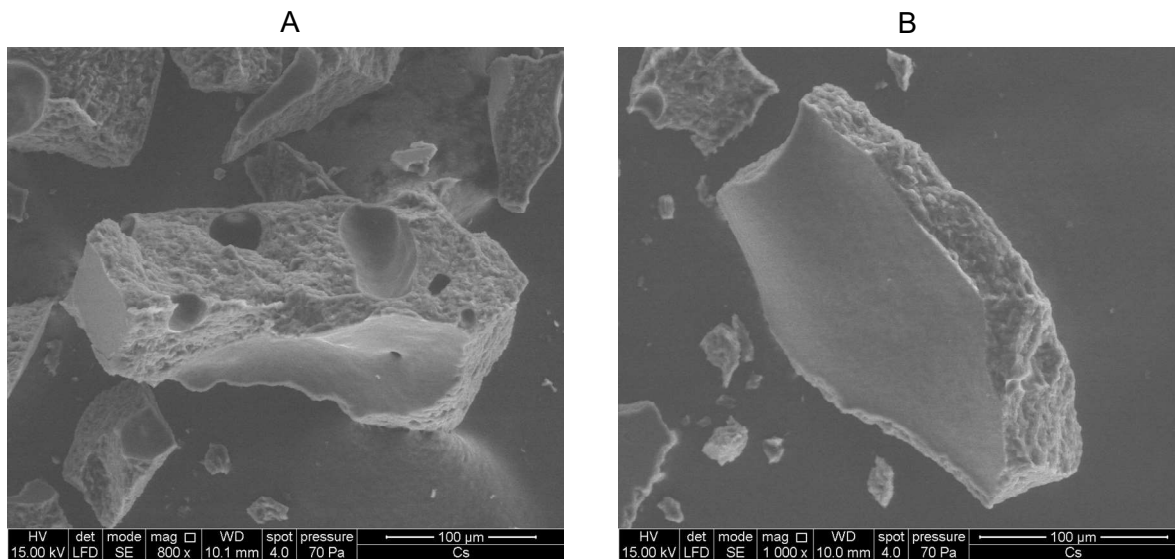


Figura 18. Estructura morfológica del coque sintético

Luego de realizar una visualización general de las muestras se prosigue con el análisis de EDX sobre granos seleccionados, obteniendo un gráfico de intensidad vs energía, donde se observan los elementos que existen en la zona evaluada y de manera semi cuantitativa se determina la cantidad de cada uno de ellos expresado en porcentaje en peso.

En la Figura 19 se muestra el análisis de EDX correspondiente al Cs, donde se observa que tiene poca cantidad de metales debido a la ausencia de zonas brillantes, confirmándose este hecho con los valores elementales mostrados entre los que se tiene C, O, S y V. Es importante resaltar que la semi cuantificación de la cantidad de elementos se realizó en la zona marcada en un cuadro.

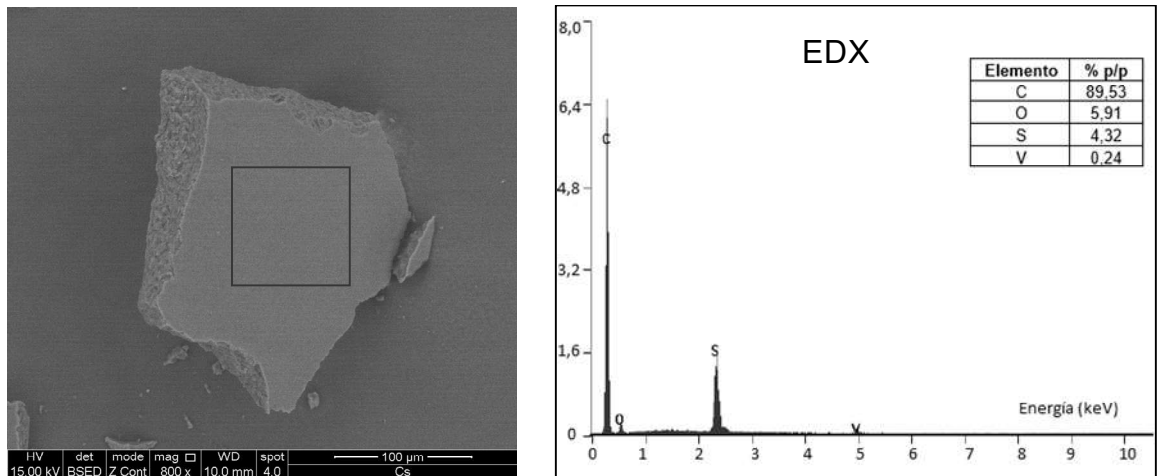


Figura 19. Análisis de EDX en coque sintético

Luego de evaluar el Cs, se procede a analizar las mezclas de éste con los residuos RBp, RCp y RDp, en proporción 50-50 p/p.

Mezcla de coque sintético con residuo de biomasa (Cs+RBp)

En la Figura 20, se muestran micrografías donde se observa el aspecto general de la mezcla Cs+RBp encontrándose que se tienen granos más pequeños que los observados en el Cs. Adicionalmente en la Figura 20A también se aprecia zonas brillantes (no observadas en el Cs,) lo que indica la presencia de elementos de mayor número Z respecto al C, específicamente debido a los metales contenidos en los residuos pirolizados. Por otra parte, en la Figura 20B se muestra una micrografía con una ampliación de 3000x la cual permite apreciar mayor cantidad de zonas brillantes, con aspecto heterogéneo.

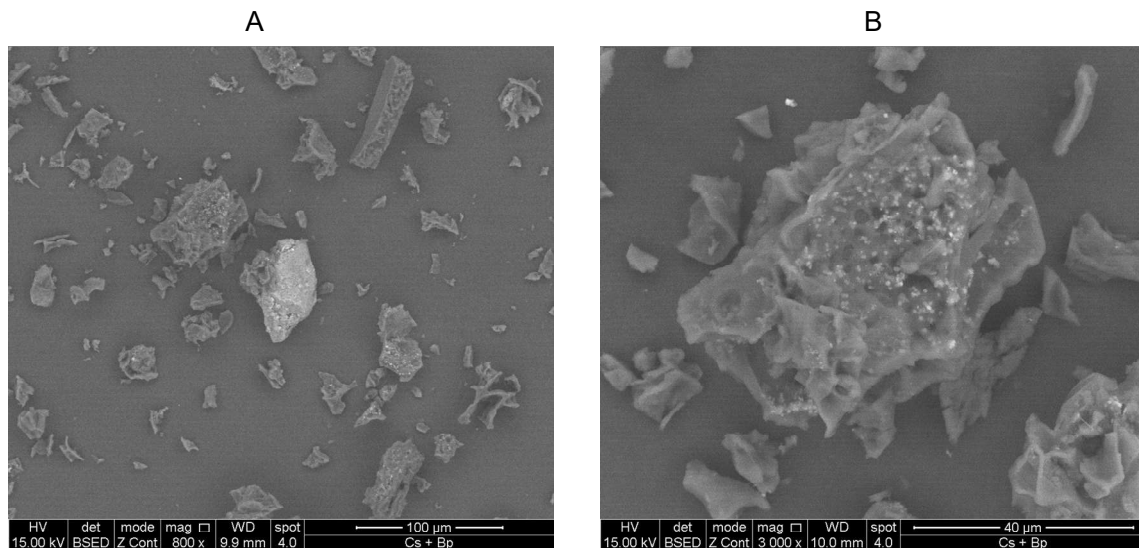


Figura 20. Análisis de MEB de la mezcla Cs+RBp

Un análisis de EDX fue realizado a la mezcla de Cs+RBp el cual se muestra en la Figura 21. Para ello, se empleó una ampliación de 20.000x observándose zonas con gran cantidad de esferas circulares de diversos tamaños las cuales corresponden a morfologías no apreciadas en el Cs, por lo que se afirma que estas esferas provienen del residuo de biomasa enriquecido en metales, confirmando esto con los resultados semi cuantitativos de análisis EDX, donde se determinó un alto porcentaje de K con 18,79 % y la presencia de otros metales como Ca, Mg y P los cuales se encuentran reportados en varios tipos de biomasa [41]. Es importante acotar que los elementos observados por EDX están reportados previamente por ICP (ver Tabla 8), sin embargo, por ser EDX un análisis semi cuantitativo los valores obtenidos para éstos elementos están por encima de los valores reportados por ICP, recordando que la técnica MEB es superficial.

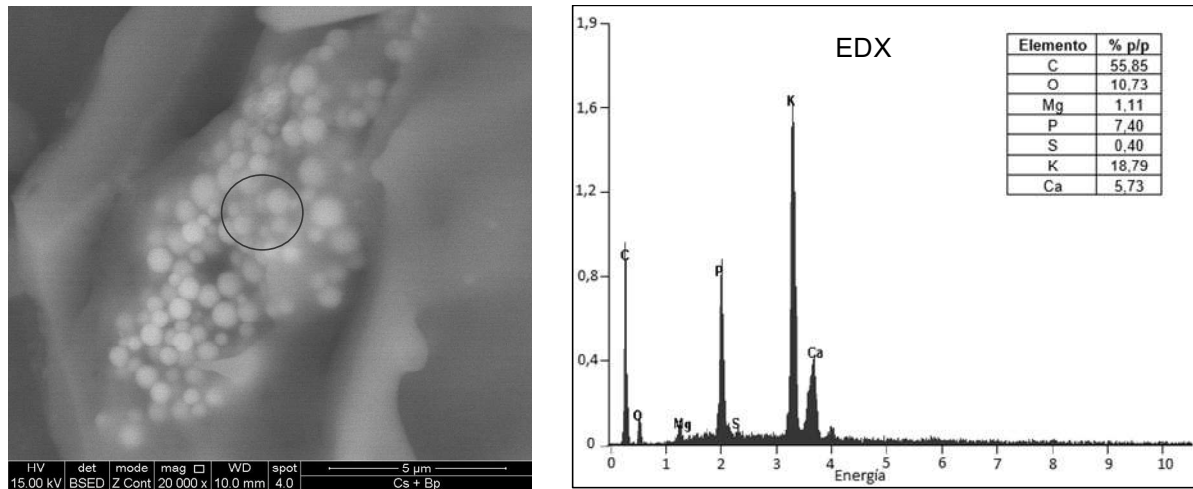


Figura 21. Análisis de EDX de la mezcla Cs+RBp

En la Figura 22 A y B se observa nuevamente la presencia de zonas brillantes esféricas, correspondientes a la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos, tal y como fue confirmado en la Figura 21.

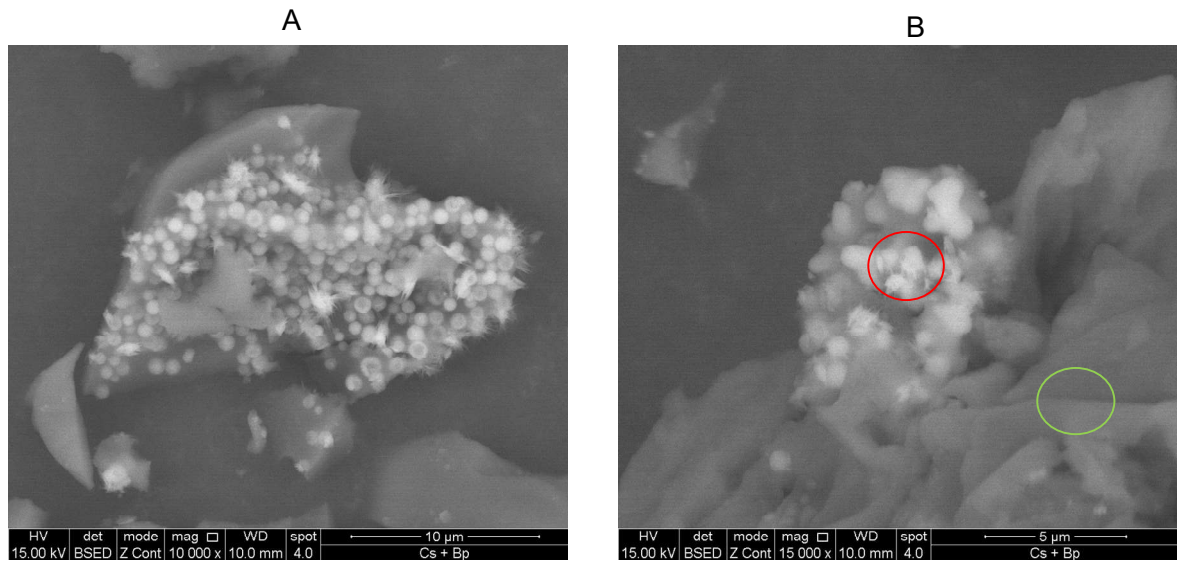
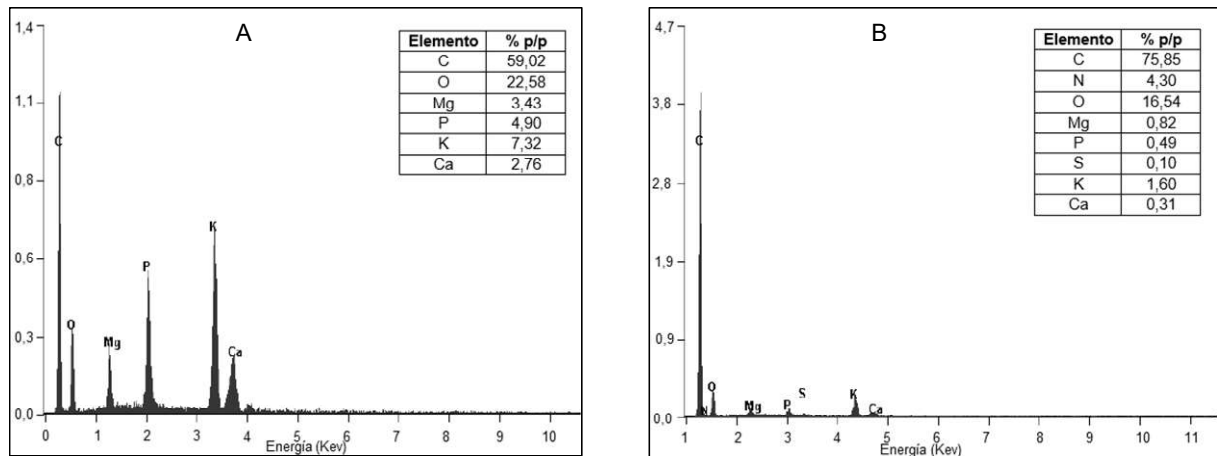


Figura 22. Análisis de MEB de la mezcla la mezcla Cs+RBp

Adicionalmente, en la Figura 22B se indican áreas donde se realizaron análisis de EDX para un mismo grano, con el objetivo de comparar la composición de elementos

existentes entre las zonas brillantes y oscuras. Así mismo, los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 23.



Con los análisis de EDX mostrados en las Figuras 23 A y B, se puede confirmar que las zonas poco brillantes corresponden al material carbonoso con un alto porcentaje de carbono de 75,85 % (Figura 23B), mientras que las zonas que presentan esferas brillantes corresponden a altos porcentajes de metales alcalinos y alcalinotérreos incrustadas en el material carbonoso (Figura 23A). Adicionalmente, en la misma Figura 23A se observa un mayor contenido de oxígeno en comparación con la Figura 23B, lo que indica que el aumento observado corresponde al oxígeno que puede estar combinado con los metales alcalinos y alcalinotérreos formando los respectivos óxidos.

Mezcla de coque sintético con residuo de conversión (Cs+RCp)

Otra muestra analizada por la técnica de MEB es la mezcla Cs+RCp, cuyo aspecto general se muestra en la Figura 24, donde se aprecia que hay zonas más brillantes que las existentes en el Cs e inclusive más brillantes que en la mezcla Cs+Bp.

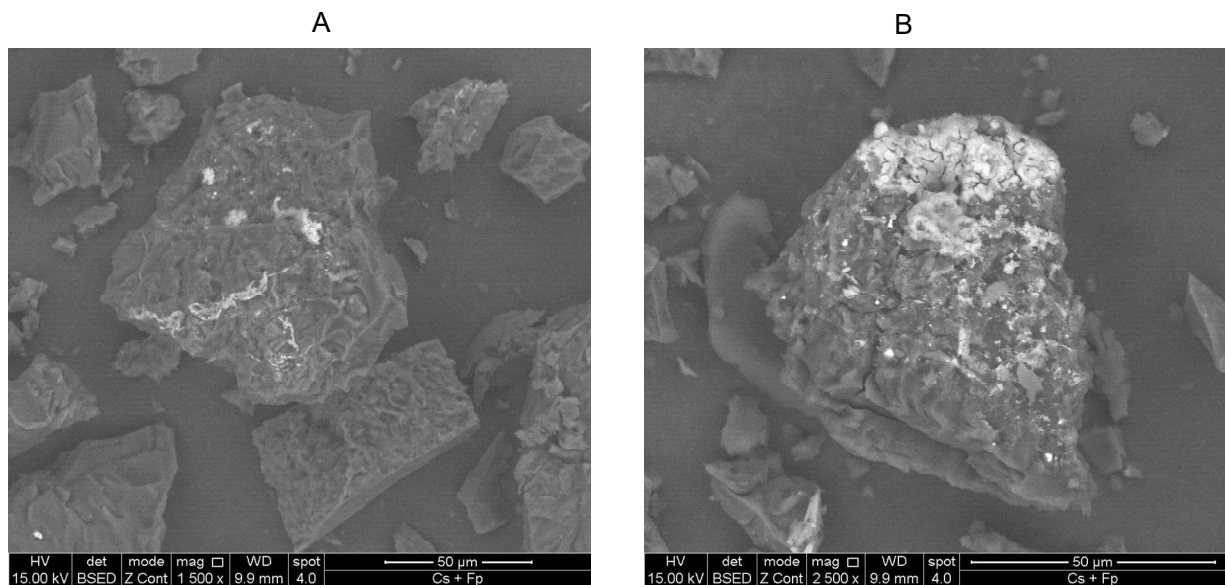


Figura 24. Análisis de MEB de la mezcla Cs+RCp

Nuevamente un análisis de EDX se realiza en una región seleccionada con la intención de evaluar la composición elemental de la zona brillante, cuyo resultado se presenta en la Figura 25. Básicamente la micrografía de la Figura 25 muestra que la morfología de la región brillante de este material carbonoso, tiene aspecto de tipo espigas o forma acicular. Cabe resaltar que las zonas brillantes encontradas en esta mezcla presentan mayor intensidad respecto a las observada en la mezcla Cs+RBp lo que indica la presencia de elementos con mayores números atómicos que el C, K Ca, Mg, P. En este caso particular, el EDX reportó la presencia de elementos como V (Z=23) el cual se encuentra en un porcentaje de 44,99 %, Mo (Z=42) con 5,46 % y Ni (Z=28) con 3,72 % responsables del mayor brillo observado.

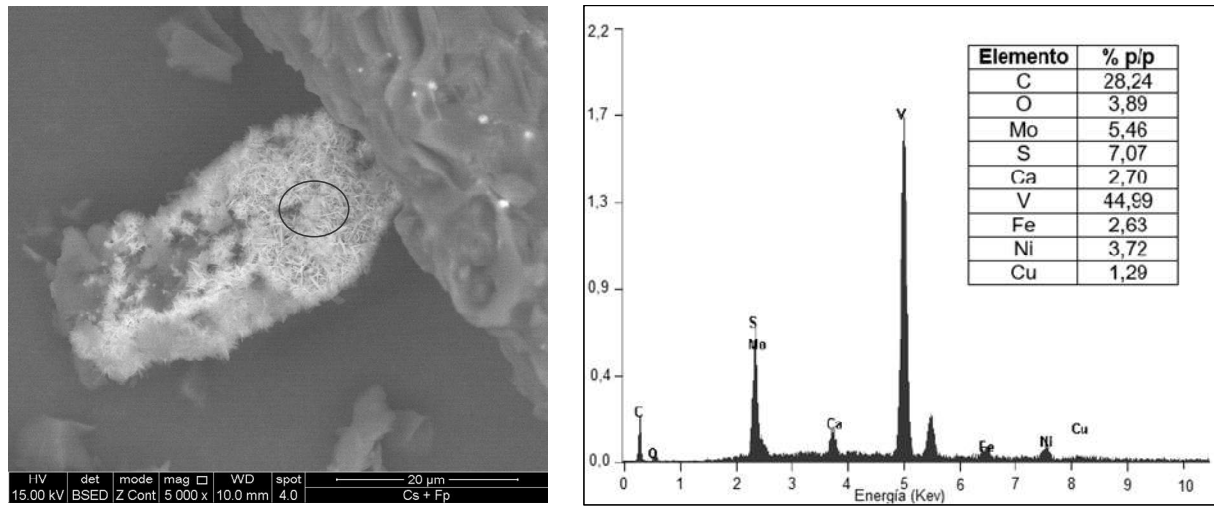


Figura 25. Análisis de EDX de mezcla Cs+RCp

Mezcla de coque sintético con residuo de desasfaltación (Cs+RDp)

Finalmente, fue analizada por la técnica de MEB la mezcla Cs+RDp (Figura 26).

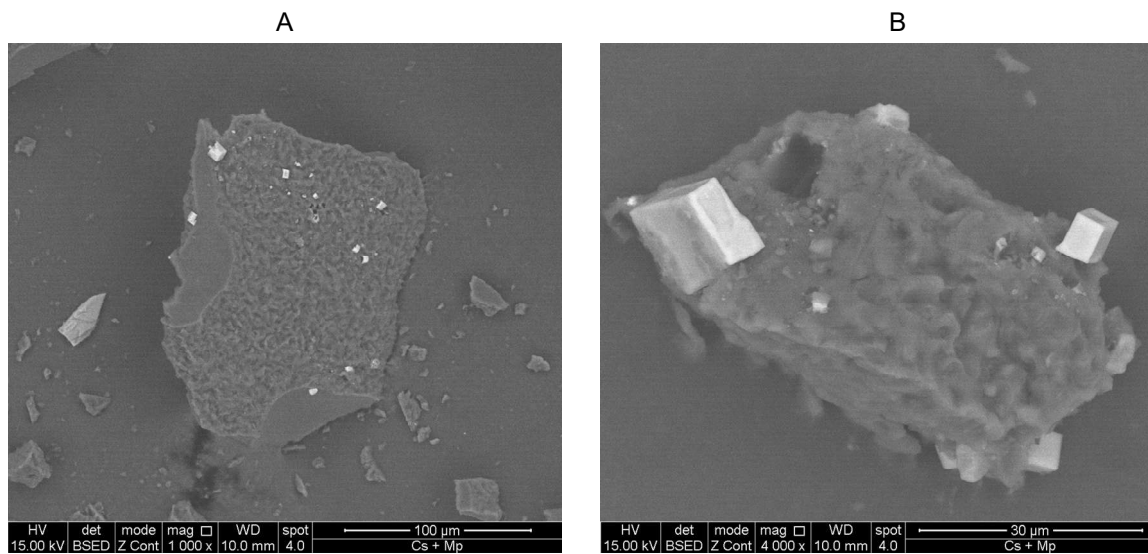


Figura 26. Análisis de MEB de la mezcla Cs+RDp

Como se observa en la Figura 26 el aspecto general de esta mezcla es muy diferente a las anteriores en morfología ya que se observan zonas brillantes de forma cúbica

incrustadas en zonas oscuras, éstas últimas consisten en la parte carbonosa del material, verificado previamente para las muestras anteriores. Las estructuras cúbicas encontradas en la mezcla Cs+RDp se estudiaron con mayor detalle mediante análisis de EDX el cual se reporta en la Figura 27.

En la Figura 27 se encuentran los resultados del análisis de EDX realizado para la zona marcada en rojo de un grano brillante en forma cúbica encontrado en la muestra Cs+RDp. La región analizada contiene Na y Cl en proporciones similares, siendo 23,03 % y 20,79 % respectivamente, en base a estas evidencias se puede concluir que la zona estudiada corresponde a cloruro de sodio, el cual contiene el elemento sodio que puede ser un buen agente gasificante de materiales carbonosos de acuerdo a lo reportado en la bibliografía [47].

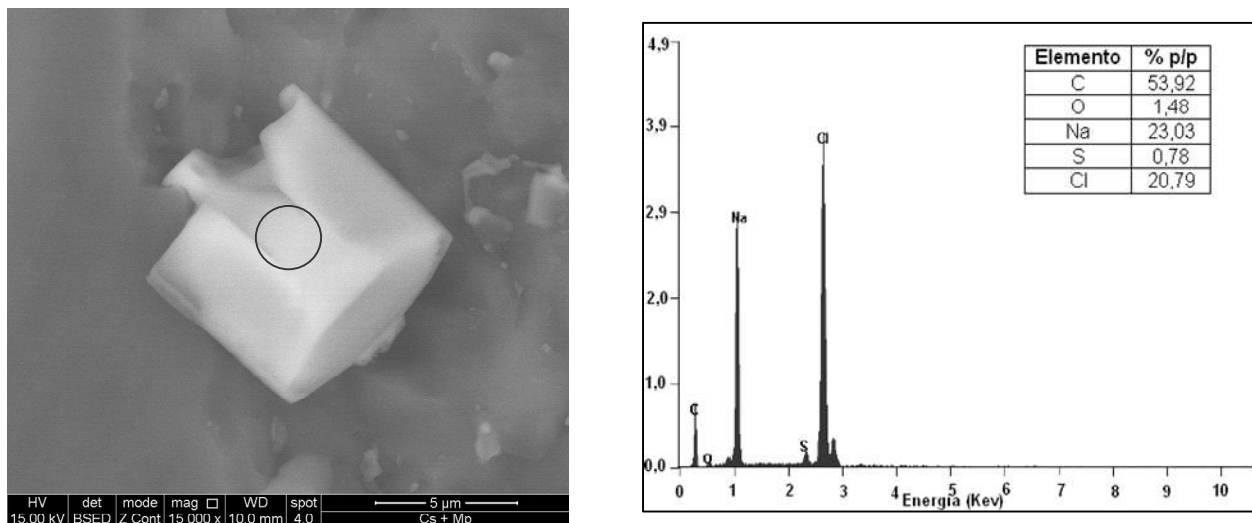


Figura 27. Análisis de EDX de la mezcla Cs+RDp

Para concluir con la caracterización realizada por la técnica de microscopía electrónica de barrido, es importante destacar que se observa gran variedad de metales en cada mezcla, no encontrados en la muestra de Cs. Además, los resultados obtenidos confirman el análisis realizado por la técnica de ICP ya que se encuentra nuevamente que la mezcla Cs+RBp es rica en metales alcalinos y alcalinotérreos. Por otra parte,



para el caso de la mezcla Cs+RCp de determinó alta cantidad de V, Ni y Mo, finalmente la mezcla Cs+RDp posee Na y metales de transición como V y Ni.

También se puede concluir según las micrografías observadas, que las mezclas que poseen metales potencialmente activos para la reacción de gasificación se encuentran en la superficie de las mezclas, lo que facilita que la reacción se lleve a cabo de manera efectiva. Sin embargo, los metales observados en las mezclas evaluadas por MEB se observan que están dispersos de manera aleatoria, con granos brillantes distribuidos de manera heterogénea en base a la observación realizada en las micrografías obtenidas. Así mismo, se realizaron análisis de EDX en estos granos brillantes debido que se quiere saber si los elementos corresponden con los encontrados por la técnica de ICP, con el objeto de poder validar desde el punto de vista cualitativo los elementos presentes. Es importante recordar que en esta técnica se evalúa un sitio específico de la muestra y no una visión general, sin embargo, una manera de complementar los resultados mostrados por MEB a fin de obtener la visión general de la superficie de cada uno de los residuos carbonosos estudiados, es realizar la caracterización de los sólidos mediante la técnica de XPS, la cual se muestra a continuación.

6.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica muy poderosa, la cual se ha utilizado en el presente trabajo para obtener una semicuantificación de la cantidad de elementos que poseen las superficies de los residuos carbonosos pirolizados y el Cs, además de conocer el estado de oxidación de estos elementos.

De este modo, en la Tabla 10 se presenta la concentración atómica (expresada en porcentaje) de las especies detectadas en las superficies de las muestras correspondientes a los residuos carbonosos pirolizados y al Cs.

Tabla 10. Concentración atómica de las especies detectadas en los análisis de XPS

Elemento	Concentración atómica (%)			
	Cs	RBp	RCp	RDp
C	90,57	82,52	89,69	89,63
O	4,62	9,78	7,52	5,99
V	0,11	ND	0,12	0,10
S	2,06	0,12	0,73	1,62
N	1,50	2,42	0,93	1,28
Si	1,10	0,99	0,92	1,34
Ni	0,03	ND	0,02	0,02
K	ND	1,52	ND	ND
Ca	ND	0,80	ND	ND
P	ND	0,84	ND	ND
Mg	ND	0,83	ND	ND
Mo	ND	ND	0,05	ND

*ND: No detectado en la superficie de la muestra

Como era esperado, el análisis de XPS mostró alto contenido de C en los residuos carbonosos y en el Cs, lo cual se corresponde con lo reportado previamente por análisis elemental orgánico (Tabla 8). Además, se observó que las superficies de las muestras evaluadas tienen un importante contenido de O, como también se visualizó en los análisis de EDX de la técnica de MEB. Adicionalmente, se tiene una correlación desde el punto de vista cualitativo de los resultados de la Tabla 10 con los resultados de ICP mostrados en la Figura 16, observándose que cada residuo contiene diferentes metales, donde nuevamente RBp contiene K, Mg y Ca, además de N y P los cuales son elementos previamente observados por MEB-EDX. Igualmente sucede para RCp y RDp los cuales contienen V, Ni y de manera más específica se observa la presencia de Mo en el RCp. El único elemento el cual no se observó por la técnica de XPS y sí por ICP es el Na para RDp, esto puede ser debido a que en la técnica de XPS se detecta un promedio general de los elementos que hay en una superficie y el Na no se encuentra en cantidades detectables.



Luego de observar el análisis semicuantitativo de los elementos en la superficie de las muestras es importante determinar los estados de oxidación de los elementos mostrados en la Tabla 10. Es por ello, que se presentan a continuación en la Tabla 11 los resultados correspondientes a las posiciones en términos de energía de ligadura (eV) de las especies detectadas, con las cuales a través de las tablas reportadas en la literatura se ha podido proponer el estado de oxidación y en algunos casos los posibles compuestos correspondientes a los elementos metálicos de interés [48], [49].

Tabla 11. Energías de ligadura de las especies encontradas por XPS en sólidos carbonosos pirolizados

Elemento/ orbital	Energía de ligadura (eV)			
	Cs	RBp	RCp	RDp
C 1s	284,6	284,6	284,6	284,6
O 1s	532,4	531,9	533,0	532,7
V 2p	517,1 (V ⁺⁵)	ND	517,0 (V ⁺⁵)	517,3 (V ⁺⁵)
S 2p	164,1	163,7	164,1	163,9
N 1s	399,9	400,1	399,5	399,7
Si 2p	101,7	102,3	102,2	102,1
Ni 2p	855,7 (Ni ⁺²)	ND	855,2 (Ni ⁺²)	855,9 (Ni ⁺²)
K 2s	ND	378,6 (K ⁺)	ND	ND
Ca 2p	ND	351,1 (Ca ⁺²)	ND	ND
P 2p	ND	134,3	ND	ND
Mg 2s	ND	89,9 (Mg ⁺²)	ND	ND
Mo 3d	ND	ND	232,0 (Mo ⁺⁶)	ND

*ND: no detectado en la superficie de la muestra

Como se observa en la Tabla 11, la energía de ligadura en el máximo para la señal de C en todas las muestras evaluadas es la misma (284,6 eV), debido que a partir de la señal del carbono se ha realizado la calibración de cada una de las señales de ligadura de los demás elementos detectados. Para ello, se utiliza la señal de C ya que el equipo arroja una señal constante para éste elemento, llamado carbono adventicio, ubicada en 284,60 eV, señal que también corresponde a los carbonos alifáticos y aromáticos.



Siendo importante destacar que, aunque las muestras evaluadas son de tipo carbonoso, la calibración es válida ya que las señales de C de las muestras se ubican en la misma energía de ligadura (carbonos alifáticos y aromáticos) que la del carbono adventicio. Además, es importante mencionar que las muestras evaluadas por ser de tipo hidrocarburos, contienen de manera mayoritaria carbonos de tipo aromático y alifático [8].

En los resultados mostrados en la Tabla 11 se observa que las señales de oxígeno se encuentran entre 531,9 y 533,0 eV las cuales corresponden con diversos tipos de compuestos según lo reportado en la literatura. De este modo, el oxígeno de las muestras evaluadas puede estar formando parte de la matriz carbonosa en compuestos tipo alcoholes (C-OH), cetonas (C=O), éteres (C-O-C) o esterres (COOR) con señales reportadas en 532,6 eV para el orbital 1s [50]. Además de formar parte de la matriz carbonosa se encuentra que el oxígeno puede estar unido a algunos de los metales que contienen las muestras ya sea formando hidróxidos u óxidos como Ni(OH)_2 ó $\text{MoO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ con señales reportadas en 531,9 eV [51], ó el CaO con una señal reportada en 532,4 eV [52].

También se muestra en los resultados de la Tabla 11 que el vanadio se encuentra con estado de oxidación +5 con señales entre 517,0 y 517,3 eV para todas las muestras excepto para la RBp lo que es de esperarse, ya que, según lo reportado en la literatura, la borra de café no contiene V ni metales pesados [41]. Se han encontrado señales reportadas para el orbital 2p en 516,9 eV [53], 517 eV [48] y 517,45 eV [54] para el compuesto V_2O_5 , lo que indica que el vanadio que posee las superficies de las muestras carbonosas de origen petrolero (Cs, RCp y RDp) tiene una alta probabilidad de estar en forma de pentóxido de vanadio.

El elemento azufre muestra señales obtenidas entre 163,7 y 164,1 eV para el orbital 2p, y en la literatura se encuentran señales reportadas en 163,9 eV para compuestos tipo tiofenos [48], y señales como 164,1 eV reportadas para compuestos tipo sulfonas [55], lo que lleva a concluir que el azufre que contiene cada muestra evaluada se encuentra de manera mayoritaria formando parte de la matriz carbonosa.



Para el caso del níquel se obtuvo energías de ligadura entre 855,2 y 855,9 eV. En la literatura se encuentra que existen compuestos de hidróxido de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ con señales de energía de ligadura en 855,6 eV [56] y 855,7 eV [54], sugiriendo la posibilidad de que el níquel se encuentre enlazado con el oxígeno, indicando así que la superficie de las muestras evaluadas posee níquel y este tiene altas probabilidades de estar como hidróxido de níquel.

Para los elementos alcalinos y alcalinotérreos en el RBp se encuentra que están formando parte de óxidos, con señales como mencionada anteriormente para el CaO y también con señales muy parecidas a las reportadas experimentalmente para Mg (89,9 eV) como por ejemplo 87,9 eV para compuestos de MgO reportados en la literatura [57].

Por último, el molibdeno observado en el RCp tiene altas probabilidades de estar en forma de óxido de molibdeno ya que se ha encontrado reportes en la literatura de señales de energía de ligadura 532,2 eV [58], [48] para el compuesto MoO_3 .

Con toda la información obtenida por la técnica de XPS se puede concluir que los metales que pueden ser catalíticamente activos para la reacción de gasificación, se encuentran inicialmente en los residuos carbonosos en forma de óxidos e hidróxidos, los cuales son compuestos que se han utilizado con anterioridad para catalizar la reacción de gasificación de compuestos carbonosos en atmósfera de vapor de agua.

Para finalizar la etapa de la caracterización de los materiales carbonosos se concluye que los residuos carbonosos pirolizados a utilizar en las mezclas con coque, están enriquecidos en metales catalíticamente activos para la reacción de gasificación con vapor de agua. Sin embargo, se ha encontrado por la técnica de MEB que la distribución de dichos metales en las mezclas es heterogénea, aunque se observan en la superficie de los sólidos carbonosos diversos metales, lo cual ha sido confirmado por la técnica de XPS, la cual permitió encontrar los estados de oxidación e incluso el posible compuesto que corresponde con algunos de los metales más importantes detectados en las superficies de las muestras. Adicionalmente, se ha encontrado con la



técnica de adsorción de CO₂ que los residuos carbonosos y los diferentes tipos de mezclas preparadas no presentaron importantes cambios de textura (área específica). La etapa con la que se prosigue a continuación es la evaluación de la reactividad en vapor de agua de cada uno de los residuos de forma individual y de las mezclas preparadas.

6.4. Reactividad en vapor de agua de los materiales carbonosos y sus mezclas con coque de petróleo

La evaluación de la reactividad en atmósfera de vapor de agua de los materiales carbonosos se inició con una reacción llevada a cabo bajo las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 5 en ausencia de muestra, la cual se denominó blanco de reacción. Para ello, se utilizaron portamuestras del mismo tipo (plato de alúmina) siguiendo iguales condiciones experimentales, con el objetivo de verificar la respuesta de las señales del sistema termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA-MS), que incluyen la curva TG y la DTG. La reacción denominada blanco es de suma importancia para el momento en que se desea evaluar una muestra carbonosa en el sistema de reacción TGA-MS, debido que será de utilidad durante el análisis de datos de una reacción dada, pues permitirá efectuar las correcciones necesarias entre los que se incluyen la del efecto *buoyancy*, el cual será descrito más adelante. Posteriormente se comienza a evaluar las reactividades de manera individual de cada uno de los residuos carbonosos pirolizados haciendo réplicas de los experimentos para verificar que los resultados obtenidos sean reproducibles. Finalmente, se evalúan los tres tipos de mezclas mencionadas en la etapa de preparación mencionadas en la sección 6.2, haciendo réplicas.

- Efecto *buoyancy*

El efecto *buoyancy* se presenta cuando la flotabilidad del gas de transporte disminuye al comienzo de la rampa de calentamiento, el mismo puede ser definido como fuerza de empuje y en este caso se debe recordar que el sistema TGA-MS está provisto de unas entradas a la termobalanza, que permiten el acceso de los gases de reacción los cuales ejercerán una fuerza de empuje sobre el portamuestra de la balanza, traduciéndose esto como una ganancia de masa, la cual no es producto de algún cambio químico ni físico, que claramente se ve reflejada en la curva TG (sobre todo al inicio de un experimento). Para eliminar este efecto se hace un experimento sin muestra cuya curva TG será restada a la obtenida para una muestra carbonosa dada, permitiendo de esta manera realizar la corrección deseada [59]. A continuación, en la Figura 28, se puede observar el efecto *buoyancy* en tres termogramas realizados con un intervalo de 1 mes entre ellos. Claramente se observa un aumento en la masa en los primeros minutos de calentamiento.

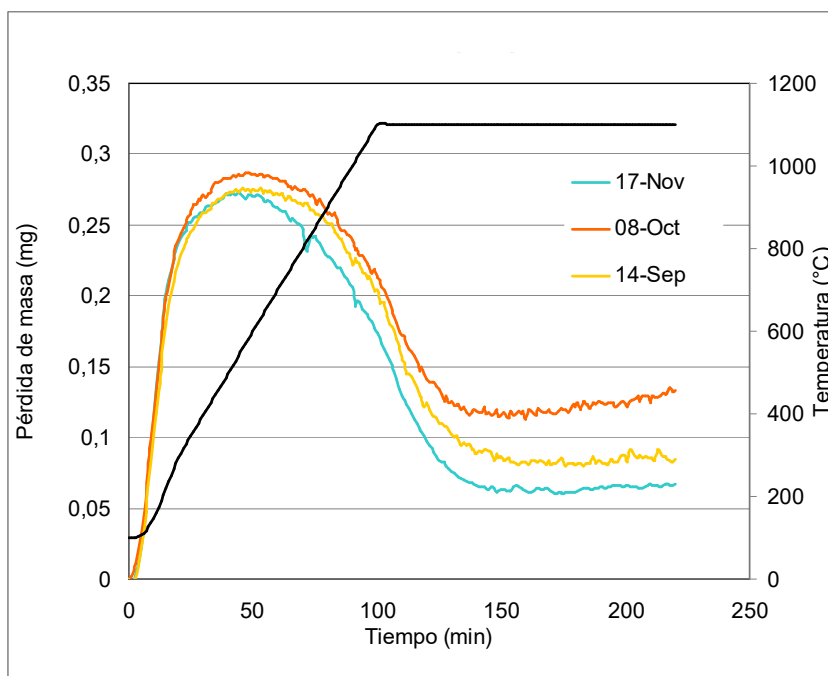


Figura 28. Efecto *buoyancy* en una reacción blanco

Se evidencia en la Figura 28, un aumento en la masa desde 0 hasta 0,3 mg aproximadamente, lo que indica que está sucediendo el efecto *buoyancy*. Lo importante de estas experiencias es que permite verificar si efectivamente la reacción blanco se mantiene constante.

Adicionalmente, en la Figura 29 se observan dos curvas, una azul correspondiente a la TG experimental del Cs y una negra obtenida de la sustracción entre las curvas TG de la muestra de Cs y la reacción blanco, operación que permite eliminar el incremento en masa ocasionado por el efecto *buoyancy*.

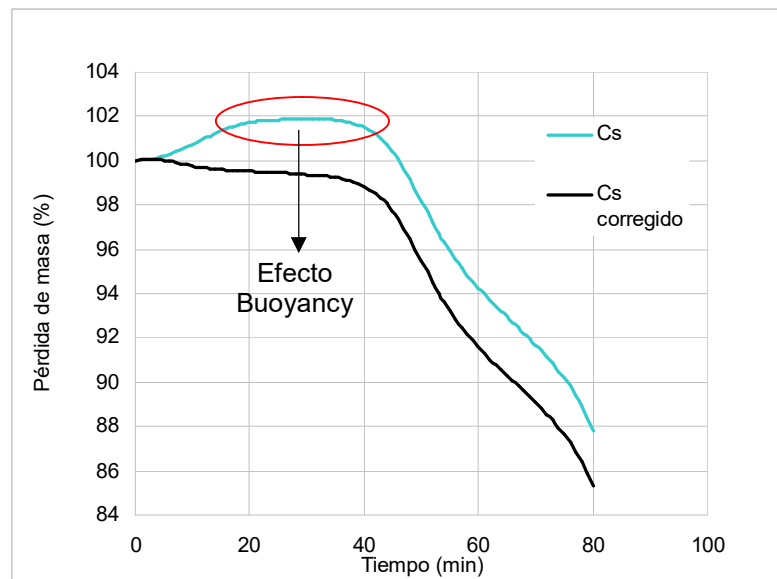


Figura 29. Corrección de curva TG del coque sintético/ Eliminación efecto *buoyancy*

Además del efecto *buoyancy* se ha estudiado el parámetro de la repetibilidad en las reacciones de gasificación de los materiales carbonosos previamente mencionados, con la finalidad de que los resultados reportados en la siguiente investigación sean confiables. Para ello, se ha seleccionado la muestra de Cs, la cual fue estudiada por triplicado en la reacción mencionada.



- Estudio de repetibilidad de las reacciones de gasificación

La repetibilidad es una medida de la confiabilidad de los valores experimentales de una magnitud medidos bajo condiciones idénticas lo que incluye el mismo investigador, instrumento de medida, lugar y procedimiento experimental [60]. Adicionalmente, la repetibilidad es una magnitud que puede relacionarse con la precisión, es decir, un instrumento preciso es un instrumento repetitivo, lo que indica que diferentes medidas de una misma magnitud bajo las mismas condiciones conducen a un mismo resultado.

El estudio de la repetibilidad se llevó a cabo realizando un triplicado de la reacción de gasificación con vapor de agua en el sistema termogravimétrico para una de las muestras carbonosas a utilizar, específicamente el coque sintético (Cs), obtenido a partir de la descomposición térmica del residuo de vacío Carabobo (RVC).

Los resultados del estudio de repetibilidad se dividen en dos secciones, la primera incluye los datos obtenidos en la termobalanza que son los termogramas (TG), donde se puede observar la pérdida de masa, el porcentaje de residuo, las temperaturas de reacción, el tiempo de reacción, adicionalmente con la primera derivada de la TG se obtiene la curva DTG, donde se observa una expresión de velocidad de pérdida de masa en función del tiempo (%/min). Por otra parte, la segunda sección de estos experimentos incluye los resultados obtenidos en el cuadrupolo de masas, los cuales indican la evolución de los gases principales monitoreados tales como CO, H₂, H₂O y CO₂ en la reacción, así como sus temperaturas, tiempos de evolución y estimación de áreas bajo la curva de cada envoltente de gas analizado.

Termogramas (TG)

A continuación, se muestran en la Figura 30, las curvas TG obtenidas en el estudio de repetibilidad de las tres réplicas de la reacción de gasificación con vapor de agua para el Cs.

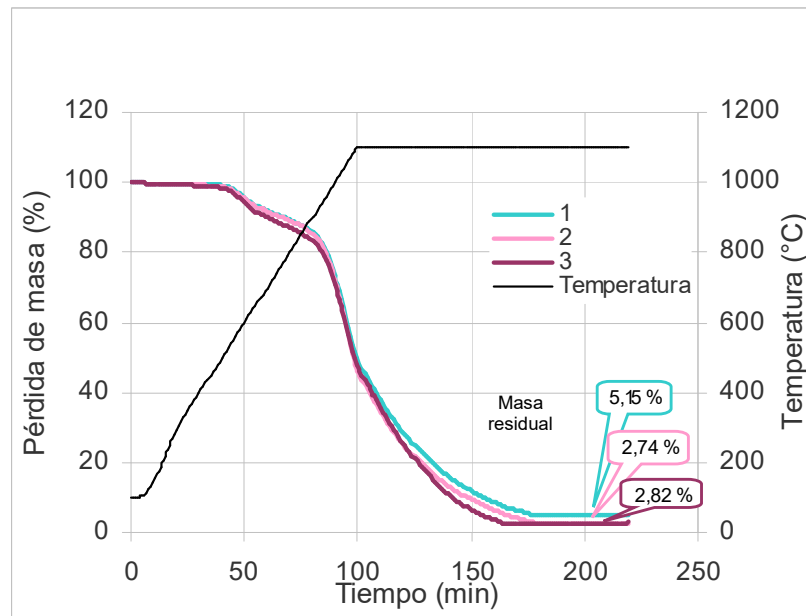


Figura 30. Termogramas (TG) del estudio de repetibilidad de reacciones de gasificación

Los resultados mostrados en la Figura 30, indican que los termogramas obtenidos para las réplicas de la reacción de gasificación en vapor de agua del Cs son parecidas entre sí, ya que las curvas de pérdida de masa son casi superpuestas, el tiempo de reacción para las tres réplicas culmina alrededor de 160 minutos lo que demuestra que el curso de la reacción se está llevando de manera similar para el mismo sólido en diferentes corridas. Al final de la curva de pérdida de masa se observan los valores de masa residual, que corresponde a la cantidad de sólido en porcentaje que queda sin reaccionar al culminar la rampa de temperatura. Para las réplicas 2 y 3 se tienen valores de 2,74 y 2,82 % respectivamente lo que representa más de un 97% de coque reaccionado, mientras que para la réplica 3 se obtiene un 5,15 % de masa residual donde representa más del 94% del coque reaccionado, teniéndose un valor promedio ($3,57 \pm 1,36$) % de masa residual, y un coeficiente de variación de 0,38 % indicando una dispersión mínima.

Adicionalmente, en el estudio de repetibilidad se tienen las curvas DTG, las cuales indican la velocidad en la que ocurre la pérdida de masa para la muestra estudiada,

(Figura 31). Es importante mencionar que la curva DTG es de gran ayuda para la identificación de los intervalos en los que ocurren eventos marcados en una reacción estudiada. Por ejemplo, los resultados mostrados en la Figura 31 muestran que la reacción de gasificación del Cs se lleva a cabo en dos etapas, la primera a una temperatura de máxima velocidad de 606 °C y 50 min de reacción para todas las réplicas (1, 2 y 3), que corresponde a la etapa de pirólisis del material carbonoso representada con la Ecuación 2, donde el material carbonoso es convertido por efecto del aumento de la temperatura y en ausencia de oxígeno en un material pirolizado y los compuestos volátiles son desprendidos en forma de gases como CH₄, CO e H₂:

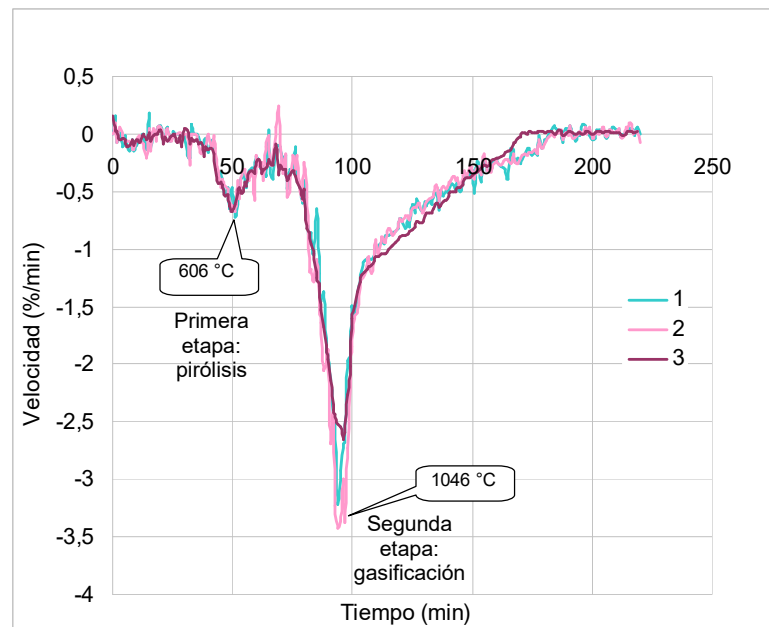
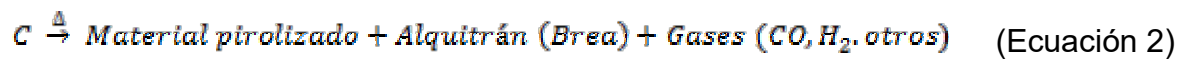


Figura 31. Derivadas de los termogramas (DTG) del estudio de repetibilidad de reacciones de gasificación



Por otra parte, la segunda etapa de la reacción de la Figura 31 se lleva a cabo alrededor de 1046°C para todas las réplicas y a los 100 minutos de reacción. Esta segunda etapa corresponde a la gasificación donde se observa que ocurre la mayor pérdida de masa debido que el material carbonoso reacciona con el vapor de agua para producir principalmente CO e H₂ como se explica en la Ecuación 7 la cual se muestra a continuación:



En la curva DTG, aparte de la determinación de los intervalos en los que se dan cambios importantes durante la reacción, otro parámetro que se obtiene está relacionado con la velocidad a la cual ocurre la misma. Para el caso específico de la Figura 31, se puede observar que la primera etapa (pirólisis) tiene su máxima velocidad aproximadamente en 0,70 %/min, mientras que en la etapa de gasificación está alrededor de 3,3 %/min siendo esta última más rápida con respecto a la pirólisis.

Finalmente, con los resultados obtenidos en la termobalanza que corresponden a las Figuras 30 y 31, se concluye que los experimentos a realizar en el sistema termogravimétrico para la reacción de gasificación de compuestos carbonosos son confiables y tienen repetibilidad, lo que da certeza de los valores a obtener.

En cuanto a los resultados del cuadrupolo de masas, el seguimiento de los gases de reacción se realizó en simultáneo de manera de poder correlacionar a una temperatura dada la intensidad del gas monitoreado respecto a las curvas TG y DTG obtenidas.

Espectros de masa

Los espectros de masas son obtenidos con el espectrómetro de masas cuadrupolar y son de gran utilidad para verificar que las pérdidas de masas observadas en los termogramas corresponden con la generación de gases de reacción, para el caso específico de la reacción de gasificación se monitorean principalmente los gases H₂ y CO (gas de síntesis). También se puede observar el consumo del gas reactante el cual

es el vapor de agua. Por otra parte, durante el tratamiento de los datos, mediante un programa computarizado, es posible obtener las áreas bajo la curva para cada envolvente de gas, que representan una semi cuantificación de la cantidad de gases que se generan o consumen en la reacción.

En la Figura 32 se muestran los resultados para el estudio de repetibilidad de los espectros de masas correspondientes a la generación de hidrógeno en la reacción, con una temperatura de producción máxima promedio de 1058 °C. Se observa que los tres espectros están superpuestos lo que indica que la obtención de hidrógeno es repetible para la misma muestra.

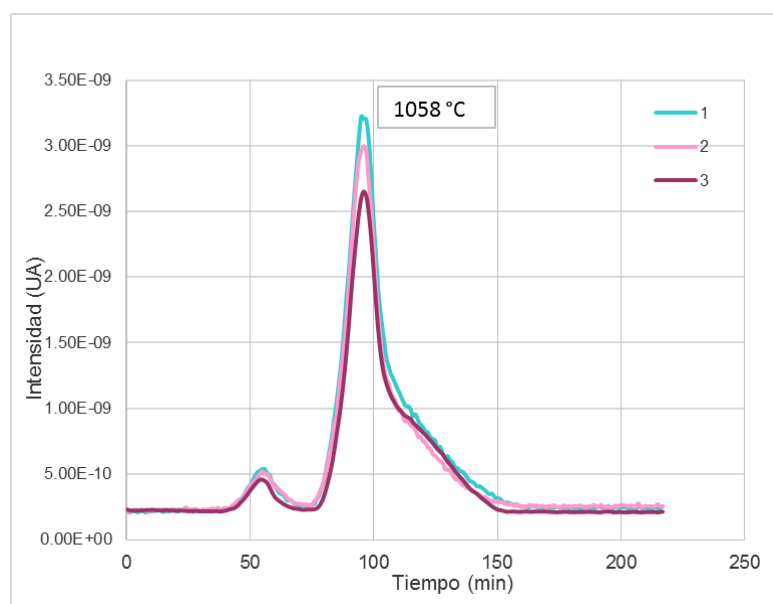


Figura 32. Estudio de repetibilidad. Espectro de H_2 de la reacción de gasificación de Cs (2 UMA)

En la Figura 33 se observan los espectros correspondientes al CO generado en la reacción de gasificación, siendo el máximo de intensidad a una temperatura de 1054 °C. Las diferencias de la línea base están relacionada con los niveles de aire, este último constituido principalmente por N_2 , O_2 y Ar, por lo que la masa 28 será la contribución del CO y el N_2 , así en aquellos casos donde la línea base de la masa 28 se

vea incrementada (Figura 33 réplica 1) posiblemente se debe a la mayor cantidad de aire presente en sistema de reacción. Adicionalmente, los resultados mostrados en la Tabla 12 indican que los valores de áreas bajo la curva tienen el mismo orden de magnitud para el caso del CO, lo que confirma que no hay un cambio en la producción de CO, detectándose una mayor intensidad de la señal debido al aire presente en el sistema (réplica 1).

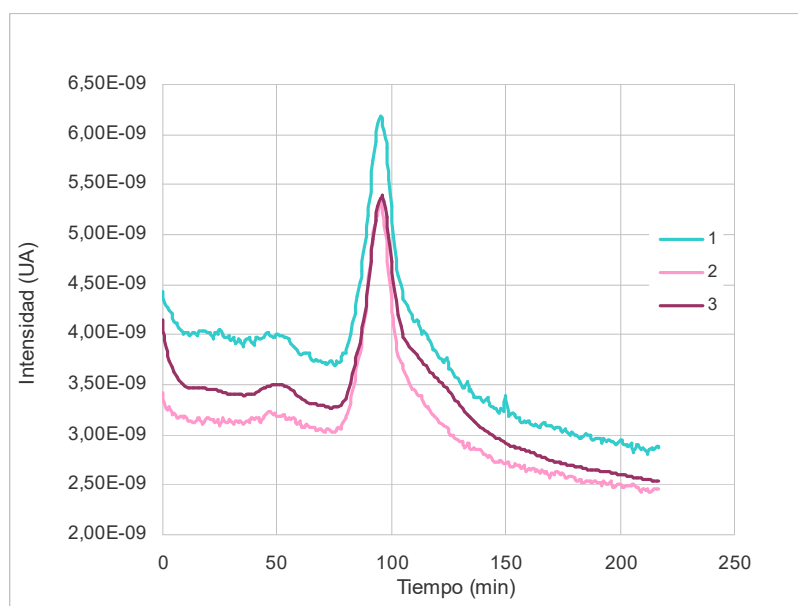


Figura 33. Estudio de repetibilidad. Espectro de CO (28 UMA)

En la Tabla 12 se muestran los resultados de áreas bajo la curva de los principales gases de reacción de gasificación, además de los promedios y desviaciones estándar de cada uno de ellos. Es importante destacar que todos los datos mostrados a continuación de áreas bajo la curva han sido normalizados con respecto a la masa de muestra utilizada. Sólo es posible establecer comparaciones entre las áreas de las envolventes de los gases de la misma masa, por ejemplo, el N₂ observado en dos experiencias diferentes, debido que el cuadrupolo de masas no está calibrado.

Tabla 12. Resultados del estudio de repetibilidad de gases para la reacción de gasificación del coque sintético

Coque sintético	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
1	6,85	5,73	4,38	4,93	1,19
2	5,92	4,88	4,70	4,69	1,21
3	5,72	5,16	5,48	4,92	1,11
<i>Promedio</i>	<i>6,16</i>	<i>5,26</i>	<i>4,85</i>	<i>4,85</i>	<i>1,17</i>
<i>Desvi. Est.</i>	<i>0,60</i>	<i>0,43</i>	<i>0,56</i>	<i>0,14</i>	<i>0,06</i>

En la Tabla 12, se observa que el gas con mayor repetibilidad corresponde al CO₂ el cual tiene un área promedio de $4,85 \times 10^{-8}$ con una desviación estándar de 0,14, mientras que el de mayor dispersión es el H₂. Además, se observa que para el Cs la relación de áreas de H₂/CO es de 1,17, es decir, se produce mayor cantidad de hidrógeno en la reacción.

Para finalizar con los resultados correspondientes al estudio de repetibilidad en la sección de los espectros de masas, se observa que las tres réplicas realizadas siguen el mismo patrón, con una temperatura de máxima emisión de H₂ de 1058 °C y CO 1054 °C, así mismo la máxima pérdida de masa respecto al tiempo en la curva DTG está alrededor de 1046 °C. Como conclusión de la etapa del estudio de repetibilidad se tiene que el sistema termogravimétrico a utilizar para evaluar la reactividad en reacción de gasificación de los sólidos carbonosos se encuentra en condiciones adecuadas y se obtienen resultados con aceptable repetibilidad tal y como se muestra en la Figura 34, donde claramente se observa de manera simultánea el consumo de agua con la producción CO, principal producto de la reacción de gasificación. En este sentido, se prosigue con el siguiente paso, el cual consiste en la evaluación de reactividad individual de cada material carbonoso pirolizado

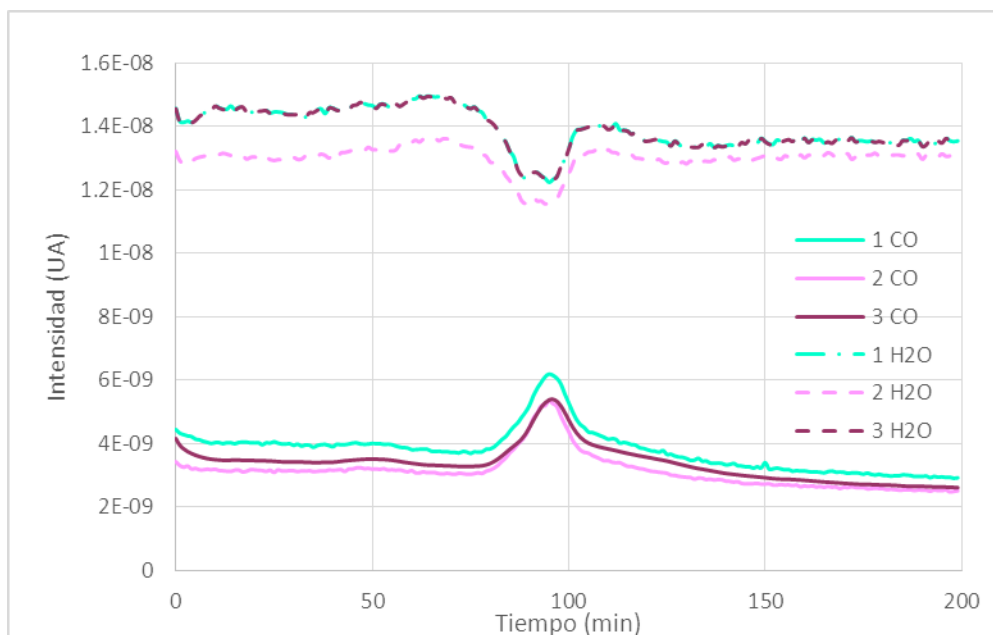


Figura 34. Envoltentes de los gases CO y H₂O para el estudio de repetibilidad

6.4.1. Reactividad en vapor de agua de materiales carbonosos pirolizados

La reactividad individual de los residuos carbonosos pirolizados y del Cs se ha evaluado en la reacción de gasificación con la finalidad de establecer comparaciones respecto a las mezclas de Cs ó Cp con residuos carbonosos, cuyos resultados serán discutidos más adelante.

Es importante recordar que los materiales carbonosos pirolizados (RBp, RCp y RDp) y el coque sintético (Cs) han pasado previamente por un proceso térmico que permitió la eliminación de compuestos volátiles, concentrando de manera efectiva los metales en los materiales carbonosos, tal y como fue descrito en la sección de caracterización.

Todos los experimentos de estudio de reactividad de materiales carbonosos, al igual que los realizados en el estudio de repetibilidad, se presentarán en dos secciones que incluyen la parte de termogravimetría y la de espectro de masas de los gases monitoreados.



En la Figura 35, se observan los termogramas obtenidos para los residuos carbonosos pirolizados y el Cs. Se puede apreciar que los residuos empleados tienen una mayor reactividad que el Cs, siendo el residuo de biomasa (RBp) el más reactivo, requiriendo un menor tiempo de reacción de 24 minutos y una temperatura menor respecto a los demás materiales. Al comparar las curvas TG, aquellas que presenten una mayor pendiente indican que el material carbonoso se consume de manera rápida dentro de la serie de muestras analizadas. La Figura 35 puede ser analizada en tres secciones, en la primera, la cual va desde el tiempo inicial hasta aproximadamente 70 minutos se puede observar que todos los materiales siguen el mismo patrón, a excepción de la biomasa la cual desde el tiempo inicial se consume de manera más rápida, posteriormente en la segunda sección comprendida entre 70 y 100 minutos se muestra que el residuo RDp se adelanta con respecto a las muestras RCp y Cs, finalmente por encima de los 100 minutos ocurre un cambio de pendiente (disminución) para el RDp y Cs siendo más lenta la reacción para el Cs, mientras que el residuo RCp mantiene su pendiente de manera que se consume primero respecto a las muestras RDp y Cs. Estos cambios de pendientes pueden estar asociados a procesos de desactivación de los metales activos para la reacción de gasificación presentes en los residuos pirolizados, más adelante se mostrará en la curva DTG con mayor detalle los cambios observados en las reacciones de la Figura 35.

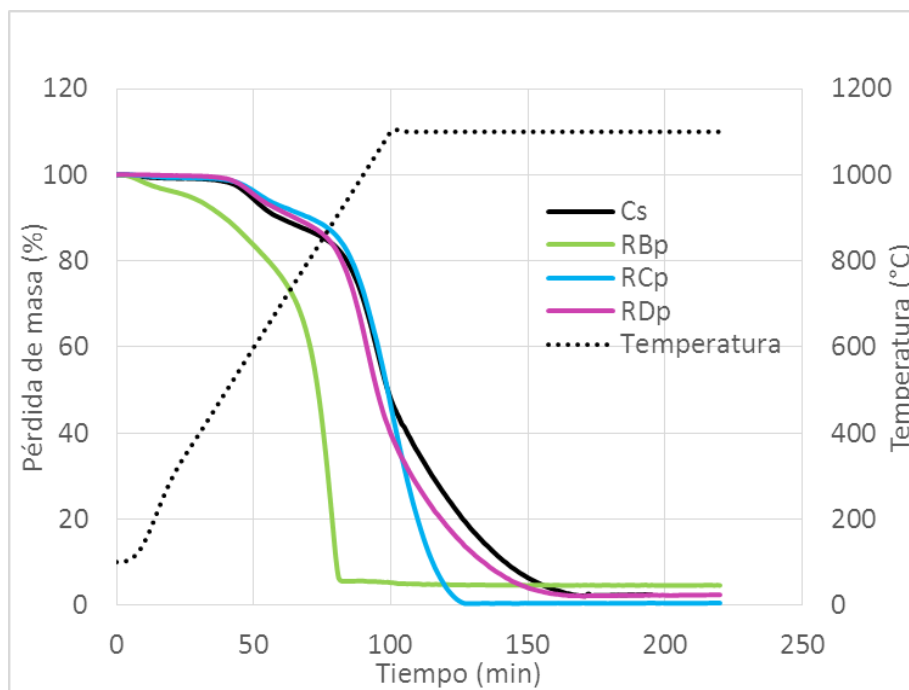


Figura 35. TG de la reacción de gasificación de manera individual de los residuos carbonosos pirolizados y coque sintético

Adicionalmente, uno de los parámetros obtenidos en las curvas TG es el porcentaje de masa residual, el cual indica la cantidad de sólido que queda al finalizar la reacción de gasificación, valor que se ve afectado por los metales presentes inicialmente en el sólido carbonoso. A continuación, en la Tabla 13 se muestra el porcentaje de masa residual para los materiales evaluados en la Figura 35.

Tabla 13. Porcentaje de masa residual de los materiales carbonosos y del coque sintético en la reacción de gasificación con vapor de agua

	Residuo B (RBp)	Residuo C (RCp)	Residuo D (RDp)	Coque Sintético (Cs)
Masa residual (%)	5,65	1,45	3,32	2,82



Como se observa en la Tabla 13, el residuo RCp es el sólido que tiene menor masa residual con 1,45 %, siendo el sólido con mayor consumo de material en la reacción. Sin embargo, otros aspectos deben ser considerados para el caso de los materiales carbonoso en estudio, pues claramente se observó en los resultados de caracterización por ICP la presencia de varios metales, donde algunos de ellos por acción de las altas temperaturas pueden sublimar (caso del MoO_3) lo que explica que no se encuentren al final de la reacción, resultando en una masa residual menor. Por otro lado, el residuo que tiene mayor masa residual es el proveniente de biomasa lo que es un resultado lógico ya que se espera que el sólido que tenga mayor concentración en metales (RBp) muestre mayor cantidad de masa residual al final de la reacción, concordando claramente los resultados de caracterización del residuo B (Figura 16).

Además de los parámetros ya mencionados, también se pueden obtener las curvas correspondientes a las derivadas de los termogramas de la Figura 35, donde se puede visualizar las mayores pérdidas de masa, así como la velocidad expresada en %/min y los tiempos de reacción. En la Figura 36 se muestran las curvas DTG de los residuos carbonosos pirolizados y del Cs de manera individual.

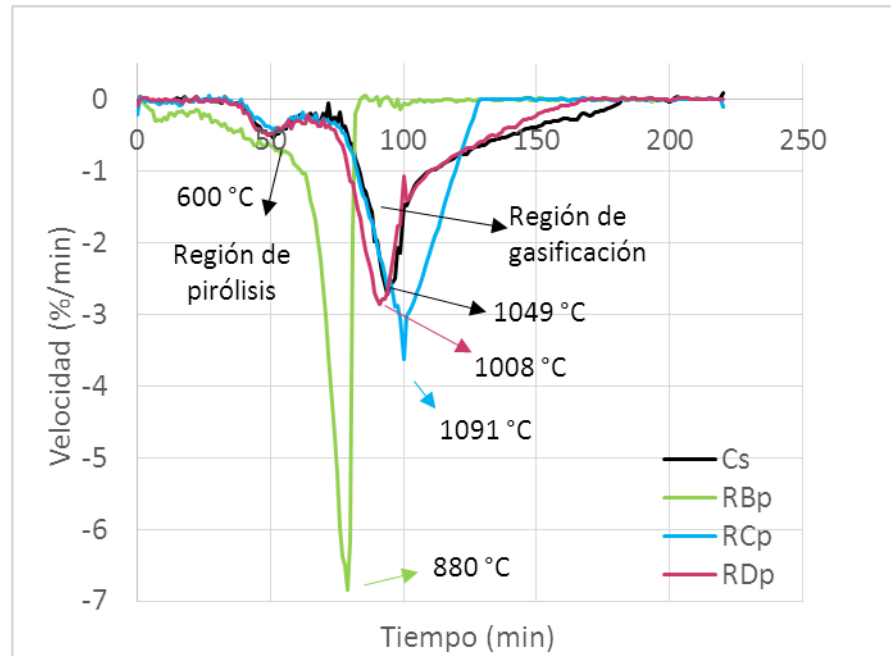


Figura 36. DTG de la reacción de gasificación de los residuos carbonosos pirolizados y coque sintético

En las curvas correspondientes a las DTG mostradas en la Figura 36, se puede observar la velocidad de pérdida de masa con respecto al tiempo, la cual es denotada como una velocidad de reacción, además se muestra la temperatura en el punto de máxima velocidad de pérdida de masa. Como se debe recordar, la reacción de gasificación involucra una serie de reacciones químicas y de manera simplificada el DTG mostrado en la Figura 36 puede ser analizado en dos partes, la primera corresponde a la etapa de pirólisis la cual tiene una máxima velocidad alrededor de 600 °C para RDp, RCp, Cs, mientras que RBp presenta un adelanto. La segunda etapa se debe propiamente a la reacción de gasificación de los materiales carbonosos, que de acuerdo a lo observado en la Figura 36, existen diferencias de un material a otro, pudiendo ser atribuible a los contenidos de metales presentes en cada uno de los residuos, lo cual fue previamente discutido. La curva DTG muestra de manera explícita que el material más rápido en reaccionar es el RBp con una curva aguda la cual alcanza una velocidad máxima de 7 %/min y una temperatura de gasificación 880 °C,



por lo que se afirma que entre los residuos carbonosos estudiados es el más reactivo. Este es un resultado esperado ya que el RBp es el que tiene mayor cantidad de metales y de acuerdo a los antecedentes de esta investigación son catalíticamente activos en la reacción de gasificación, como lo es el K (26800 mg/kg).

Tal y como fue mencionado previamente en la curva TG (Figura 35), en la Figura 36 se puede observar entre el inicio de reacción y los 70 minutos el mismo patrón de velocidad de reacción con una temperatura de pirólisis alrededor de 600 °C para los materiales estudiados, mientras que en la zona comprendida entre 70 y 100 minutos se pueden apreciar que RDp se adelanta con respecto a Cs y RCp, posteriormente, para las muestras Cs y RDp ocurre un cambio de pendiente (observado en la Figura 35) ocasionando una desaceleración del proceso, mientras que la muestra RCp reacciona por completo en un tiempo menor de 130 minutos, presentando una curva DTG más aguda (3,5 %/min) respecto a Cs y RDp a pesar que la temperatura de máxima velocidad fue de 1091 °C ligeramente mayor que las de Cs (1049 °C) y RDp (1008 °C).

El orden de reactividad de los materiales carbonosos estudiados en términos de temperatura es el siguiente: RBp 880°C proveniente de la biomasa, el siguiente residuo más reactivo es el proveniente del proceso de desasfaltación (RDp) con una temperatura de gasificación de 1008 °C, luego está el coque sintético con una temperatura de gasificación de 1049 °C y finalmente el residuo RCp el cual tiene como temperatura de gasificación 1091 °C. Sin embargo, en términos de mayor velocidad de pérdida de masa se observa que luego del residuo RBp se encuentra el residuo RCp, con 3,5 %/min mientras que el residuo RDp está alrededor de 3 %/min. Se puede concluir en este punto que, entre los tres residuos carbonosos estudiados y el Cs, el más reactivo en términos de menor tiempo en que ha reaccionado y menor temperatura de gasificación es el residuo B proveniente de biomasa rica en metales alcalinos y alcalinotérreos que son catalíticamente activos para la reacción de gasificación [39], [40].

A continuación, se mostrarán los resultados del cuadrupolo de masas obtenido del estudio de reactividad de los residuos carbonosos pirolizados y el coque sintético. Los gases monitoreados fueron H_2 , CO , CO_2 , H_2O y CH_4 , así como los niveles de O_2 . En la Figura 37 se observa el espectro de masa correspondiente a la producción de H_2 , donde se ha encontrado la misma tendencia que en los resultados correspondientes a los TG y DTG ya que nuevamente el residuo carbonoso más reactivo es el proveniente de la biomasa (RBp) teniendo un máximo de producción de H_2 a una temperatura de $880^\circ C$ a los 78 minutos, luego está el residuo RDp el cual tiene una temperatura máxima de producción de hidrógeno de $1040^\circ C$ a los 94 minutos, posteriormente se encuentra el coque sintético con una temperatura de $1060^\circ C$ y 96 minutos y finalmente está el RCp con una temperatura de $1100^\circ C$ y 103 minutos de reacción.

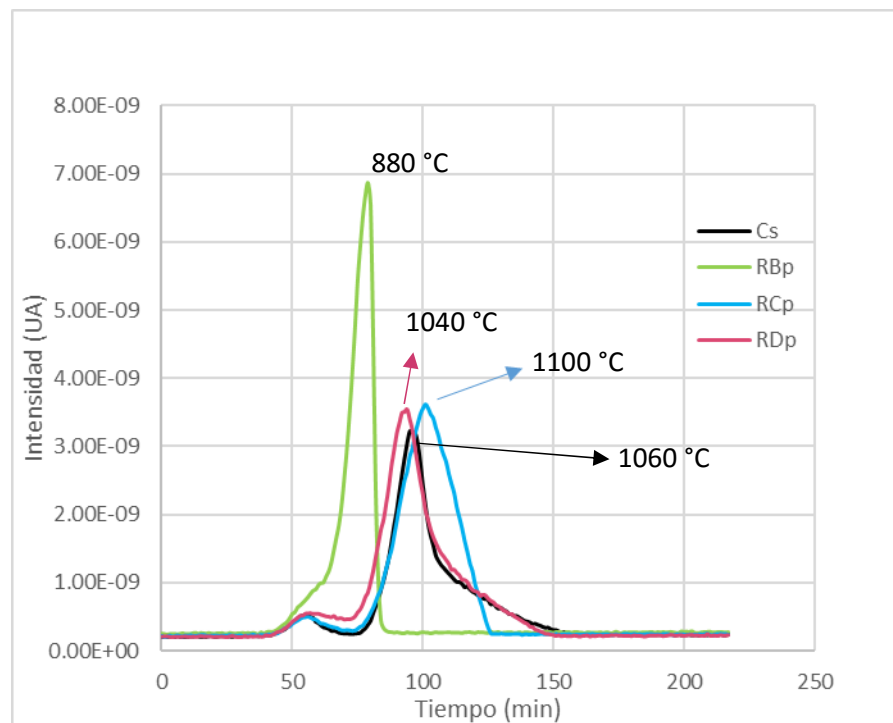


Figura 37. Espectro de masas de H_2 (2 UMA) en la gasificación de los residuos carbonosos pirolizados y el coque sintético

Adicionalmente, en la Figura 38 se muestran los espectros de masas correspondientes a la generación de CO (líneas continuas) y al consumo de H₂O (líneas punteadas), donde se puede observar que de manera simultánea ocurre el consumo de agua con la producción de monóxido de carbono lo que también sucede con el hidrógeno. Este comportamiento indica que en estas zonas de consumo de agua se está llevando a cabo efectivamente la reacción de gasificación donde se consume el material carbonoso para producir principalmente gas de síntesis (H₂ y CO), Ecuación 7 de la presente investigación.

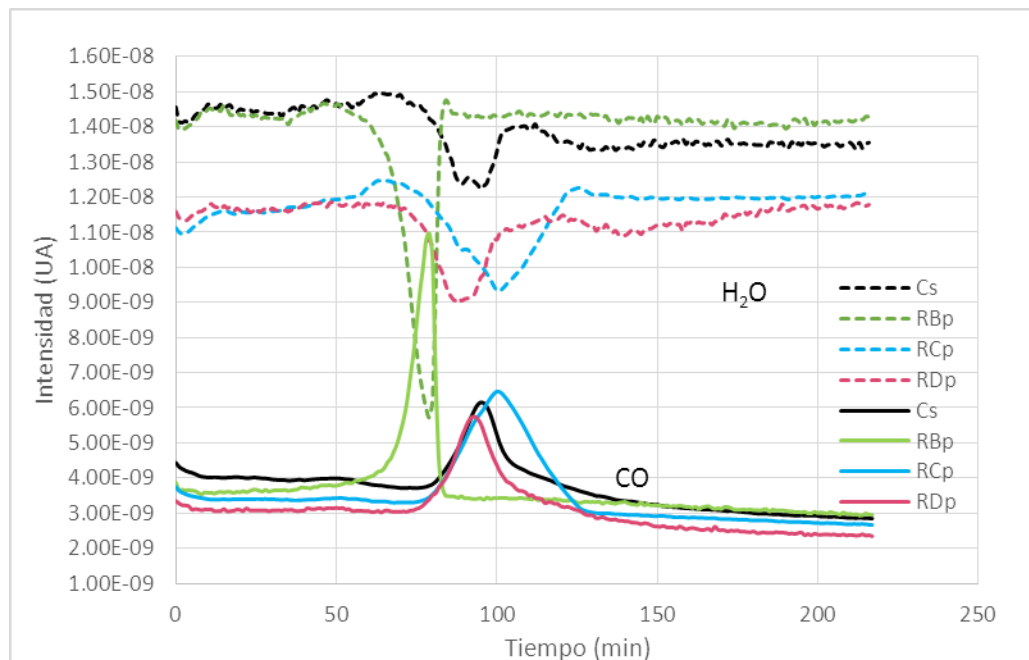


Figura 38. Espectro de masas de producción de CO (28 UMA) y de consumo H₂O (18 UMA) para la gasificación de residuos carbonosos y coque sintético.

De acuerdo a lo observado en la Figura 38, se tiene que las zonas donde existe el consumo de agua para producir el gas de síntesis serán llamadas las zonas de gasificación. Uno de los parámetros considerados en el estudio de la reactividad de los sólidos carbonosos mediante el análisis termogravimétrico, es el tiempo de gasificación,

que se define para la presente investigación, como el tiempo transcurrido desde que inicia hasta que finaliza la producción de CO, el cual previamente se ha mencionado como uno de los principales productos de la reacción de gasificación (Ecuación 7). Es por ello, que en la Figura 39 se muestran los tiempos de reacción correspondientes a cada uno de los residuos carbonosos de manera individual.

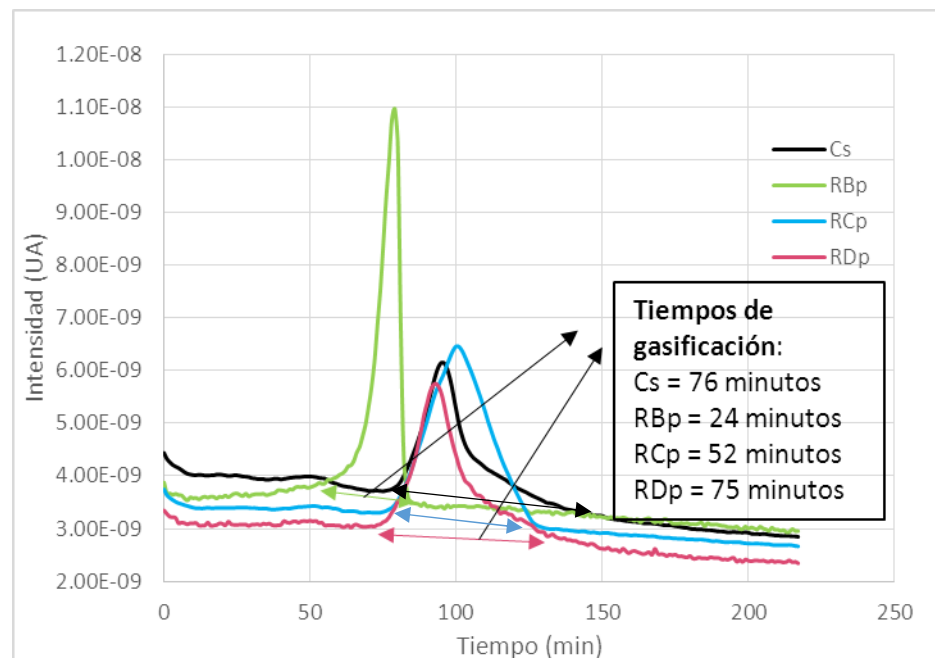


Figura 39. Determinación de tiempo de gasificación de los residuos carbonosos de manera individual (espectro de masas de CO)

Como se observa en la Figura 39, el RBp es el sólido que tiene un menor tiempo de gasificación con 24 min, luego está RCp el cual tiene un tiempo de reacción de 52 min, posteriormente está el RDp el cual tiene un tiempo de reacción de 75 minutos y finalmente está el coque sintético (Cs) que culmina la reacción de gasificación a los 76 minutos.

Aparte de la reacción de gasificación (Ecuación 7), están ocurriendo simultáneamente reacciones colaterales como la metanación (Ecuación 11) y combustión (Ecuación 4)

debido que se observa la generación de metano y de dióxido de carbono en la zona de gasificación. A manera de ejemplo, para evaluar cualitativamente la producción de estos gases se muestra la Figura 40, donde se encuentran los gráficos correspondientes a la generación de CH_4 y de CO_2 para el Cs y el RBp. Es importante mencionar que no fueron colocados los espectros correspondientes a RCp RDp debido que estos residuos tienen la generación de metano y dióxido de carbono en las mismas zonas que el Cs.

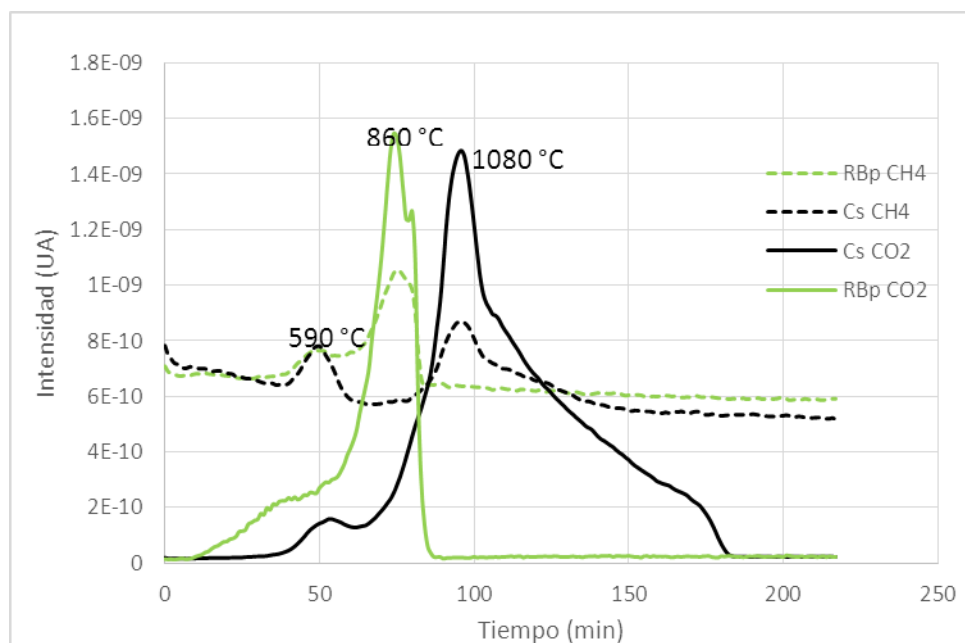


Figura 40. Espectros de masas de CO_2 (44 UMA) y CH_4 (16 UMA) para el RBp y el coque sintético

En la Figura 40, se representan los espectros de masa del metano (líneas punteadas) donde se observa que tanto para el Cs como para RBp ocurren dos etapas de generación, una inicial que se lleva a cabo alrededor de 590 °C correspondiente a la pirólisis (Ecuación 2) donde se desprenden metano, y es la etapa que precede a la etapa de gasificación del char o el residuo que queda tras la pirólisis. Luego se desarrolla una segunda etapa, la cual es diferente para el RBp (860 °C) y los residuos



provenientes del petróleo (RCp, RDp y Cs ~ 1080 °C), que corresponde con la zona de gasificación por lo que se afirma que los gases generados son producto de las reacciones colaterales que suceden en la etapa de gasificación, aplicando lo mismo para el CO₂.

Luego de evaluar los espectros de masa, resulta importante observar los valores de áreas encontrados en esta etapa de reactividad, presentándose en la Tabla 14. Como se ha mencionado anteriormente, es posible comparar cualitativamente las áreas entre los mismos gases.

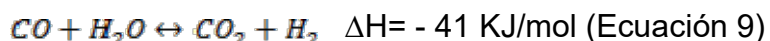
Tabla 14. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de residuos carbonosos pirolizados y coque sintético

Muestra	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
Cs	6,16	5,26	4,85	4,85	1,17
RBp	7,72	6,93	11,8	3,11	1,11
RCp	8,53	8,15	8,29	4,40	1,04
RDp	9,03	6,20	5,76	5,69	1,45

En la Tabla 14, se muestra el área bajo la curva que indica de manera semi cuantitativa la cantidad aproximada en unidades arbitrarias, de gases que se forman (CO, H₂ y CO₂) o que se consumen (H₂O) durante la reacción de gasificación. De la Tabla 14 se puede observar que en términos de consumo de agua se tiene el mismo orden de reactividad previamente señalado, los más reactivos muestran mayor consumo de agua, resultando el siguiente orden decreciente RBp>RCp>RDp ≅ Cs. Por otra parte, Cs y RBp presentan relaciones de áreas H₂/CO parecidas, mientras que RDp muestra producción de H₂ mayor respecto al CO por lo que su relación es la mayor del grupo de muestras estudiadas, lo que indica que este último puede contener algún compuesto catalítico que ocasione este aumento. Además, se ha encontrado en la literatura que este aumento en la relación H₂/CO puede estar relacionado con la reacción de



desplazamiento de agua ya que existen diversos metales que actúan como catalizadores, produciendo una mayor cantidad de hidrógeno [16].



La evaluación de la reactividad de manera individual de los residuos carbonosos pirolizados permitió decir que éstos son más reactivos respecto al Cs, siendo una conclusión positiva para la presente investigación ya que se espera que la mezcla de los residuos pirolizados con el Cs, mejoren la reactividad de este último. En este sentido, se muestra a continuación los resultados obtenidos en la evaluación de la reactividad de las mezclas de Cs con los residuos carbonosos en las proporciones de 50-50 y 80-20 p/p.

6.4.2. Reactividad en reacción de gasificación de mezclas de coque con residuos carbonosos

La preparación de las mezclas de coque con residuos carbonosos, se realizó de manera mecánica mezclando, de acuerdo a las proporciones deseadas, en un mortero de ágata y homogenizando para obtener una cantidad final de 100 mg de muestra aproximadamente (sección 6.2). Posteriormente, para las pruebas de reactividad en el sistema termogravimétrico se tomaron porciones de 10 mg de las mezclas preparadas. Los resultados obtenidos de la reactividad de las mezclas se mostrarán de acuerdo al tipo de coque utilizado en la mezcla, comenzando con el Cs para proseguir con el Cp y finalizar con el residuo de vacío. De este modo, se muestran a continuación los resultados obtenidos de la reactividad en gasificación de las mezclas de Cs con cada uno de los residuos carbonosos pirolizados.

Mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados

Inicialmente se mostrarán los resultados obtenidos para las mezclas de Cs con cada residuo carbonoso pirolizado en proporción de 50-50 p/p y luego se mostrarán los resultados obtenidos en la proporción de 80-20 p/p.

- Mezclas en proporción 50-50 en peso

En la Figura 41 se pueden observar las curvas DTG donde se aprecia la reactividad en atmósfera de vapor de agua de las mezclas Cs+RBp, Cs+RCp y Cs+RDp en proporción 50-50 p/p. Es importante destacar que se presentan las curvas correspondientes a las DTG ya que se visualiza con mayor facilidad la reactividad de las mezclas en la reacción de gasificación, sin embargo, en el Apéndice C de la presente investigación se muestran con más detalle los respectivos termogramas (TG) y espectros de masas obtenidos para las mezclas en proporción 50-50 p/p (no presentados en esta sección).

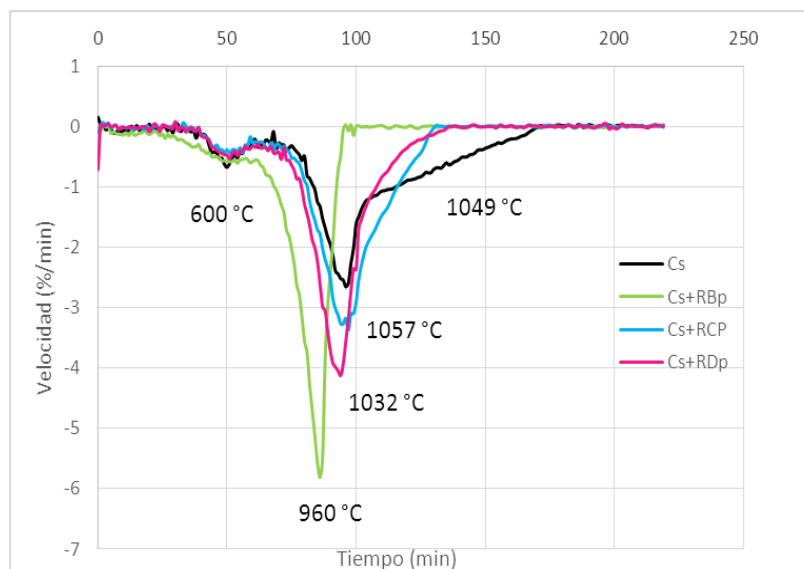


Figura 41. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque sintético-residuos carbonosos pirolizados en proporción 50-50 en peso



Las curvas DTG mostradas en la Figura 41 se asemejan a las reactividades de los residuos carbonosos evaluados individualmente (ver Figura 36), en pocas palabras, las DTG de las mezclas presentan el mismo patrón de reactividad que el mostrado por los residuos evaluados individualmente, estos últimos influenciando en mayor medida la reactividad en las mezclas respecto al Cs.

Al igual que la gasificación efectuada en los residuos de la Figura 36, en la Figura 41 se muestran dos etapas de reacción para las mezclas Cs+RBp, Cs+RCp, Cs+RDp y Cs, la primera en 600°C y 50 minutos de reacción debido a la pirólisis (Ecuación 2). Posteriormente, para cada mezcla se observan diferentes comportamientos de reactividad en la etapa de gasificación, donde para todas las mezclas en proporción 50-50 p/p evaluadas, la reactividad del Cs se ve aumentada, ya sea disminuyendo su temperatura de máxima velocidad de gasificación ó su tiempo de reacción, denotándose un claro efecto sinérgico del cual se hablará más adelante.

En la Tabla 15, se presentan resumidos varios parámetros obtenidos de la reactividad de las mezclas de Cs con los residuos pirolizados en la relación 50-50 p/p, comenzando con la temperatura de máxima velocidad de gasificación obtenida de las curvas DTG (Figura 41), además de los valores de masa residual obtenidos de las curvas TG y finalmente el tiempo de gasificación, que como ya fue mencionado previamente se obtiene del gráfico correspondiente a la generación del gas CO.

Tabla 15. Resumen de los resultados de la reactividad de Cs y sus mezclas con residuos pirolizados en relación 50-50 en peso

Muestra	Temperatura gasificación (°C)	Tiempo de gasificación (min)	Masa residual (%)
Cs	1049	76	2,82
Cs + RBp	960	32	3,31
Cs + RCp	1057	54	2,24
Cs + RDp	1032	56	1,12



En la Tabla 15 se puede apreciar que la mezcla de Cs+RBp es la que tiene menor temperatura de gasificación con 960 °C, disminuyendo la temperatura en 90°C respecto al Cs (1049 °C Cs), lo que representa un 8 %. También se observa que el tiempo de gasificación para esta mezcla mejora en comparación al Cs, pasando de ser 76 minutos de reacción a 32 minutos, siendo una mejora de 44 minutos, es decir, un 54 %. Adicionalmente, al observar la Figura 41 se encuentra que la velocidad de pérdida de masa de Cs+RBp es de 6 %/min, siendo la más rápida con respecto a las demás mezclas, lo que confirma que la reacción culmina más rápido, resultando una mejora importante en la reactividad del Cs al estar mezclado con los residuos pirolizados. Además, en la Figura 41 nuevamente se observa que la mezcla de Cs+RDp disminuye la temperatura de gasificación en 17°C respecto al Cs, culminando la reacción en un tiempo de 56 minutos, lo que significa 20 minutos antes que el Cs. Finalmente se encuentra la mezcla Cs+RCp, aunque esta mezcla no disminuye la temperatura de gasificación respecto a Cs, sí lo hace respecto a la temperatura de gasificación del RCp individual, la cual pasa de 1091 °C (Figura 36) a 1057°C en Cs+RCp (Figura 41), lo que también denota un efecto sinérgico. Además, en esta última mezcla mencionada se favorece la reactividad del Cs debido a que disminuye el tiempo de gasificación del Cs de 76 minutos a 54 minutos en la mezcla Cs+RCp, representando casi un 30 % de mejora en términos de tiempo. Adicionalmente, en la Tabla 15 se observa que para todas las mezclas el porcentaje de masa residual disminuye respecto a los residuos pirolizados evaluados de manera individual (Tabla 13) esto puede ser explicado por el hecho de que los metales en las mezclas, están en un porcentaje inferior al de los residuos de manera individual.

Continuando con los resultados correspondientes a la evaluación de la reactividad de las primeras mezclas preparadas, en la Figura 42 se muestran los espectros de masas de la generación de H₂ (uno de los principales productos de la reacción de gasificación).

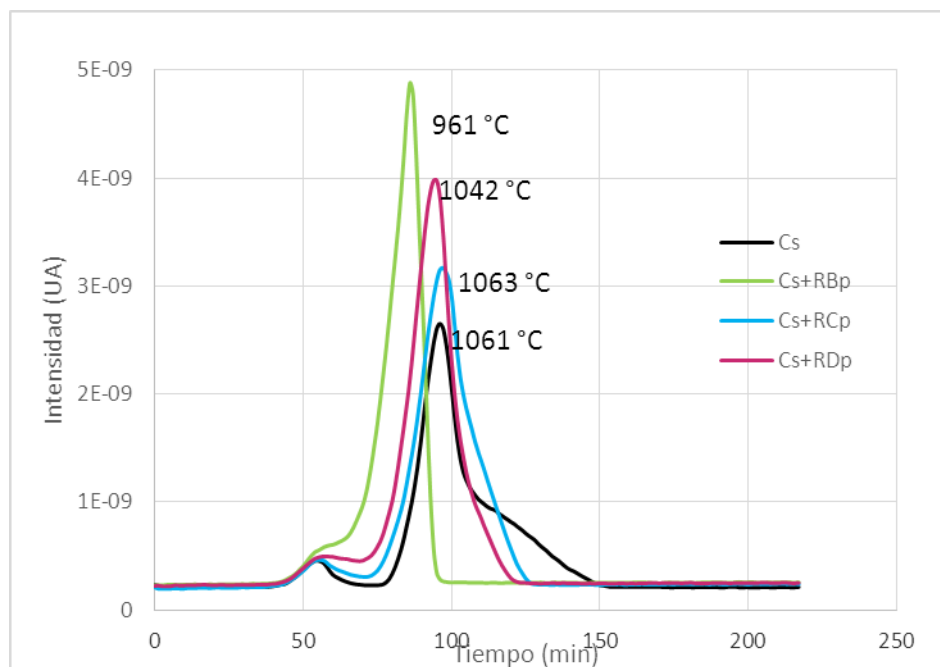


Figura 42. Espectro de masas de H₂ en la gasificación de las mezclas de coque sintético con residuos pirolizados en proporción 50-50 en peso

Como complemento del estudio, en la Figura 42 se observa la generación de H₂ en la reacción de gasificación de las mezclas antes mencionadas. Basado en el criterio del tamaño de las envolventes y la intensidad de las señales se observa que la mezcla que produce mayor cantidad de hidrógeno es Cs+RBp.

También se muestran las temperaturas de la máxima intensidad de generación de hidrógeno y se observan que se encuentran cercanas a las temperaturas de gasificación encontradas en los DTG (Figura 41) lo que corrobora que efectivamente la gasificación de las mezclas fue llevada a cabo y confirmando nuevamente que la mayor pérdida de masa encontrada corresponde con la generación de H₂ y CO (Apéndice C). En estas reacciones también se produce CO y de manera similar se llevan a cabo las reacciones de metanación y combustión. Los valores obtenidos de las áreas bajo las curvas de las envolventes de los gases se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Áreas de las envolturas de los gases monitoreados en la gasificación de mezclas 50-50 en peso de coque sintético y residuos carbonosos pirolizados

Muestra	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
Cs	6,16	5,26	4,85	4,85	1,17
Cs+RBp	6,69	5,74	8,77	3,04	1,17
Cs+RCp	6,40	6,13	6,80	3,61	1,04
Cs+RDp	6,56	5,59	5,75	3,91	1,17

Los valores observados en la Tabla 16 indican que, del grupo de mezclas estudiadas, Cs+RBp es la que produce mayor cantidad de hidrógeno, mayor consumo de agua y menor producción de dióxido de carbono lo que significa que al gasificar la mezcla se produce un gas de síntesis con menor cantidad de compuestos colaterales, mejorando la reactividad del Cs en términos de temperatura y tiempo de gasificación respecto a las mezclas Cs+RCp y Cs+RDp. En general, se puede concluir que todas las mezclas evaluadas aumentan la reactividad del Cs.

La Tabla 16 reporta valores de la relación H₂/CO para las mezclas Cs y residuo pirolizados, diferentes a las observadas en los residuos gasificados de manera individual (Tabla 14). Para el caso de la mezcla Cs+RBp la relación aumenta, pasando de 1,11 para el RBp a 1,17 en la mezcla Cs+RBp, mientras que para Cs+RCp se mantiene constante en 1,17 respecto al RCp, por último, para Cs+RDp la relación H₂/CO disminuye de 1,45 en el RDp a 1,17 en la mezcla lo que indica que la producción de hidrógeno ha disminuido y puede inferirse que se inhibe la reacción de desplazamiento de agua (ecuación 9), que ha sido observada para el RDp de manera individual.

Para finalizar esta etapa, se afirma que los resultados encontrados en la evaluación de la reactividad de las mezclas en proporción 50-50 p/p Cs a residuos pirolizados, resultan interesantes para la presente investigación ya que se puede afirmar que existen mejorías en la reactividad del Cs, siendo la mezcla de Cs+RBp la que contiene

mayor cantidad de metales catalíticamente activos para la gasificación (potasio) y la que mejora en mayor medida la reactividad del coque.

Una vez demostrada la mejoría importante en la reacción de gasificación del Cs mezclado con residuos pirolizados en una relación 50-50 en p/p, se prosiguió con la preparación de mezclas en proporciones 80-20 p/p, con la intención de emplear la máxima cantidad de coque aprovechando las mejorías aportadas por los metales presentes en los residuos carbonosos estudiados.

- Mezclas en proporción 80-20 en peso

Las curvas correspondientes a los DTG obtenidos en la evaluación de la reactividad de las mezclas en proporción 80-20 p/p se muestran en la Figura 43, donde se observa que nuevamente la mezcla de Cs+RBp es la de mayor reactividad. Cabe destacar que en el Anexo A se encuentran los TG y espectros de masas que no se muestran en esta sección.

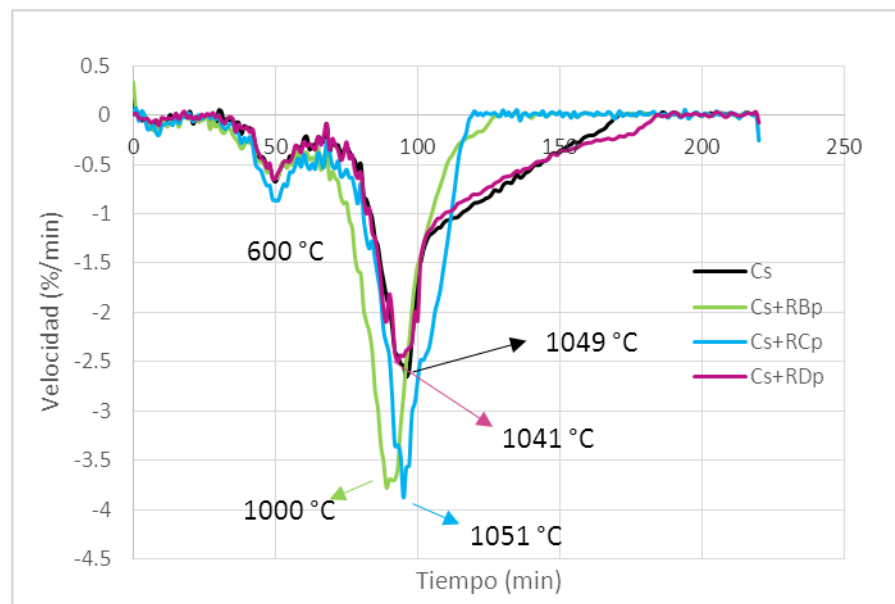


Figura 43. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque sintético-residuos carbonosos pirolizados en proporción 80-20 en peso



Se observa que las curvas de las mezclas mostradas en la Figura 43 son más parecidas a la forma de la curva del Cs (curva negra) encontrándose un incremento de las temperaturas de máxima velocidad de gasificación a excepción de Cs+RCp cuyo valor pasa de 1091 °C en el RCp a 1057 °C en Cs+RCp (50-50p/p) y 1051 °C para la mezcla 80-20 p/p. Por otra parte, para el caso de Cs+RBp 80-20 p/p se observa claramente la definición de las dos etapas, pirólisis y gasificación, no observado para la mezcla a una relación de 50-50 p/p (Figura 41) ni para el RBp (Figura 36), lo que revela que para la proporción de 80-20 p/p se pierde un porcentaje del efecto sinérgico observado en la proporción 50-50 p/p. En las curvas DTG de la Figura 43, se puede observar que las velocidades disminuyen para la proporción 80-20 p/p (excepto en la mezcla Cs+RCp) en comparación tanto con las mezclas en proporción 50-50 p/p como con los residuos individuales lo que revela que la reacción de gasificación es más lenta para las mezclas 80-20 p/p. Sin embargo, con respecto a la velocidad de pérdida de masa del Cs (2,7 %/min) se observan mejorías debido que la mezcla Cs+RBp tiene una velocidad de 3,8% y la mezcla Cs+RCp de 4%/min, lo que significa 1,1 %/min y 1,3%/min mayor que el Cs, respectivamente. Los resultados resumidos de esta sección en términos de temperatura, tiempo de gasificación y masa residual se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Resumen de los resultados de la reactividad de Cs y sus mezclas con residuos pirolizados en proporción 80-20 en peso

Muestra	Temperatura gasificación (°C)	Tiempo de gasificación (min)	Masa residual (%)
Cs	1049	76	2,82
Cs+RBp	1000	57	2,76
Cs+RCp	1051	48	0,77
Cs+RDp	1042	76	2,00

Utilizando los resultados mostrados en la Figura 43 y en la Tabla 17, se afirma que la reactividad de las mezclas en proporción 80-20 p/p es menor que la encontrada en la



proporción 50-50 p/p, sin embargo, la reactividad de las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporción 80-20 p/p sigue siendo mayor respecto al Cs. De manera general, se observa que las temperaturas de gasificación aumentan para todos los casos, así como los tiempos de reacción, con excepción al caso de la mezcla Cs+RCp, el cual fue de 54 minutos en la mezcla 50-50 p/p y 48 minutos en 80-20 p/p. Se observa también que para el caso de la mezcla Cs+RBp sigue presente el efecto sinérgico en términos de temperatura y tiempos de gasificación, hecho previamente observado para la mezcla 50-50 p/p, mejorando la temperatura de gasificación de la mezcla Cs+RBp en 50 °C aproximadamente respecto al Cs, además de disminuir su tiempo de gasificación en 19 minutos y su masa residual hasta 2,76 % lo que significa que se han encontrado mejorías en la mezcla 80-20 p/p las cuales no se observaban en el Cs, confirmando nuevamente que la mezcla de Cs+RBp en ambas proporciones estudiadas aumenta la reactividad del coque en mayor medida respecto a las mezclas con los otros residuos carbonosos evaluados.

Para la mezcla de Cs+RCp 80-20 p/p hay una mejora de la reactividad en términos del tiempo de gasificación ya que disminuye incluso más que en la mezcla de 50-50 p/p, completando la reacción en 48 minutos, y presentando a la vez un aumento de la velocidad de pérdida de masa hasta 4 %/min, lo que significa 1%/min más que en la mezcla 50-50 p/p. Por otro lado, en la mezcla Cs+RCp 80-20 p/p se observa que la temperatura de gasificación disminuye en comparación a la del RCp (1091 °C), lo que indica que el RCp reacciona mejor al estar mezclado con el Cs en comparación a su reactividad individual, confirmando de esta manera el efecto sinérgico.

Para la mezcla Cs+RDp se pierde totalmente la sinergia ya que el tiempo y la temperatura de gasificación aumentan hasta igualar los valores del Cs y la velocidad de pérdida de masa disminuye desde 4%/min para la proporción 50-50 p/p a 2,5 %/min para la proporción de 80-20 p/p, reduciendo la reactividad de la mezcla Cs+RDp.

A continuación, en la Tabla 18 se presentan los valores obtenidos de las áreas bajo la curva de los espectros de masas de los gases monitoreados en la gasificación de las mezclas de proporción 80-20 p/p, donde se podrá encontrar que en este caso las



mezclas Cs+RBp y Cs+RCp tienen resultados muy similares, observándose mejoras en la producción de gas de síntesis con respecto al Cs individual. Los valores mostrados en Tabla 18 revelan lo que ha sido mencionado acerca de la mezcla de Cs+RDp, la cual no tiene efecto positivo en la reactividad del coque, sino que incluso disminuyen los valores de producción de H₂ y CO, además de aumentar la producción de CO₂. Adicionalmente, se ha encontrado en la Tabla 18 que la relación H₂/CO es menor para las mezclas en proporción 80-20 p/p en comparación a la proporción 50-50 p/p e incluso comparando con el Cs. Este resultado encontrado puede deberse a que la mayor cantidad de coque presente en las mezclas con los residuos carbonosos pirolizados 80-20 p/p ocasione que se inhiba la reacción de desplazamiento de agua (Ecuación 9), la cual da lugar a la formación de hidrógeno además del producido en la reacción de gasificación (Ecuación 7). Como se ha sugerido con respecto a los residuos de manera individual, en los cuales posiblemente se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de agua, se puede concluir que la alta proporción de Cs en las mezclas 80-20 p/p pudiese estar inhibiendo la formación de H₂ a partir de dicha reacción.

Tabla 18. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de mezclas 80-20 en peso de coque sintético y residuos carbonosos pirolizados.

Muestra	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
Cs	6,16	5,26	4,85	4,85	1,17
Cs+RBp	5,25	5,21	4,89	3,82	1,01
Cs+RCp	5,03	8,05	4,95	4,61	0,62
Cs+RDp	5,29	4,79	4,00	5,73	0,90

Finalmente, se concluye de la evaluación de la reactividad del Cs y sus mezclas con los residuos carbonosos pirolizados que la reactividad del Cs, producido a partir de la pirólisis del residuo de vacío, aumenta al ser mezclado con los residuos RBp, RCp y RDp, siendo el orden de reactividad de las mezclas estudiadas el siguiente: Cs+RBp



$(50-50 \text{ p/p}) > \text{Cs+RBp} (80-20\text{p/p}) > \text{Cs+RDp} (50-50 \text{ p/p}) > \text{Cs+RCp} (80-20\text{p/p}) > \text{Cs+RCp} (50-50\text{p/p}) > \text{Cs+RDp} (80-20 \text{ p/p}) \approx \text{Cs}$.

A continuación, se mostrarán los resultados correspondientes a la evaluación de la reactividad de coque de petróleo proveniente del Complejo Mejorador José Antonio Anzoátegui. El estudio se realiza con el coque de planta (Cp) con la finalidad de comparar su reactividad respecto al Cs previamente evaluado, y definir si las mezclas de Cp con residuos carbonosos pirolizados presentan reactividades semejantes a las mezclas de Cs.

Mezclas con coque de planta

El Cp ha sido caracterizado por la técnica de ICP con la finalidad de conocer los elementos que posee y su concentración, además de compararlo con el Cs. Se ha encontrado que ambos coques tienen elementos similares con alto contenido de C, alrededor de 5% de S y los metales en mayor proporción son V y Ni, por lo que se espera que, debido a su composición química, tengan una reactividad similar frente a la gasificación con vapor de agua.

Se inicia esta parte del estudio con la presentación de los resultados de las mezclas de Cp con los residuos pirolizados en proporción de 50-50 p/p y posteriormente se presentarán los resultados correspondientes a las mezclas en proporción 80-20 p/p.

- Mezclas en proporción 50-50 en peso de coque de planta con residuos carbonosos pirolizados

En la Figura 44 se muestran las curvas DTG de las mezclas evaluadas, comparándolas con el Cs (curva negra punteada) y el Cp (curva negra continua), donde se observa que tienen mucha similitud en las DTG, con la diferencia de que el Cp muestra la máxima

velocidad de pérdida de masa en la gasificación a una temperatura de 1078 °C, lo que significa 29 °C más que el Cs.

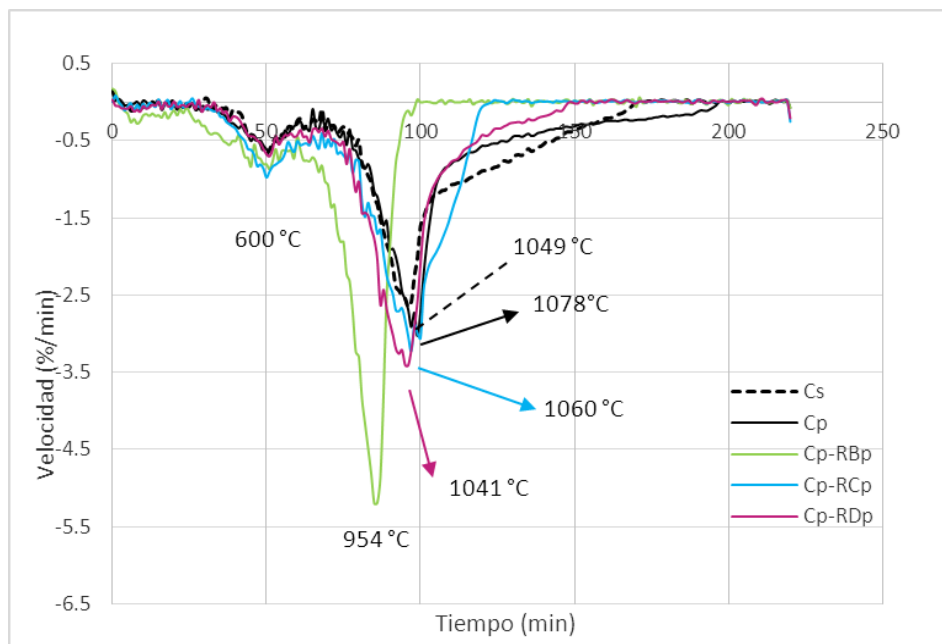


Figura 44. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque de planta-residuos carbonosos pirolizados en proporción 50-50 en peso

La Figura 44 muestra cambios en las temperaturas y tiempos de gasificación para las mezclas realizadas con Cp y los residuos pirolizados respecto a las mezclas en la misma proporción hechas con Cs, para analizar mejor estos cambios en la Tabla 19 se muestra un resumen de los valores encontrados.

Tabla 19. Resumen de los resultados de la reactividad de Cp y sus mezclas con residuos pirolizados en proporción 50-50 en peso

Muestra	Temperatura gasificación (°C)	Tiempo de gasificación (min)	Masa residual (%)
Cp	1078	106	2,31
Cp+RBp	954	35	3,56
Cp+RCp	1060	47	1,82
Cp+RDp	1041	65	3,46



En la Tabla 19 se puede observar que los valores reportados para las mezclas Cp con residuos carbonosos son similares a sus mezclas homologas realizadas con Cs, en cuanto a temperatura, tiempo de gasificación y masa residual. Encontrándose nuevamente que las mezclas hechas con RBp bien sea con Cs o Cp presentan la mejor reactividad, por ejemplo, en cuanto a la temperatura la mezcla, Cs+RBp presenta 960 °C mientras que Cp+RBp 954 °C lo que representa una diferencia de 6 °C entre ellas, de igual modo para el tiempo de gasificación se tiene que Cs+RBp requiere 32 minutos y Cp+RBp 35 minutos. Sin embargo, para el caso de la mezcla Cp+RBp se obtienen aumentos más significativos de la reactividad donde el valor de temperatura de máxima velocidad de gasificación es de 954 °C, siendo 124 °C menor respecto al Cp y representando un adelanto de 12 % en temperatura. Por otro lado, se observa que el tiempo de gasificación ha disminuido hasta 35 minutos para la mezcla Cp+RBp siendo 71 minutos menos que el tiempo de gasificación del Cp representando un 67 % de adelanto en el tiempo.

Por otra parte, Cp+RDp, es la segunda en orden de reactividad, con una temperatura de máxima velocidad de gasificación de 1041 °C disminuyendo en 37 °C con respecto al Cp, lo que significa un 3 % de adelanto en temperatura. Adicionalmente, se observa que el tiempo de gasificación mejora en 29 minutos (27 % de mejora) respecto al Cp.

Por último, siguiendo el orden de reactividad según la temperatura de gasificación, está la mezcla de Cp+RCp, observándose una disminución del tiempo de gasificación en 59 minutos respecto al Cp (56 % de mejora). Encontrándose, una temperatura de gasificación 21 °C menor que la observada para Cp (2 % de mejora), mientras que para el caso de la mezcla de Cs+RCp sólo se obtuvo mejoría en la disminución del tiempo de gasificación. En la Tabla 20 se presenta de manera comparativa los resultados obtenidos para las mezclas 50-50 p/p tanto de Cs con residuos como Cp y los residuos.

Tabla 20. Resumen de resultados obtenidos en las mezclas en proporción 50-50 en peso empleando coque sintético ó coque de planta con residuos pirolizados

	Cs	Cp	Mezclas en proporción 50-50 p/p					
			RBp		RCp		RDp	
			Cs+RBp	Cp+RBp	Cs+RCp	Cp+RCp	Cs+RDp	Cp+RDp
Temperatura de gasificación (°C)	1049	1078	960	954	1057	1060	1032	1041
Tiempo de gasificación (min)	76	106	32	35	54	47	56	65
Velocidad (%/min)	2,7	2,8	6	5,3	3,5	3,2	4	3,5

Luego de evaluar los resultados mostrados en la Tabla 20 se concluye que, entre los coques estudiados, el Cs es el que tiene una reactividad individual mejor que el Cp, con una temperatura de gasificación de 1049 °C y un tiempo de gasificación de 76 minutos, menor que los observados para el Cp (1078 °C y 106 minutos). Posteriormente, al evaluar los resultados obtenidos para las mezclas entre los residuos pirolizados y Cp ó Cs, se encuentra que los residuos carbonosos mejoran en mayor grado, en cuanto a temperatura, la reactividad de las mezclas realizadas con el Cp, respecto al efecto observado en las mezclas con Cs, por ejemplo para el caso del RBp la mezcla efectuada con Cp hace que la temperatura de gasificación pase de 1078 °C para el Cp a 954 °C para Cp+RBp, representando una mejora de 12 %, mientras que en el caso de Cs+RBp se obtiene un adelanto de temperatura en 8 %. Por otro lado, se observa que las velocidades en el punto de mayor pérdida de masa, para las mezclas realizadas con Cs y los residuos pirolizados, son mayores en comparación con las mezclas realizadas con Cp, lo que indica que el grupo de mezclas con Cs son las que reaccionan más rápido en la gasificación (Tabla 20).

Posteriormente, resulta importante evaluar el área de las envoltentes obtenidas para los gases monitoreados ya que estos valores darán indicios de su semicuantificación en



la reacción de gasificación. Para esto, se muestran en la Tabla 21 los resultados obtenidos luego de normalizar las áreas en función de la masa de cada muestra analizada.

Tabla 21. Áreas de los gases evaluados en la gasificación de las mezclas en proporción 50-50 en peso de coque de planta y residuos carbonosos pirolizados

Muestra	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
Cp	5,68	6,13	6,57	5,13	0,92
Cp + RBp	5,29	6,67	8,80	3,36	0,79
Cp + RCp	4,23	8,23	4,73	5,80	0,51
Cp + RDp	5,43	6,92	5,37	4,74	0,78

Las áreas mostradas en la Tabla 21 pueden ser comparadas con la Tabla 16 (mezclas Cs con residuos) con el objetivo de evaluar los cambios en los gases generados en mezclas de Cs ó Cp. En primer lugar, se observa que Cp+RBp es la que genera mayor cantidad de gas de síntesis, mayor consumo de agua y menor cantidad de monóxido de carbono; resultado que fue observado también en la mezcla de Cs+RBp. Por otra parte, la mezcla Cs+RCp es la que produce mayor cantidad de monóxido de carbono, pero con una menor generación de hidrógeno y menor consumo de agua. Así mismo, se observa que la mezcla Cp+RDp es la que tiene mayor generación de hidrógeno.

Otro resultado observado en la Tabla 21 es que la relación de H₂/CO es menor a 1 para el Cp y sus mezclas con los residuos carbonosos, en comparación con las mezclas realizadas empleando Cs (Tabla 16), lo que indica que hay menor producción de hidrógeno que de monóxido de carbono, por lo que se puede inferir que para las mezclas con Cp no se favorece la reacción de desplazamiento de agua como se observó con las mezclas de Cs.

Para finalizar con las mezclas de Cp en proporción 50-50 p/p se puede decir que se ha demostrado que la reactividad del coque de planta y el sintético se incrementa con la presencia de materiales carbonosos pirolizados. Adicionalmente, se demostró que las



mezclas evaluadas de Cp con residuos carbonosos lograron aumentar su reactividad en mayor medida respecto a las mezclas de Cs, siendo un resultado muy importante para la presente investigación, puesto que se dispone de grandes cantidades del coque proveniente de los mejoradores. Cabe mencionar que las diferencias observadas entre los grupos de mezclas son en términos de la temperatura de la máxima velocidad de gasificación y la relación de los gases principales de la reacción (H_2/CO), por lo que resultó importante realizar los ensayos con el Cp ya que al escalar el proceso a nivel industrial éste es el material de partida que se utilizará, siendo la actividad de laboratorio de gran ayuda. Es por esto, que para el Cp se decidió evaluar las mezclas en proporción 80-20 p/p por una parte con la intención de aumentar la cantidad de Cp y por otra, para comparar sus resultados con los observados en las mezclas de Cs.

- Mezclas en proporción de 80-20 en peso coque de planta con residuos carbonosos pirolizados

En la Figura 45 se muestran las curvas DTG correspondientes al análisis de reactividad en la reacción de gasificación con vapor de agua para las mezclas de Cp con residuos carbonosos en proporción 80-20 p/p. Sin embargo, si se quieren observar las curvas TG y los espectros de masas obtenidos se puede visualizar el Anexo B de la presente investigación.

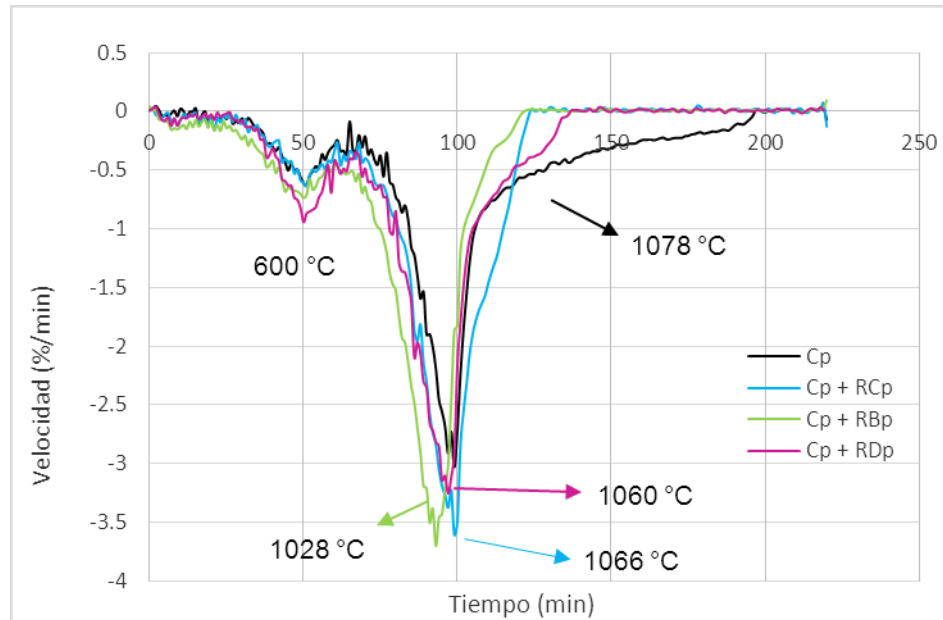


Figura 45. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de coque de planta-residuos carbonosos pirolizados en proporción 80-20 en peso

En la Figura 45, nuevamente se observa que las curvas DTG de las mezclas se parecen más a la curva del Cp, donde la mayor velocidad de pérdida de masa fue para Cp+RBp de 3,75 %/min siendo 0,75 %/min mayor que la del Cp, mientras que para Cp+RCp es de 3,6 %/min y para Cp+RDp es de 3,25 %/min. A pesar de que las mezclas presentan mayor velocidad de pérdida de masa con respecto al Cp, es importante mencionar que el efecto de la velocidad fue más notorio en los resultados previamente discutidos para las mezclas de Cs y los residuos pirolizados en proporciones de 80-20 p/p, en estas últimas se alcanzaron valores de 4%/min para Cs+RBp respecto a 2,5 %/min del Cs (Figura 43).

A continuación, en la Tabla 22 se muestran resumidos los resultados más importantes obtenidos para las mezclas de Cp con los residuos pirolizados en la proporción de 80-20 p/p.



Tabla 22. Resumen de los resultados de la reactividad de coque de planta y sus mezclas con residuos pirolizados en proporción 80-20 en peso

Muestra	Temperatura gasificación (°C)	Tiempo de gasificación (min)	Masa residual (%)
Cp	1078	106	2,31
Cp+RBp	1028	52	2,08
Cp+RCp	1066	58	2,16
Cp+RDp	1060	59	2,06

En la Tabla 22 se observa que para la proporción 80-20 p/p todas las mezclas realizadas con Cp aumentan su reactividad en términos de temperatura, incluso la mezcla de Cp+RCp tiene una temperatura de gasificación de 1066 °C menor que la del Cp (1078 °C), lo que no fue observado en la mezcla Cs+RCp con una temperatura de 1051 °C, parecida a la del Cs (1049 °C).

Otro parámetro importante evaluado fue el tiempo de gasificación en las mezclas de proporción 80-20 p/p con Cp, observándose nuevamente un aumento en la reactividad en cuanto a éste parámetro. La mezcla Cp+RBp fue la que obtuvo el mejor tiempo de gasificación con 54 minutos respecto a 106 minutos correspondiente al Cp, representando un 51 % de adelanto, mientras que para la mezcla Cs+RBp el adelanto en tiempo respecto al Cs fue de 25 %, encontrando nuevamente mejoras de la reactividad de las mezclas Cp con los residuos 80-20 p/p respecto a las mezclas en iguales proporciones realizadas con Cs.

En este punto se debe resaltar que la mezcla Cp+RDp presentó una mejoría en la reactividad en cuanto al tiempo de gasificación de 39 % en adelanto, lo cual no fue observado para Cs+RDp en proporción 80-20 p/p. Estos resultados pueden sugerir la presencia de un efecto sinérgico entre el Cp y el RDp. Otra observación importante con la mezcla de Cp+RDp es que el porcentaje de masa residual es de 2,06 %, lo cual es menor que la del Cp (2,31 %), por lo que se puede decir que el RDp produce un mayor efecto sinérgico en términos de consumo del material carbonoso y tiempo de gasificación cuando se encuentra en menor proporción en la mezcla. Sin embargo, la



temperatura de gasificación aumenta con respecto a la proporción 50-50 p/p, lo cual es esperado, por lo que se recomienda que en posteriores investigaciones se evalúen proporciones del RDp entre 20 y 50 p/p para encontrar la proporción en que todos los parámetros evaluados (temperatura, tiempo y masa residual) aumenten la reactividad del Cp.

Luego de evaluar los resultados obtenidos en la termobalanza es importante observar las áreas de los envoltentes obtenidos para los gases principales de la reacción, para lo que se presenta la Tabla 23.

Tabla 23. Áreas de los gases evaluados en la gasificación de las mezclas en proporción 80-20 en peso de residuos carbonosos pirolizados y coque de planta

Muestra	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
Cp	5,60	6,08	5,89	5,76	0,92
Cp+RBp	5,92	9,23	7,05	4,13	0,64
Cp+RCp	4,97	9,21	9,26	4,17	0,53
Cp+RDp	7,76	9,41	5,97	5,37	0,82

En la Tabla 23, se observa que la mezcla Cp+RCp es la que presenta mayor consumo de agua, mientras que Cp+RDp es la que genera mayores proporciones de gas de síntesis y CO₂. Adicionalmente, la mezcla de Cp+RBp genera menores cantidades de CO₂. En cuanto a la relación H₂/CO se encuentran valores menores a 1, lo que indica que se está produciendo menor cantidad de hidrógeno respecto al monóxido de carbono.

Finalmente, para concluir con la evaluación de la reactividad de las mezclas en proporción 50-50 p/p y 80-20 p/p de Cs ó de Cp con los residuos RBp, RCp ó RDp, se puede decir que las mezclas en proporción 50-50 p/p han generado resultados muy positivos para ambos coques en cuanto a mejoras en temperatura, tiempo de gasificación y velocidad de reacción, lo que significa que el empleo de éstos residuos en las mezclas aumenta la reactividad del Cs y Cp debido a la presencia de metales



(catalíticamente activos en la reacción de gasificación) en cada uno de estos sólidos carbonosos pirolizados. Hecho que concuerda debido que las mezclas con RBp (residuo que tiene mayor cantidad de metales catalíticos) han arrojado mejores resultados.

Por otro lado, las mezclas con Cp en proporción 80-20 p/p también han arrojado mejoras en la reactividad en cuanto tiempo y temperaturas de gasificación, incluso para las mezclas Cp+RCp y Cp+RDp lo que puede deberse a que los residuos carbonosos son muy parecidos al Cp, además del efecto catalítico de los metales presentes en éstos (Mo, Ni para el RCp y Na para el RDp).

De este modo se han encontrado que la reactividad del coque de petróleo en la reacción de gasificación puede ser aumentada al mezclarse con compuestos carbonosos ricos en metales catalíticamente activos presentando mejores resultados para el caso de metales alcalinos como el K o el Na.

Para continuar con la presentación de resultados de la presente investigación se tiene que luego de evaluar las mezclas de residuos pirolizados con Cs ó Cp, se ha planteado la posibilidad de evaluar el efecto de preparación de las mezclas de los residuos tal como fue mencionado en la sección 6.2, donde fue mezclado el RVC, precursor del Cs, con cada uno de los residuos carbonosos originales, aplicando posteriormente el tratamiento térmico para la concentración de los metales en cada la mezcla.

Mezclas residuo de vacío Carabobo – residuos carbonosos originales y posterior pirólisis

Inicialmente, los residuos carbonosos originales han sido pirolizados al igual que el residuo de vacío Carabobo (RVC), por separado, para ser mezclados posteriormente. En este sentido, surgió el interés de evaluar el efecto de la preparación de las mezclas en reacción de gasificación. Para ello, se generaron las mezclas de RVC, con cada uno de los residuos carbonosos en su forma original RB, RC y RD, seguido de un tratamiento térmico en el equipo de Microcarbon Conradson. Es importante mencionar



el deseo de realizar un solo proceso térmico con el objetivo de ahorrar energía, pensando en un posible escalamiento a futuro, ya que en el caso de obtenerse resultados positivos se podrían adicionar los residuos carbonosos en su estado original en la unidad de coquificación sin realizar ningún tratamiento previo. De igual modo se han realizado mezclas de manera que en el sólido final quede en proporción 50-50 p/p y 80-20 p/p Cs y residuo para poder ser compradas con las mezclas de Cs ó Cp previamente discutidas.

Para estas mezclas también se ha evaluado el área específica mediante la técnica de adsorción con CO₂, mostrada en la parte de caracterización de la presente investigación, con el fin de analizar sí el proceso de pirólisis de las mezclas genera cambios en el área específica, lo que pudiese afectar la reactividad de los materiales carbonosos. En este sentido, ninguna variación fue encontrada en cuanto a propiedades texturales en estas nuevas mezclas realizadas, lo que indica que los cambios que pudiesen encontrarse en términos de reactividad en gasificación no se deben a un incremento o disminución del área específica de los materiales.

Además, es importante recordar que este tipo de mezclado (RVC con residuos originales) se llevó a cabo evaluando cada uno de los rendimientos encontrados en el tratamiento térmico efectuado para los sólidos carbonosos en su forma original, efectuando los cálculos mostrados en el apéndice A.

- Mezclas en proporción 50-50 en peso de RVC con residuos carbonosos originales

Luego de preparar las mezclas de RVC con los residuos originales y llevarlas al proceso de pirólisis en el Microcarbon Conradson, se procedió a homogenizarlas en un mortero de ágata con la posterior evaluación de la reactividad en la gasificación con vapor de agua empleando el sistema termogravimétrico ya descrito. Es importante aclarar la nomenclatura empleada para el mejor entendimiento de las muestras estudiadas, para

ello, se ha colocado entre paréntesis el RVC y el residuo carbonosos (original) con la letra p (fuera del paréntesis), indicando que la muestra fue mezclada y posteriormente tratada térmicamente quedando de la siguiente manera (RVC+residuo original)p.

En la Figura 47 se presentan los resultados correspondientes a las mezclas en proporción 50-50 p/p de (RVC+residuos)p

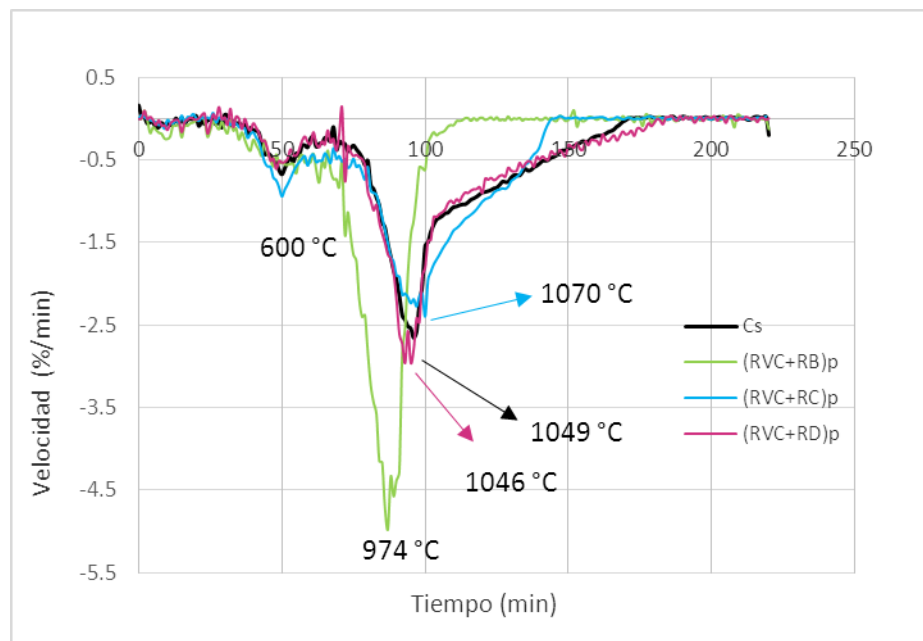


Figura 46. DTG de reactividad en gasificación de mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos originales (RVC+residuos originales)p en proporción 50-50 en peso

En la Figura 46 se observa en la curva DTG, al igual que los casos previamente discutidos, que la reacción de gasificación se lleva a cabo pasando primero por la etapa de pirólisis (600 °C), seguida de la gasificación cuyas temperaturas varían de acuerdo al residuo carbono empleado en las mezclas preparadas. En la Tabla 24 se muestran los datos resumidos en cuanto a temperaturas y tiempo de gasificación.



Tabla 24. Resultados del análisis de reactividad obtenidos en la termobalanza para las mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos en proporción 50-50 en peso

Muestra	Temperatura gasificación (°C)	Tiempo de gasificación (min)	Masa residual (%)
Cs	1049	76	2,82
(RVC+RB)p	974	45	3,17
(RVC+RC)p	1070	68	0,00
(RVC+RD)p	1046	88	2,63

Es importante aclarar que la comparación de las mezclas (RVC+residuo original)p se realiza con respecto al Cs debido que el tratamiento térmico del RVC produce este material. En la Tabla 24 se puede apreciar que el cambio más importante en las mezclas es la disminución del tiempo de gasificación sólo para (RVC+RB)p y (RVC+RD)p siendo 45 y 68 minutos respectivamente lo que significa una disminución respecto al Cs (76 minutos) de 41 % y 11 % para las mezclas mencionadas. Por otra parte, en cuanto a la temperatura de la máxima velocidad de gasificación sólo (RVC+RB)p presentó la menor, siendo de 974 °C respecto al Cs 1049 °C y de igual manera para el caso de la velocidad de pérdida de masa, nuevamente la muestra (RVC+RB)p fue las más rápida (5 %/min).

Si bien las mezclas de Cs y residuos pirolizados reportaron importantes disminuciones de temperatura, velocidades y tiempo de gasificación (Figura 41, Tabla 15), se debe mencionar que en las mezclas (RVC+residuo original)p, se observan disminuciones importantes de tiempo de gasificación, lo que hace interesante el empleo de este tipo de mezclado, más aún cuando los residuos son tratados térmicamente en un solo paso. Es importante mencionar que en la evaluación de los datos de la termobalanza se encuentra un porcentaje de masa residual cero para la mezcla (RVC+RC)p, indicando una pérdida de masa que tiende a cero (0), esto pudiese atribuirse a la presencia de un compuesto en la mezcla que tiende a sublimar. Cabe destacar que éste análisis se ha realizado por triplicado, inclusive la mezcla fue preparada nuevamente. En este sentido, fue verificada la caracterización del RC y se determinó que el residuo posee una proporción alta de molibdeno en forma de óxido, determinado por la técnica de XPS.



Adicionalmente, en la literatura se reporta que el compuesto de óxido de molibdeno (MoO_3) sublima a una temperatura de $725\text{ }^\circ\text{C}$, concluyendo que es el óxido el cual sublima y consecuentemente se obtienen masas residuales muy bajas al final de la reacción.

Es importante evaluar a continuación las áreas obtenidas en los gases producidos en la reacción, para observar si existen cambios con respecto a las mezclas de Cs o permanecen constantes estos valores, para lo que se presenta la Tabla 25 a continuación.

Tabla 25. Áreas de las envolventes de los gases monitoreados en la gasificación de mezclas residuo de vacío con residuos carbonosos originales en proporción 50-50 en peso

Muestra	Área H_2 UA ($\times 10^{-8}$)	Área CO UA ($\times 10^{-8}$)	Área H_2O UA ($\times 10^{-8}$)	Área CO_2 UA ($\times 10^{-8}$)	Relación H_2/CO
Cs	6,16	5,26	4,85	4,85	1,17
(RVC+RB)p	10,10	9,93	11,70	4,59	1,02
(RVC+RC)p	1,87	5,01	2,66	5,95	0,37
(RVC+RD)p	8,11	7,36	5,72	6,97	1,10

Según los resultados mostrados en la Tabla 25 se encuentran similitudes con la producción de gases para las mezclas con Cs (Tabla 18), donde la mezcla (RVC+RB)p es la que genera mayor cantidad de gas de síntesis, mayor consumo de agua y menor cantidad de gases colaterales como el dióxido de carbono, incluso estos valores son mayores a los encontrados en las mezclas de Cs+RBp. Luego la mezcla de (RVC+RD)p es la segunda producir mayor cantidad de gas de síntesis y mayor consumo de agua. Adicionalmente, se observa en la Tabla 25 que la mezcla (RVC+RC)p produce la menor cantidad de gas de síntesis en comparación con sus muestras homologas, obteniéndose relaciones de H_2/CO de 0,37 mientras que en la mezcla Cs+RCp la relación es de 0,62 (Tabla 17).

A continuación, se muestran los resultados de la evaluación de la reactividad de las mezclas de RVC en proporción 80-20 p/p, las cuales las cuales serán de comparación respecto al grupo de muestras 50-50 p/p previamente discutido. Cabe mencionar que los respectivos termogramas y espectros de masas de estas mezclas se presentan de manera detallados en el Anexo C.

- Mezclas en proporción 80-20 en peso de RVC con residuos carbonosos originales

En la Figura 47 se muestra la curva DTG de las muestras (RVC+Residuos originales)p en proporciones 80-20 p/p.

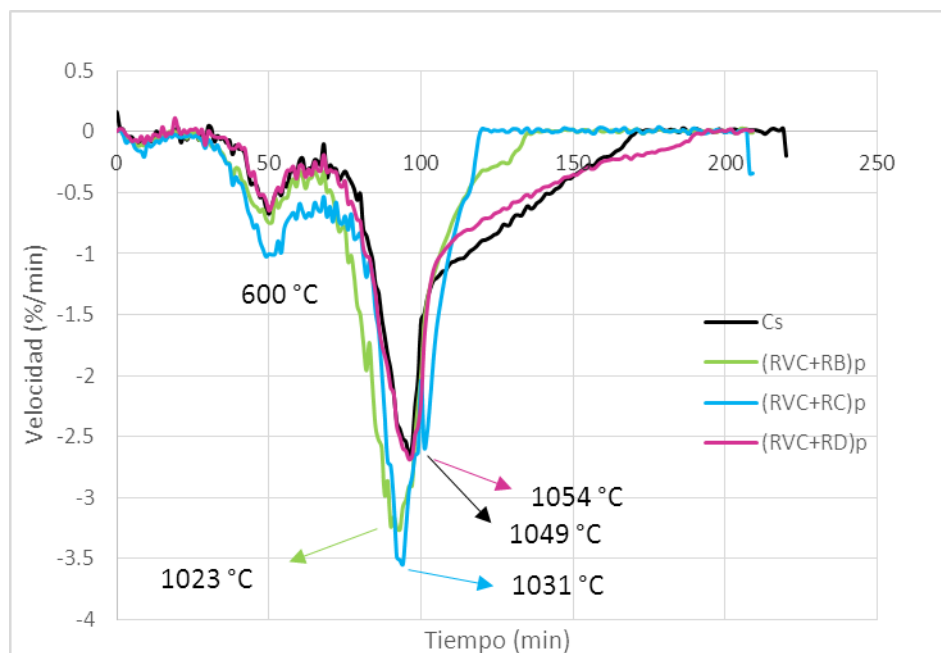


Figura 47. Curvas DTG obtenidas para las mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos originales en proporción 80-20 en peso

En la Figura 47 nuevamente se observa la etapa de pirólisis alrededor de 600 °C para todas las mezclas, seguida de la gasificación, con una temperatura de máxima

velocidad que dependerá del residuo empleado, básicamente las temperaturas son superiores a 1000 °C, incluso para (RVC+RB)p. Por otra parte, en cuanto a la velocidad de la reacción, en todas las mezclas disminuyen respecto a las de 50-50 p/p a excepción de (RVC+RC)p que aumenta hasta 3,5 %/min respecto a la misma mezcla de proporción 50-50 p/p (2,5 %/min). El incremento de velocidad de gasificación de (RVC+RC)p al disminuir la proporción de residuo RC en la mezcla es un hecho observado para todas las mezclas realizadas con Cs, Cp y RVC. En la Tabla 26 se muestra de manera resumida los datos obtenidos de la curva DTG.

Tabla 26. Resultados del análisis de reactividad obtenidos en la termobalanza para las mezclas de residuo de vacío con residuos originales en proporción 80-20 en peso

Muestra	Temperatura gasificación (°C)	Tiempo de gasificación (min)	Masa residual (%)
Cs	1049	76	2,82
(RVC+RB)p	1023	52	2,06
(RVC+RC)p	1031	50	0,00
(RVC+RD)p	1054	97	0,69

En la Tabla 26 se observa que los tiempos de gasificación de las mezclas disminuyen de manera importante para (RVC+RB)p y (RVC+RC)p siendo de 52 y 50 minutos respectivamente en comparación al Cs el cual es de 76 minutos, lo que significa una mejora importante en la reactividad de las mezclas estudiadas. Por otro lado, en cuanto a las masas residuales de (RVC+RC)p se observa nuevamente la obtención de valores de cero, lo que lleva a concluir que el proceso de pirólisis en el equipo de Microcarbon Conradson, realizado luego de la preparación de la mezclas de RVC con RC en ambas proporciones, pareciera ejercer un efecto en donde los metales están más disponibles en la superficie de la mezcla produciéndose con mayor facilidad la sublimación del MoO₃.

Posteriormente, en la Tabla 27 se muestran las áreas de las envolventes de los gases monitoreados donde se observa que se producen menores relaciones de H₂/CO en



comparación con las observadas para las mezclas realizadas en proporción 80-20 p/p con Cs (Tabla 20).

Tabla 27. Áreas de los gases producidos en la reacción de gasificación de mezclas de residuo de vacío con residuos originales en proporción 80-20 en peso

Muestra	Área H ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Área CO UA (x10 ⁻⁸)	Área H ₂ O UA (x10 ⁻⁸)	Área CO ₂ UA (x10 ⁻⁸)	Relación H ₂ /CO
Cs	6,16	5,26	4,85	4,85	1,17
(RVC+RB)p	5,53	7,76	5,53	4,38	0,71
(RVC+RC)p	3,00	5,82	3,80	6,05	0,52
(RVC+RD)p	5,62	5,91	4,81	4,80	0,95

Básicamente, en la Tabla 27 el resultado más relevante fue que la relaciones H₂/CO son menores a 1, hecho observado para las mezclas preparadas con Cp, lo que demuestra que la producción de hidrógeno en estas mezclas es menor.

Finalmente se tiene como conclusión de esta sección, que las mezclas realizadas con (RVC+Residuos originales)p mejoran de manera importante la reactividad en cuanto a temperatura y tiempos de gasificación comparando siempre respecto a Cs, lo que podría resultar positivo al momento de escalar el proceso a nivel industrial ya que se mezclarían los sólidos carbonosos con el residuo de vacío antes de ser alimentados al coquificador donde el coque resultante de este proceso ya estaría enriquecido en metales los cuales podrían generar un aumento en la reactividad del mismo hacia la reacción de gasificación.

Dado la cantidad de información reportada en la sección de reactividad, surgió el interés de simplificar los resultados más relevantes en graficas las cuales se mostrarán a continuación. Para ello, en la Figura 48 se presenta la comparación en términos de temperatura en la cual ocurre la máxima velocidad de gasificación de las mezclas realizadas en proporción 50-50 p/p empleando las mezclas de Cs, Cp ó RVC con los residuos.

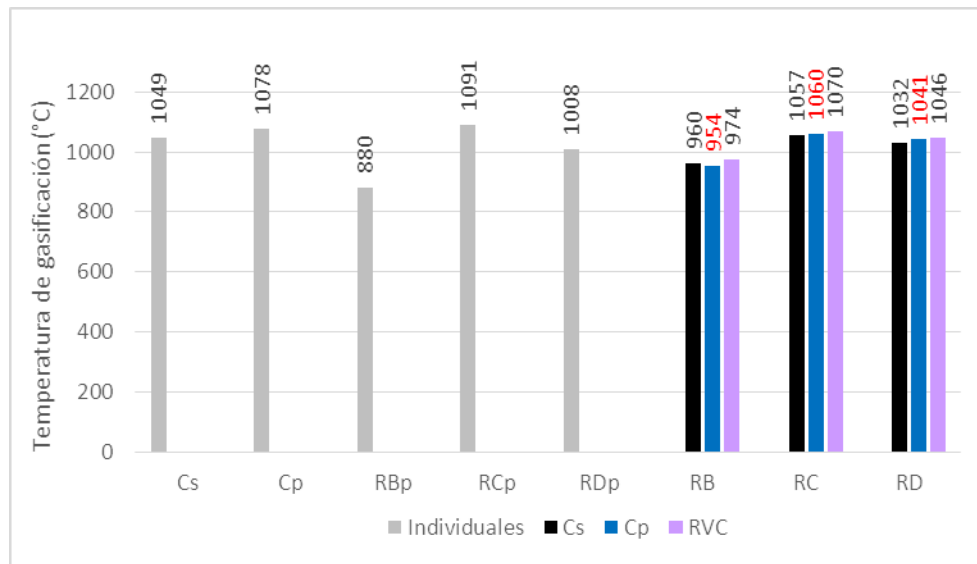


Figura 48. Comparación de temperaturas de gasificación de las mezclas en proporción 50-50 en peso de Cs, Cp ó RVC con los residuos

La comparación presentada en la Figura 48 indica que, en términos de temperatura, las mezclas realizadas con el RB son las que presentan mayor reactividad, siendo la mezcla de Cp+RBp la que reporta una temperatura de gasificación menor (954 °C) con respecto al Cs la cual fue de 1049 °C. Adicionalmente, en la Figura 48 se observa que de manera general todas las mezclas evaluadas disminuyen la temperatura del Cs y del Cp, encontrándose que en términos de temperatura de gasificación existe un efecto sinérgico en las mezclas que aumenta la reactividad del Cs, Cp en comparación con su reactividad individual.

Posteriormente, en la Figura 49 se observa una comparación del tiempo de gasificación obtenido para cada una de las mezclas en proporción 50-50 p/p, donde se encuentra que las mezclas de Cs+RBp y Cp+RBp tienen tiempos de gasificación similares, 32 y 35 minutos respectivamente, representando un adelanto de 58 y de 67%, respecto al Cs y Cp, siendo estas muestras las más reactivas. Igualmente, para el caso de las mezclas con RD se sigue la misma tendencia, donde el empleo de Cs resulta más reactivo que la mezcla con Cp. En contraste, para las mezclas realizadas con RC se observa que la

mezcla de Cp+RCp es la que tiene mayor reactividad con respecto a las mezclas de Cs+RCp y (RVC+RC)p

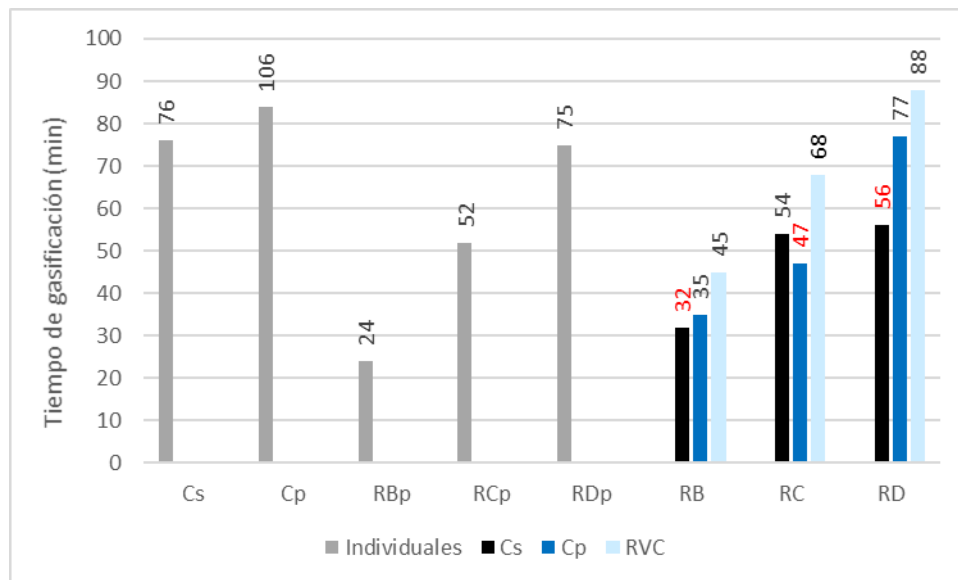


Figura 49 Comparación de tiempos de gasificación de las mezclas en proporción 50-50 en peso de Cs, Cp ó RVC con los residuos

Finalmente, se afirma que de manera general todas las mezclas realizadas con los residuos RB, RC ó RD con Cs, Cp ó RVC presentan un aumento en la reactividad del coque de petróleo venezolano. Cabe mencionar que el efecto de sinergia se observa con más intensidad en las mezclas de proporción 50-50 p/p, sin embargo, en la proporción 80-20 p/p también se han observado mejoras.

Es por ello, que se presenta como recomendación un estudio de los aspectos económicos involucrados en el proceso de mezclado y en el tipo de mezclas a realizar para evaluar cuál sería la más eficiente y por ende le brindaría a la empresa petrolera las mejores condiciones experimentales.



6.4.3. Efecto sinérgico

Para finalizar con la presentación de los resultados de la investigación se tiene que luego de realizar la evaluación de reactividad de cada uno de los residuos carbonosos pirolizados y el Cs de manera individual, así como las respectivas mezclas fue posible obtener información experimental referente a la reactividad de estos materiales en la reacción de gasificación con vapor agua, entre los que se tiene, temperatura de máxima velocidad de gasificación, tiempos de gasificación, velocidades, así como el seguimiento de gases de reacción mediante un cuadrupolo de masas. No obstante, en la búsqueda de una manera de evaluar cuan eficaz fue la preparación de las mezclas, se planteó para el caso de Cs+residuos pirolizados la elaboración de curvas predictivas de TG y DTG en base a las determinadas individualmente para Cs y residuos pirolizados de manera experimental, tomando en cuenta las proporciones de los componentes de las mezclas. Es importante recalcar que no es la primera vez que se plantea elaboración de curvas predictivas de TG y DTG [40], sin embargo, para la presente investigación este resultado es un aporte importante puesto que se construyen curvas predictivas para coques venezolanos.

Se utilizaron las curvas correspondientes a los TG y DTG experimentales, de manera de realizar el cálculo predictivo de nueva data numérica para diferentes mezclas de coque con cada uno de los residuos carbonosos pirolizados, basándose en su proporción relativa en cada una de las mezclas deseadas utilizando la ecuación mostrada a continuación, tal como se ha realizado previamente en la literatura [40]:

$$M_m = MC \cdot X + MR \cdot Y \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde M_m es la pérdida de masa predicha para la mezcla deseada (%) a una temperatura dada, MC y MR es la pérdida de masa en la reacción de gasificación bien sea para el Cs ó residuos pirolizado a la misma temperatura, y finalmente los factores X y Y que representan las proporciones de los componentes de la mezcla final.

Finalmente, a partir de cada Mm obtenido para cada temperatura, se puede construir una nueva curva TG la cual es denominada curva predictiva y también se pueden realizar los cálculos de manera similar para obtener nuevas curvas DTG, también denominadas predictivas.

De este modo, utilizando la ecuación descrita anteriormente se han calculado nuevas curvas de termogramas y derivadas de termogramas teóricas o predictivas para mezclas Cs+Residuos pirolizados en proporciones 50/50 ($X=0,5$; $Y=0,5$) y 80/20 ($X=0,8$; $Y=0,2$), con la finalidad de comparar el comportamiento experimental encontrado en las mezclas respecto al predictivo. A continuación, se muestran en la Figura 50 y 51 las curvas correspondientes a los TG y DTG predictivos obtenidos para las mezclas de Cs-residuo pirolizado en proporción 50/50 p/p.

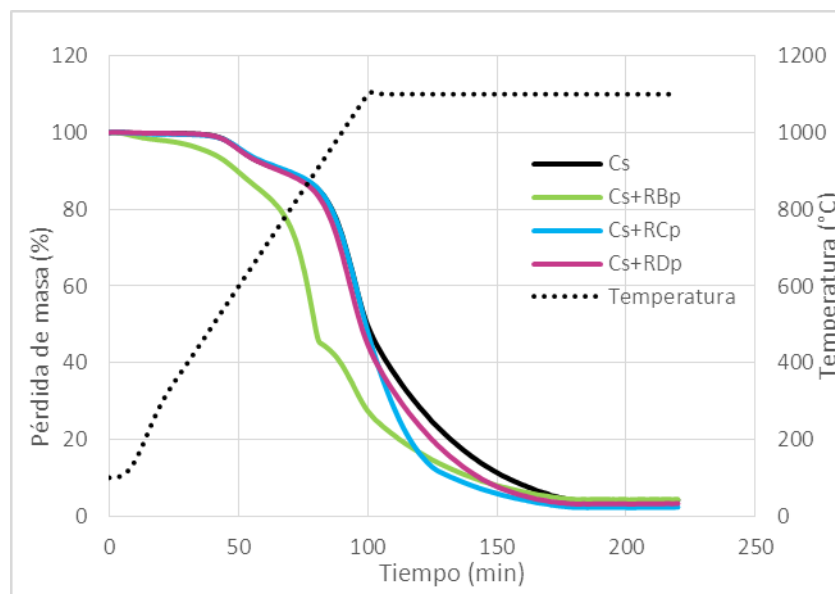


Figura 50. Predicción de TG en las mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados en proporción 50/50 en peso

En la Figura 50 se puede observar hay dos tipos de curvas TG predictivas, la primera corresponde a la muestra Cs+RBp, la cual empieza con cambio de pendiente casi

inmediatamente de iniciarse la reacción hasta llegar a 63 minutos, posteriormente ocurre un segundo cambio, con una pendiente de mayor grado, que va desde 60 minutos hasta 80 minutos y por último la pendiente se suaviza hasta completarse la reacción. Por otra parte, el segundo tipo de curvas corresponden a Cs+RDp y Cs+RCp siguen el patrón de reactividad del Cs, sólo con algunas diferencias para el caso de Cs+RCp que culmina en menor tiempo.

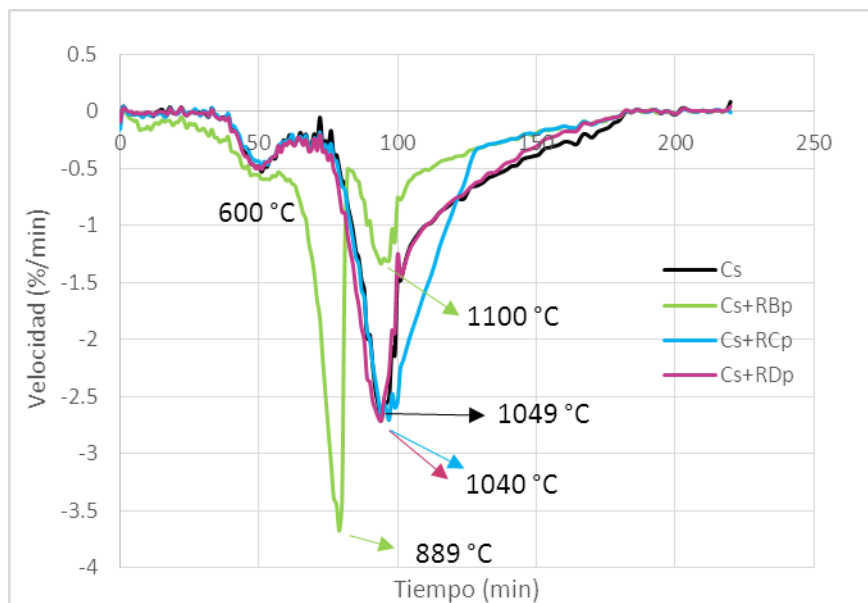


Figura 51. Predicción de DTG en las mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados en proporción 50/50 en peso

En la Figura 51, la predicción de la curva DTG de Cs+RBp muestra que la reacción de gasificación se llevaría a cabo en tres etapas, la primera asociada a la pirólisis y antes de completarse la misma se da el segundo cambio de pendiente debido a la gasificación, con una temperatura de máxima velocidad de 889 °C, mientras que la tercera ocurre a 1100 °C, lo que denota que cada componente de la mezcla teóricamente se gasificaría de manera consecutiva y no simultánea, por otra parte, para las mezclas Cs+RCp y Cs+RDp presentan una temperatura de 1040°C para ambas muestras. Adicionalmente, en términos de tiempo de gasificación todas las mezclas se

tomarían el mismo tiempo que el requerido para gasificar el Cs (76 minutos). En cuanto a velocidad, se observa de manera global Cs+RBp sería más rápida con 3,8 %/min, mientras que para Cs+RCp y Cs+RDp obtendrían iguales velocidad que la del Cs, 2,7 %/min.

En la Figura 52 se presenta una comparación de las DTG experimentales y predictivas para las muestras de Cs y los residuos pirolizados en proporción 50-50 p/p.

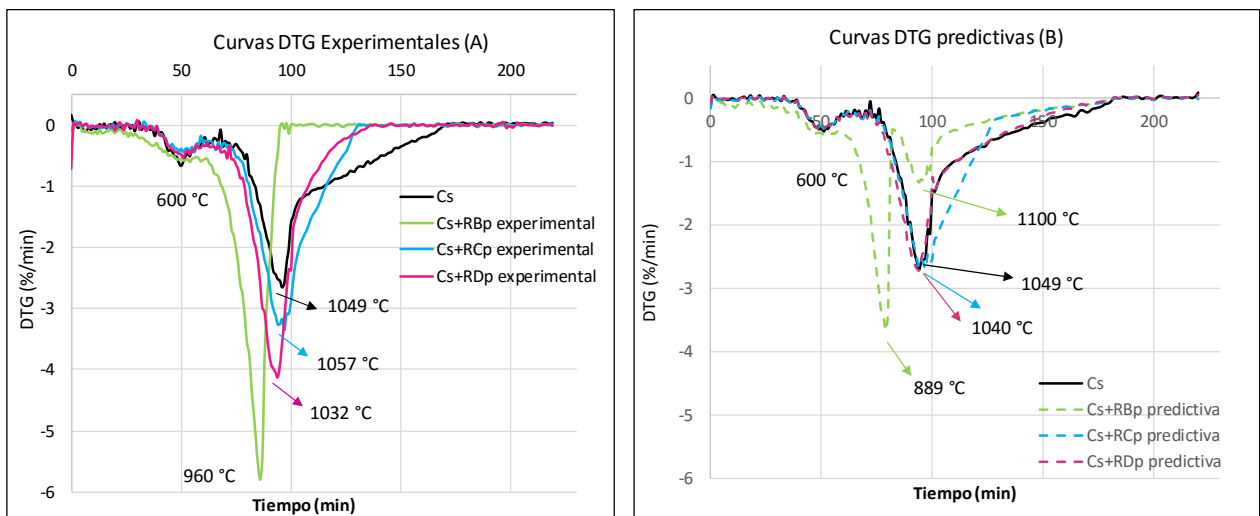


Figura 52. Comparación de curvas DTG predictiva y experimental de mezclas de coque sintético con residuos carbonosos pirolizados en proporción 50/50 en peso

En la Figura 52, al comparar las DTG predictivas (líneas segmentadas) Figura 52B, con las experimentales (líneas continuas) Figura 52A, se puede notar claramente para el caso de Cs+RBp experimental que la zona de gasificación ocurre en una sola etapa con una temperatura de 960 °C producto de la combinación de las dos etapas predichas en la Figura 52B, mientras que en Cs+RDp la temperatura experimental es de 1032 °C, menor al valor predicho, el cual fue de 1040°C y para Cs+RCp, la temperatura experimental aumenta 1057 °C. No obstante, para el caso de los valores de velocidad y tiempo de gasificación experimentales, se obtienen mejorías importantes. En cuanto a velocidad, Cs+RBp experimentalmente alcanza los 6 %/min respecto a los 3,6 %/min



predichos, mientras que el tiempo de gasificación experimental fue de 32 minutos, inferior a los 76 minutos del valor predicho, similarmente, Cs+RCp y Cs+Dp presentan mejorías en la velocidad y tiempo de gasificación respecto a los valores predichos.

Sobre la base de lo expuesto, se puede afirmar que los resultados experimentales obtenidos son producto de un efecto sinérgico entre el Cs y los residuos carbonosos pirolizados, estos últimos enriquecidos con diversos metales, entre los que se tienen algunos de ellos catalíticamente activos en la reacción de gasificación como lo son los metales alcalinos y alcalinotérreos encontrados en el RBp que según los antecedentes de la presente investigación, son utilizados como catalizadores en la reacción de gasificación con vapor de agua. Adicionalmente, existen estudios en los que se ha evaluado el K como agente catalítico en forma de K_2CO_3 , donde se han propuesto diversos mecanismos de reacción entre los que se tiene uno que menciona el hecho de que el K reacciona con el vapor de agua y la matriz carbonosa para producir diversas especies intermediarias oxidadas de K con una posterior reducción debido a las reacciones carbotérmicas para dar lugar a un ciclo de transformaciones catalíticas que promueven que la reacción de gasificación se lleve a cabo a mayor velocidad [61].

Finalmente cabe señalar que los estudios sinérgicos para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporción 80-20 p/p se muestran en el Anexo D, encontrándose los mismos resultados que indican que la reactividad no se debe a la suma de dos reacciones por separado, sino que, a la presencia del efecto sinérgico, el cual aumenta la reactividad del coque de petróleo para la reacción de gasificación.



7. Conclusiones

- La descomposición térmica en atmósfera inerte realizado a los residuos carbonosos RB, RC y RD produjo materiales concentrados en metales, siendo algunos de ellos catalíticamente activos en la reacción de gasificación con vapor de agua, entre los que se tiene el Ni presente en el RC, mientras que el K en el RB. Además de estos metales, está presente el Na en RD, V en RC y RD, Mo en RC, Mg y Ca en RB.
- Los resultados correspondientes a las áreas específicas de los sólidos carbonosos indican que el proceso de mezclado no produce cambios adicionales del área, presentando valores para las mezclas entre 182 y 206 m²/g al inicio de la reacción de gasificación, por lo que este parámetro no influye en las reactividades observadas.
- La caracterización por microscopia electrónica de barrido de las mezclas de Cs con los residuos carbonosos pirolizados en proporción 50-50 p/p, indica que los metales se encuentran dispersos heterogéneamente en la superficie de las mezclas y se confirma nuevamente que existen compuestos metálicos catalíticamente activos para la reacción de gasificación con vapor de agua, entre los que se tiene K, Ni y Na.
- Mediante la técnica de XPS se determinó que en el Cs y en los residuos RCp y RDp se encuentra el vanadio en forma de pentóxido de vanadio (V₂O₅), el cual es un compuesto que inhibe la reacción de gasificación. También se encuentra que el níquel está en forma de hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) en el Cs, RCp y RDp. Adicionalmente en el RCp se encuentran indicios de la existencia del compuesto trióxido de molibdeno (MoO₃) el cual tiende a sublimar a 725 °C. Además, se observa para la muestra de RBp que los metales alcalinos y alcalinotérreos observados se encuentran en forma de sus respectivos óxidos.



- Se determinó que el sistema termogravimétrico acoplado a un espectrómetro de masas utilizado tiene un grado de repetibilidad en la reacción de gasificación, de este modo los resultados presentados son confiables.
- El orden de reactividad en atmósfera de vapor de agua, de acuerdo a la temperatura de gasificación, para los materiales carbonosos estudiados de manera individual es: RBp (880 °C) > RDp(1008 °C) > Cs (1049 °C) > Cp (1078 °C) > RCp (1091 °C). Por otra parte, para el tiempo de gasificación sigue el siguiente orden de reactividad: RBp (24) > RCp (52) > RDp (75) > Cs (76) > Cp (84), siendo el RBp el más reactivo entre los estudiados lo cual puede estar relacionado con su alto contenido de K, metal catalíticamente activo en la gasificación de materiales carbonosos.
- El Cs y Cp estudiados poseen una concentración elemental similar, sin embargo, el Cs es el que tiene una reactividad individual con una temperatura de 1049 °C y un tiempo de gasificación de 76 minutos, mejor respecto al Cp (1078 °C y 106 minutos).
- La presencia de residuos carbonosos RB, RC y RD pirolizados en las mezclas de Cs ó Cp mejoran la reactividad global de las muestras en término de temperatura de máxima velocidad de gasificación, tiempo de gasificación y velocidad de gasificación, con mayor efecto en las mezclas 50-50 p/p. Encontrándose indicios de un efecto sinérgico en las mezclas debido a la presencia de metales catalíticamente activos en la gasificación.
- Se han encontrado indicios de mejoras de la reactividad del coque en las mezclas realizadas con RVC y los residuos originales (RB, RC, y RD), lo que es un resultado muy positivo debido que resulta sencillo preparar las mezclas a nivel industrial con un solo proceso térmico.



8. Recomendaciones

- Búsqueda de métodos que se puedan utilizar en la eliminación del pentóxido de vanadio presente en los residuos RC, RD y en el Cs, ya que se ha encontrado que este compuesto puede estar inhibiendo la reactividad de las mezclas en las que se encuentran metales los cuales pueden catalizar la reacción de gasificación como lo son el sodio, calcio y magnesio para el residuo RD y el níquel para el residuo RC.
- Realizar un estudio donde se incluyan otras proporciones de las mezclas entre los residuos de mejor reactividad y el coque, para determinar cuál es la proporción óptima en la que se aumente su reactividad. Para el caso de RDp, hacer un barrido de proporciones entre 20-50 % del residuo en la mezcla, ya que se infiere que este sólido carbonoso podría mejorar la reactividad del coque si se encuentra una proporción y si se elimina el pentóxido de vanadio presente.
- Estudio económico donde se determine cuál es el proceso de mezclado más idóneo para ser escalado en un proceso industrial.
- Realizar el análisis de reactividad de las mezclas estudiadas en un sistema termogravimétrico donde se introduzca una cantidad de muestra mayor a 10 mg y posteriormente evaluar en los sólidos obtenidos después de la reacción los parámetros de área específica, y análisis elemental tanto por la técnica de XPS como por la técnica de ICP, para definir si la gasificación en atmósfera de vapor de agua de las mezclas preparadas en el presente trabajo produce cambios en las características de las mismas.



9. Apéndice

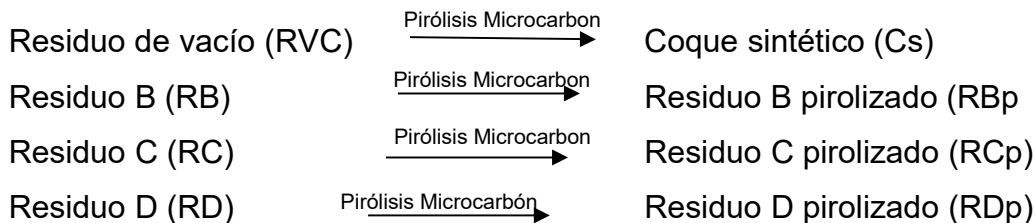
Apéndice A. Preparación de mezclas de residuo de vacío con residuos carbonosos y posterior pirólisis en el equipo de Microcarbon Conradson.

Para realizar estos cálculos se tienen que tener en cuenta los resultados de % de rendimientos de residuo Microcarbon Conradson mostrados en la Tabla 13 y resumidos nuevamente a continuación.

Tabla 28. Resumen de datos obtenidos en el proceso de pirólisis en el Microcarbon Conradson

Residuo carbonoso	RVC	RB	RC	RD
% RMC	24,46	27,19	61,93	25,30

También se debe recordar lo siguiente:



Entonces, para realizar las mezclas en proporción 50-50 p/p y 80-20 p/p, y que los resultados de reactividad de estas sean comparables con las mezclas de Cs+Residuos pirolizados se utiliza la siguiente ecuación:

$$\%RMC = \frac{\text{masa de residuo pirolizado}}{\text{masa de residuo original}} \times 100 \quad (\text{Ecuación A1})$$

El cálculo ejemplificado para la mezcla en proporción 50-50 p/p de (RVC+RB)p es el siguiente:



- Inicialmente se fija un 1 gramo de RVC, y utilizando la ecuación anterior, se tiene que 1 g de RVC produce 0,2445 g de Cs.
- Por otra parte, para preparar la mezcla 50-50 p/p de Cs a residuo B y teniendo 0,2445 g de Cs, en este punto se desea obtener igualmente 0,2445 g de residuo B pirolizado, para lo que se realiza utiliza la ecuación 16, con el siguiente cálculo:

$$m \text{ Residuo original} = \frac{m \text{ Residuo pirolizado}}{\% RMC} * 100 = \frac{0,2445 \text{ g}}{27,19} * 100 = 0,8992 \text{ g RB}$$

De este modo, se debe mezclar 1 g de residuo de vacío con 0,8992 g de residuo B original y luego de pirolizar en el Microcarbon Conradson esta mezcla, se obtendrá la relación 50-50 p/p. Adicionalmente, para las mezclas con residuo C y D originales, se ha procedido de la misma forma.

Se ha realizado el cálculo de manera similar para las mezclas en proporción 80-20 p/p Cs a residuo pirolizado. En este caso se dejó fija la cantidad de mezcla a preparar. A continuación, se muestra el ejemplo del cálculo realizado para la mezcla de (RVC+RB)p en una proporción 80-20 p/p.

- Se fija la cantidad de muestra final en 100 mg, por lo que se necesitarán 0,08 g de coque sintético y 0,02 del residuo B pirolizado.
- La cantidad de residuo de vacío que se debe mezclar se calcula así:

$$m \text{ RVC} = \frac{0,08}{24,45} * 100 = 0,3272 \text{ g RVC}$$

- La cantidad de residuo B que se debe pesar se calcula para obtener 0,02 g, dando como resultado 0,0735 g de residuo B que se deben mezclar
- Entonces para obtener la mezcla 80-20 p/p luego de la pirólisis de la mezcla (RVC+RB)p, se deben mezclar 0,3272 g de RVC con 0,0735 de RB. La cantidad de solidos de RC y RD que se deben pesar para realizar las muestras respectivas se han calculado del mismo modo.



Apéndice B. Cálculos realizados para obtener los valores de área específica predictiva y volumen de poros predictivo para las mezclas de CS ó Cp con residuos pirolizados

Los resultados obtenidos de área específica predictiva y volumen de poros predictivos se han calculado realizando una suma algebraica la cual toma en cuenta la proporción de cada una de las mezclas. Es importante recordar que sólo se pueden realizar los cálculos predictivos para aquellas mezclas en las que se haya medido de manera individual cada uno de los componentes de la mezcla. Y es por esta razón que sólo se ha realizado el cálculo predictivo para las mezclas de Cs y Cp, y no se han podido realizar en las demás mezclas porque no fue medida el área específica original del residuo de vacío y de cada uno de los residuos carbonosos en su estado original. La ecuación utilizada para realizar el cálculo se muestra ejemplificada a continuación para el residuo B pirolizado (RBp), es la misma utilizada para los demás residuos:

$$\text{Área predictiva} = \text{áreaCs} * X + \text{áreaRBp} * Y \quad (\text{Ecuación B1})$$

Donde,

Área Cs: área específica experimental para el coque sintético

Área RBp: área específica experimental para cada uno de los residuos, en este caso residuo B pirolizado

X: concentración de coque sintético en la mezcla

Y: concentración de residuo B pirolizado en la mezcla

Para calcular el volumen de poros predictivo de cada una de las mezclas se utiliza el mismo tipo de cálculo, con el cambio de volumen de poros en el lugar de área específica. Un ejemplo del cálculo del área predictiva para la mezcla en relación 50-50 p/p de coque sintético con residuo B pirolizado se muestra a continuación:

$$\text{Área predictiva mezcla Cs + RBp} = 189,70 \frac{m^2}{g} * 0,5 + 232,95 \frac{m^2}{g} * 0,5 = 211,33 m^2/g$$

10. Anexos

Anexo A. Termogramas y espectros de gases correspondientes para las mezclas con coque sintético

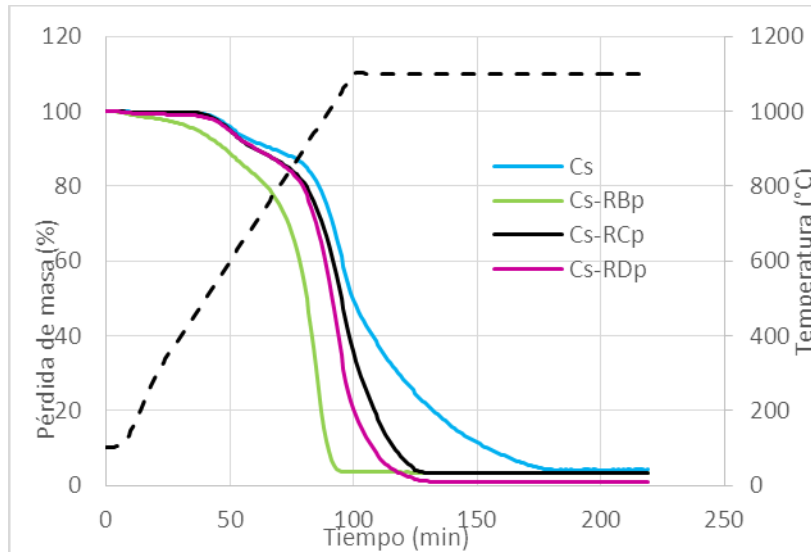


Figura 53. TG de mezclas en proporción 50-50 p/p de Cs+residuos pirolizados

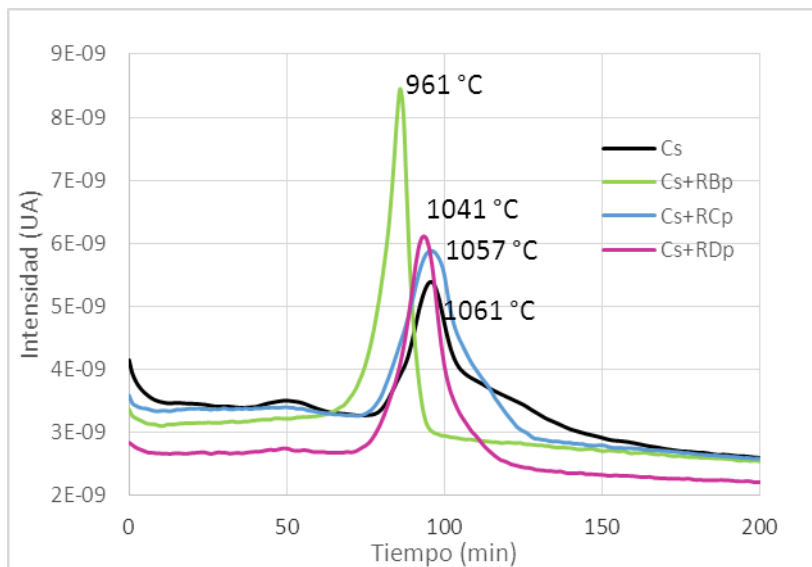


Figura 54. Espectro de masas de CO (28 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporción 50-50 p/p

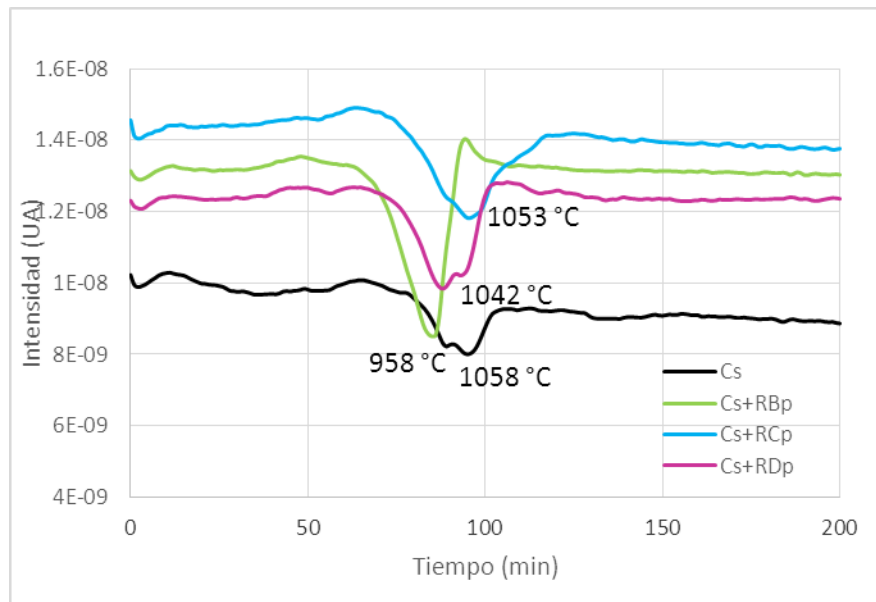


Figura 55. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporción 50-50 p/p

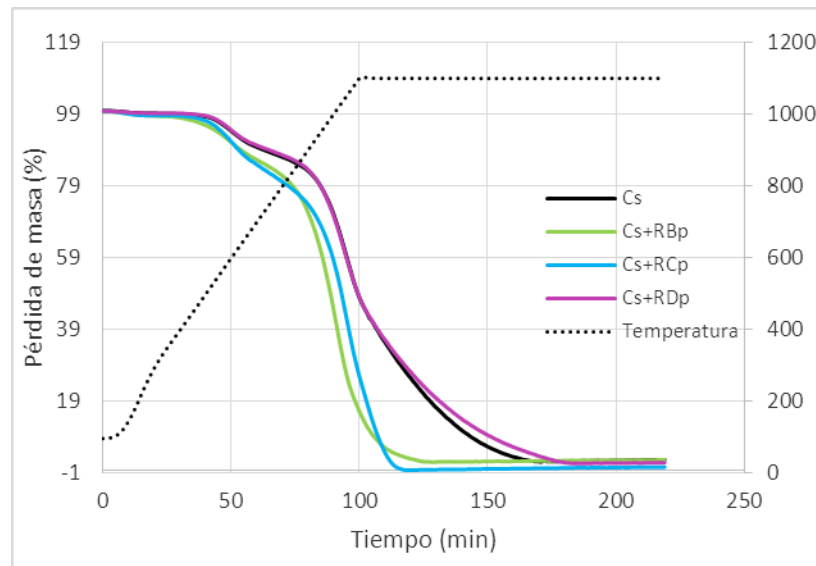


Figura 56. TG de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cs+residuos pirolizados

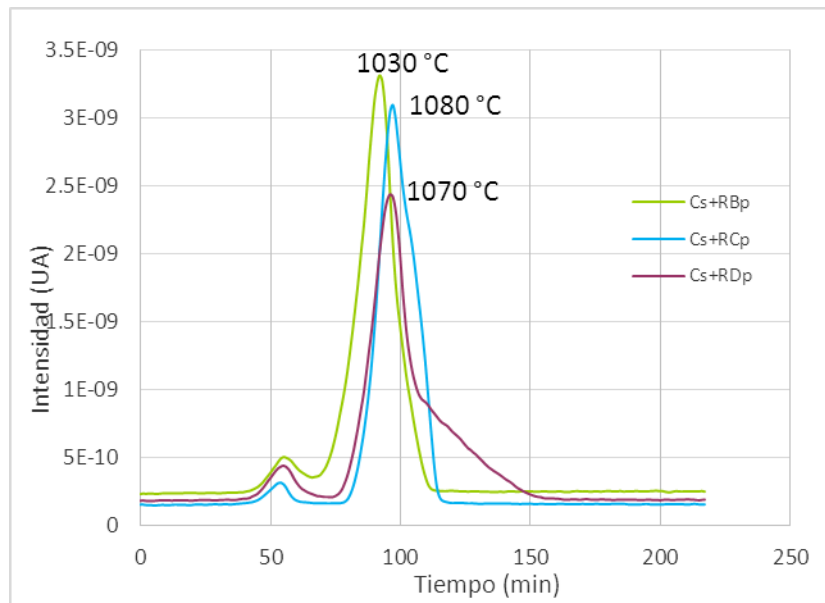


Figura 57. Espectro de masas de H₂ (2 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporcion 80-20 p/p

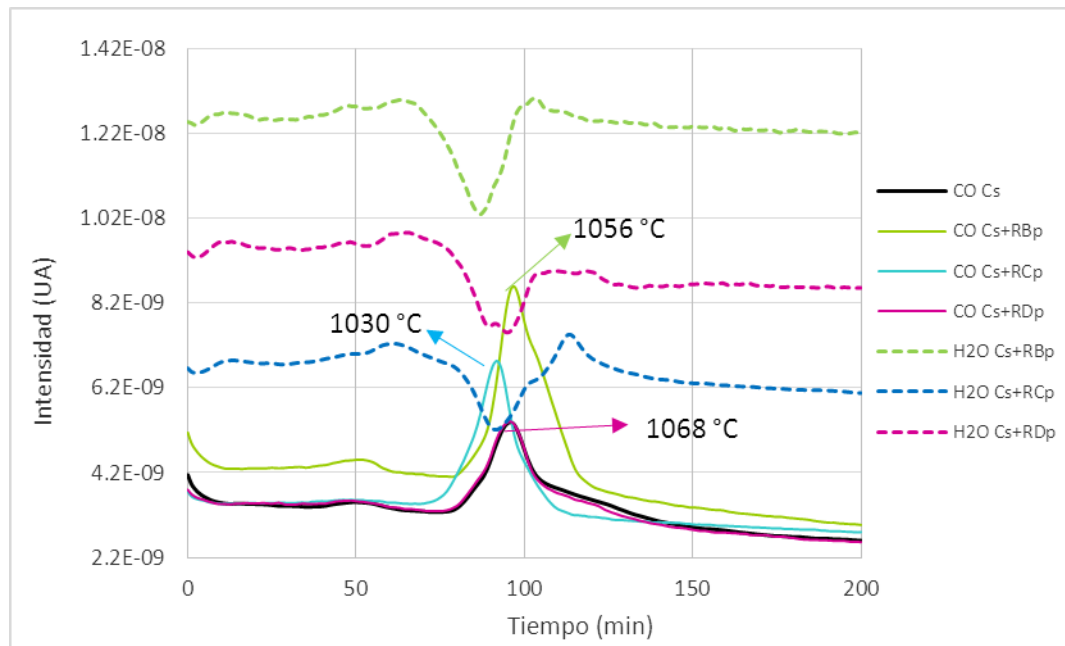


Figura 58. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y CO (28 UMA) para las mezclas Cs+residuos pirolizados en proporcion 80-20 p/p

Anexo B. Termogramas y espectros de gases correspondientes para las mezclas con coque de planta

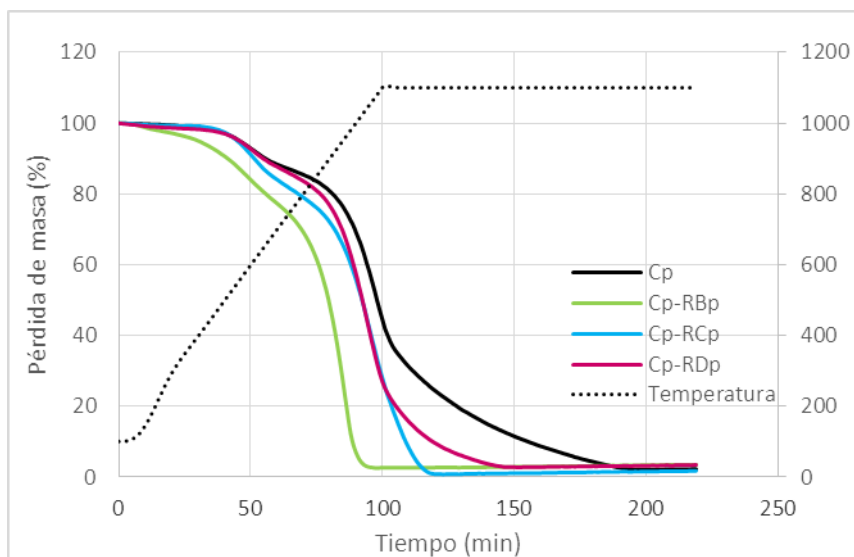


Figura 59. TG de mezclas en proporción 50-50 p/p de Cp+residuos pirolizados

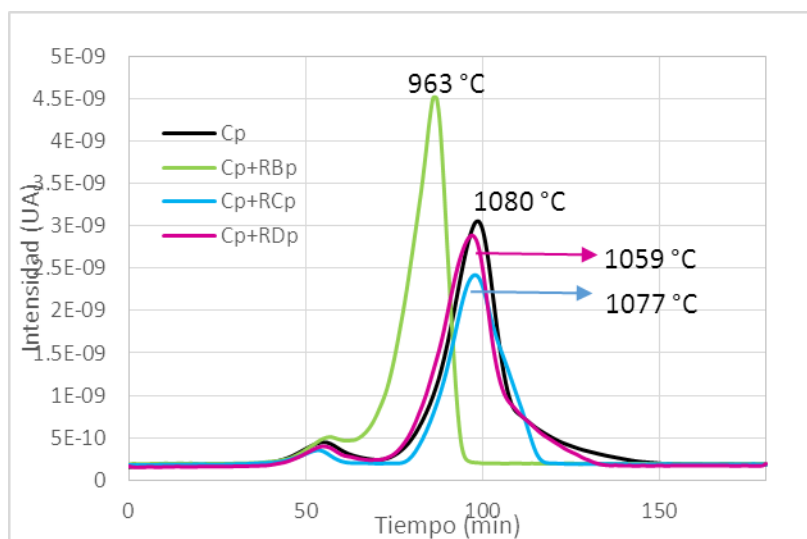


Figura 60. Espectro de masas de H₂ para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporción 50-50 p/p

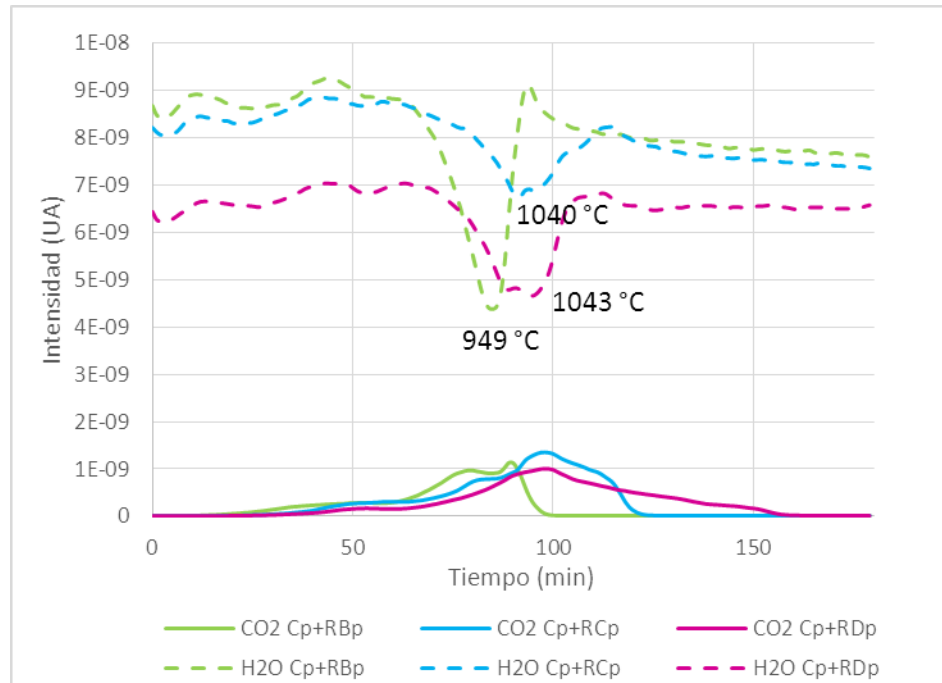


Figura 61. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y CO₂ (44 UMA) para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporción 50-50 p/p

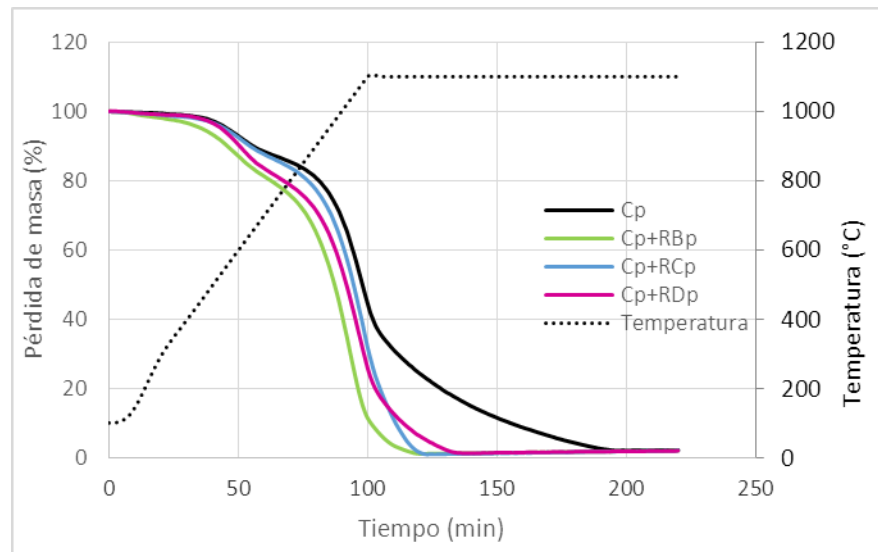


Figura 62. TG de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cp+residuos pirolizados

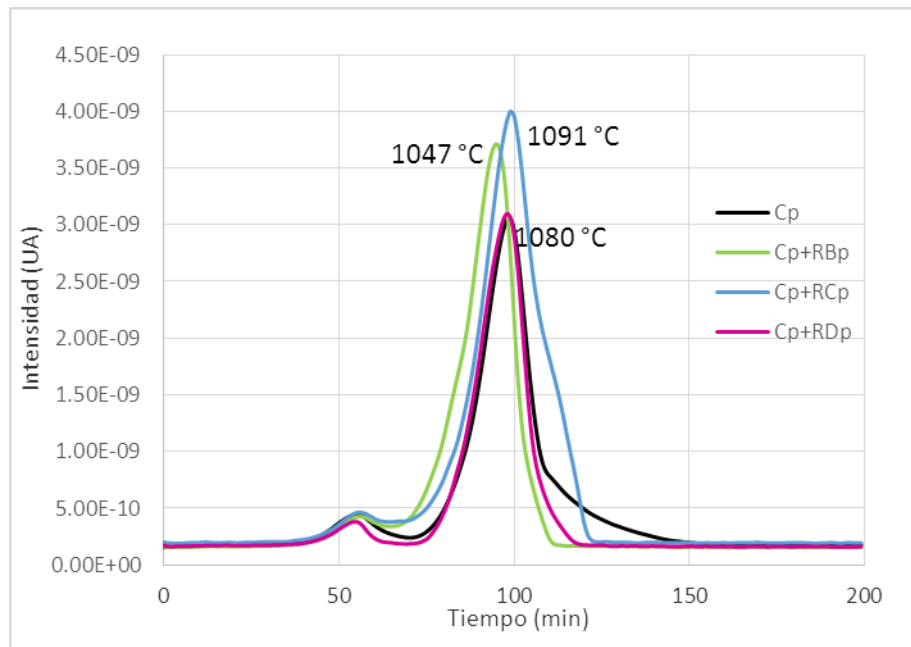


Figura 63. Espectro de masas de H₂ (2 UMA) para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporción 80-20 p/p

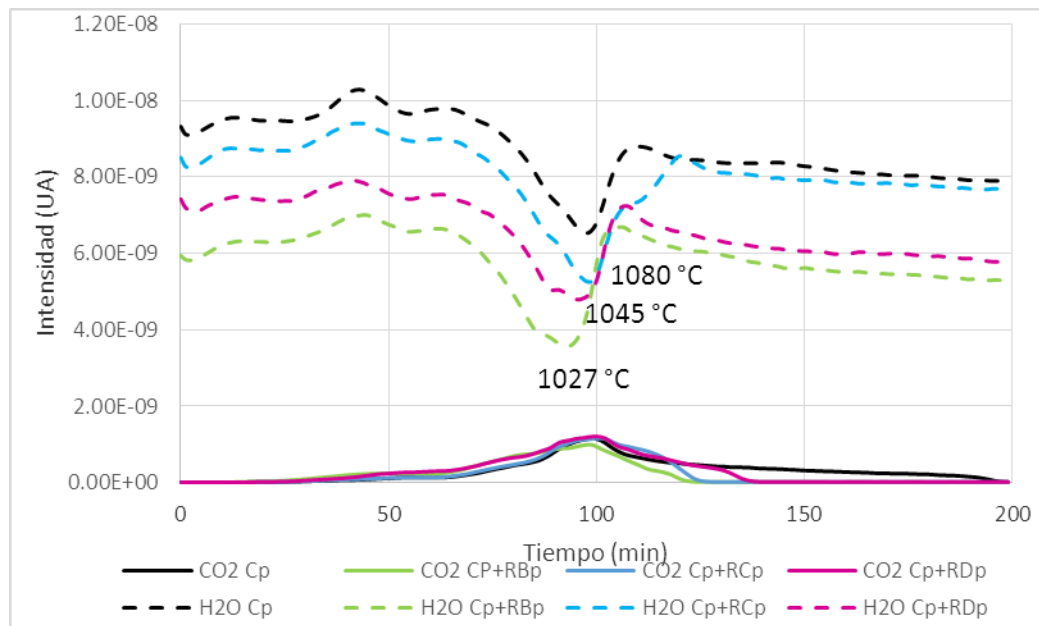


Figura 64. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y CO₂ (44 UMA) para las mezclas Cp+residuos pirolizados en proporción 80-20 p/p

Anexo C. Espectros de gases correspondientes para las mezclas con residuo de vacío

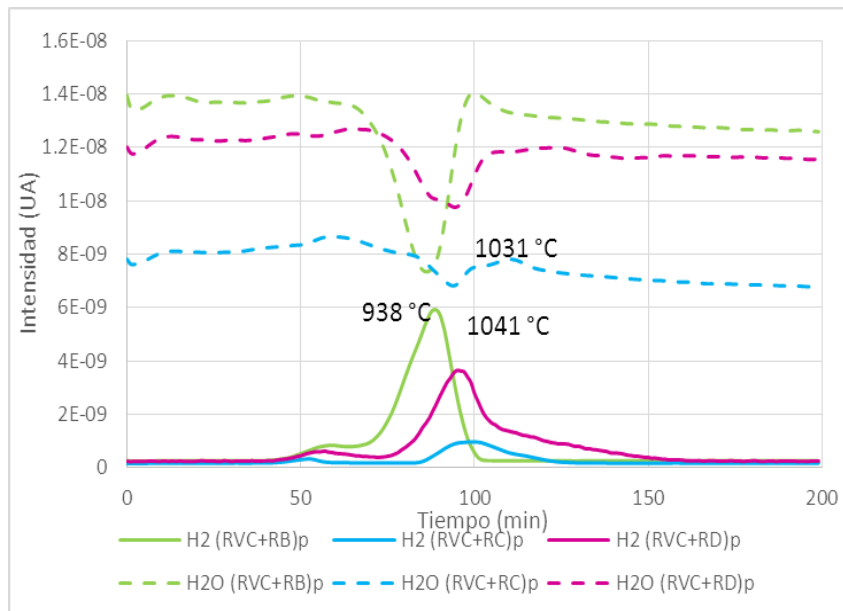


Figura 65. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y H₂ (2 UMA) para las mezclas RVC+residuos originales en proporción 50-50 p/p

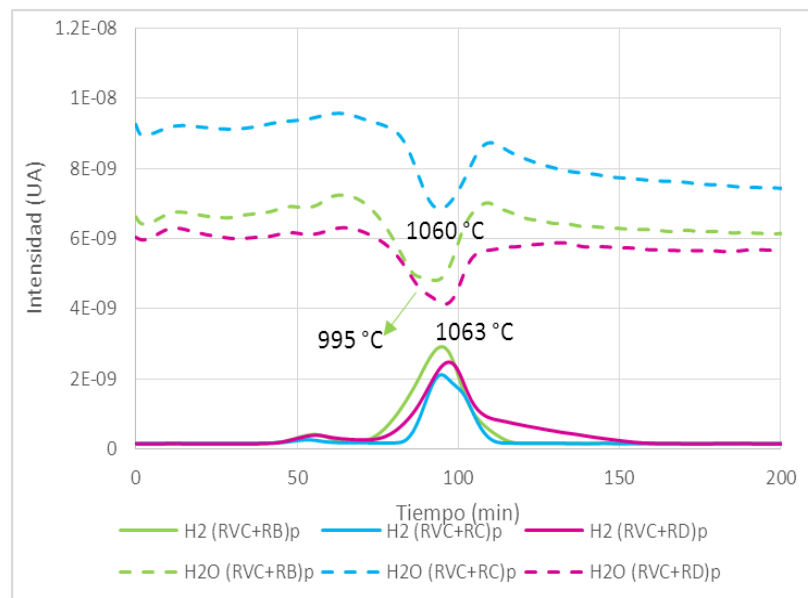


Figura 66. Espectro de masas de H₂O (18 UMA) y H₂ (2 UMA) para las mezclas RVC+residuos originales en proporción 80-20 p/p

Anexo D. Termogramas y espectros de masas correspondientes a las curvas predictivas para las mezclas 80-20 en peso Cs + residuos pirolizados

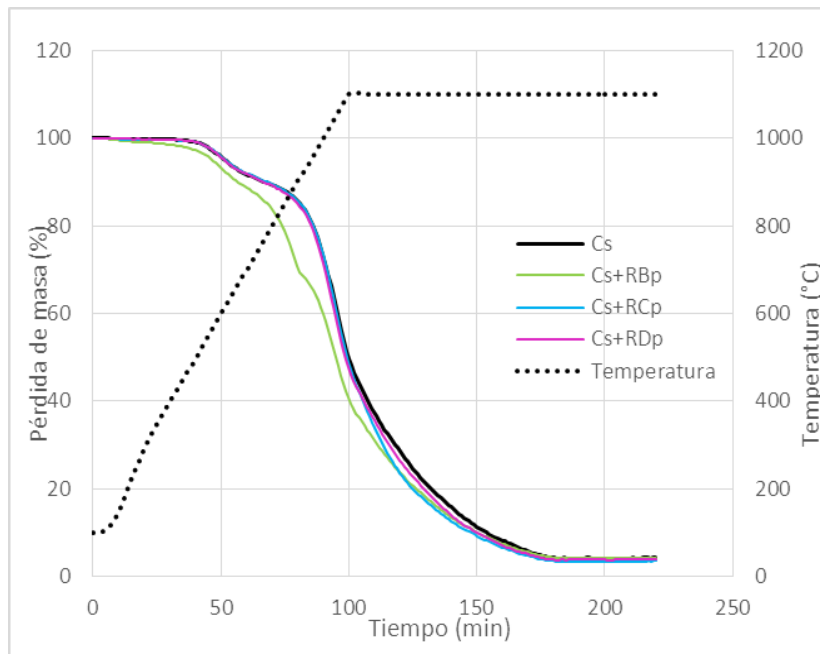


Figura 67. TG predictiva de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cs+residuos pirolizados

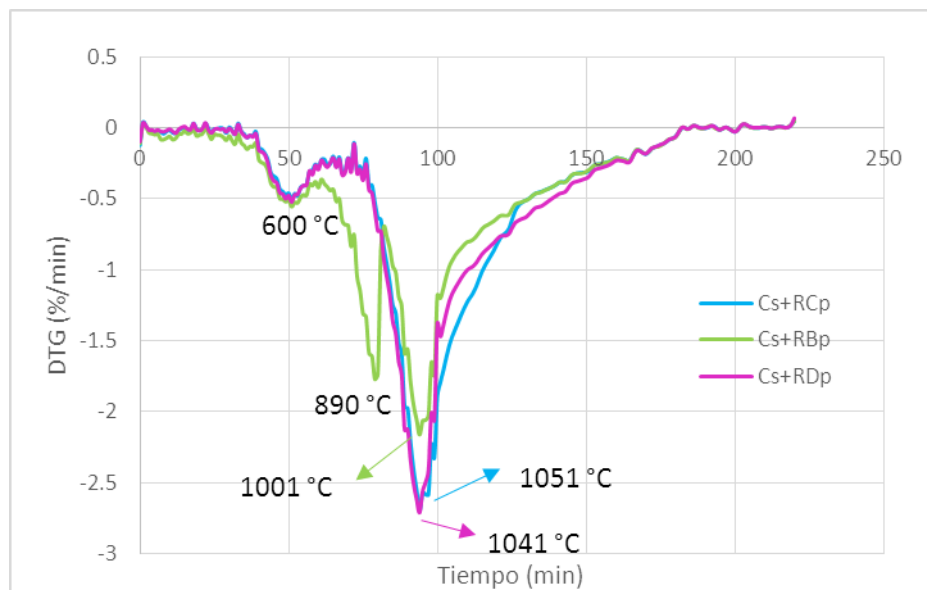


Figura 68. DTG predictiva de mezclas en proporción 80-20 p/p de Cs+residuos pirolizados



11. Bibliografía

- [1] Kraus, R. (2004). Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Industrias Químicas. Organización internacional del trabajo. Pág. 78.7, 78.12-78.13.
- [2] Navarro, M. (2009). Activación de residuales y materiales carbonosos para promover la gasificación catalítica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. PDVSA-INTEVEP. Pág. 8, 25, 45-52, 93-94.
- [3] Fitzer, E., Kochling, K., Boehm, H., y Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC recommendations 1995). Pág. 485.
- [4] González, A., Moreno, N., Navia, R., y Querol, X. (2010). Study of a Chilean petroleum coke fluidized bed combustion fly ash and its potential application in copper, lead and hexavalent chromium removal. Fuel. Vol. 89(10). Pág. 3012-3021.
- [5] Roskill Information (2007). The economics of petroleum coke. 5ta Edición. Pág. 35-55.
- [6] Silva, A. (2013). Estudio de la reactividad de coques de petróleo venezolanos en atmósfera saturada con vapor de agua. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo. PDVSA-INTEVEP. Pág. 108-163.
- [7] Ancheyta, J., Trejo, F., y Singh, M. (2009). Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. CRC Press, Taylor & Francis group. Pág 206-213.
- [8] Van Speybroeck, V., Reyniers, M., y Waroquier, M. (2004). Modeling elementary reactions in coke. Fuel. Vol 49(2). Pág 781-783.
- [9] Valera, M., D'elia, L., y De Jesus, J. (2013). Visión tecnológica: Una visión emergente de utilización y estratégica del coque retardado venezolano. Vol. 15. Pág. 8-11.
- [10] Gary J., Handwerk G., Kaiser M. (2007). Petroleum Refining. Technology and Economics. 5ta Edición. CRC Press, Taylor & Francis group. Pág 97-108.



- [11] Fahim, M., Al-Sahhaf, T., y Elkilani, A. (2010). Fundamentals of petroleum refining. 1era edición. Elsevier. Pág. 4,123,133-147.
- [12] Parkash, S. (2010). Petroleum Fuels Manufacturing Handbook. Mc Graw Hill. Pág. 154-156.
- [13] Gasification technologies council. Gasification : an investment in our energy future. Pág. 4-9. (Visitada el 15 de octubre de 2015). Disponible en www.gasification.org.
- [14] Van der Burgt, M., y Higman, C. (2003). Gasification. Elsevier Science. Pág. 3-7 y 11.
- [15] Fernandez, P. (2000-2015). Biblioteca sobre ingeniería energética. Gasificación del carbón. Pág. 490-491. (Visitada el 14 de octubre de 2015). Disponible en www.es.pfernandezdiez.es.
- [16] Basu, P. (2013). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. 2da edición. Elsevier. Pág 203-2012.
- [17] Cleveland, C., y Morris, C. (2006). Dictionary of energy. 1era edición. Elsevier. Pág. 96.
- [18] Pereira, P., Somorjai, G., & Heinemann, H. (1992). Catalytic Steam Gasification of Coals. Vol. 6(4) Pág. 407-410.
- [19] Wu, S., Huang, S., Wu, Y., y Gao, J. (2014). The reactivity and H₂ production characteristics of petroleum coke steam gasification catalyzed by potassium salts. Vol. 36 (2). Pág. 184-190.
- [20] Speight, J. (2014). Gasification of Unconventional Feedstock. 1era edición. Elsevier. Pág 30-50.
- [21] Nishiyama, Y. (1986). Catalytic behaviour of iron and nickel in coal gasification. Fuel. Vol. 65(10). Pág. 1404-1409.
- [22] Song, Y., Feng, J., Ji, M., Ding, T., Qin, Y., y Li, W. (2013). Impact of biomass on energy and element utilization efficiency during co-gasification with coal. Fuel Processing technology. Vol. 115. Pág. 42-49.



- [23] Kajitani, S., Zhang, Y., Umemoto, S., Ashizawa, M., y Hara, S. (2009). Co-gasification Reactivity of Coal and Woody Biomass in High-Temperature Gasification. *Energy Fuels*. Vol. 24. Pág. 145-151.
- [24] Habibi, R., Kopyscinski, J., Masnadi, M., Lam, J., Grace, J., Mims, C., y Hill, J. (2012). Co-gasification of biomass and non-biomass feedstocks: Synergistic and inhibition effects os switchgrass mixed with sub-bituminous coal and fluis coke during CO₂ gasification. *ACS publications*. Vol. 27. Pág 494-500.
- [25] Feroso, J., Arias, B., Plaza, M., Previda, C., Rubiera, F., Pis, J., . . . Casero, P. (2009). High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke. *Fuel Processing Technology*. Vol. 90. Pág. 926-932.
- [26] Lozano, D., Cazorla, D., y Linares, A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for de characterization of porous carbons. *Carbon*. Vol. 42(7). Pág. 1233-1242.
- [27] Skoog, D., West, D., Holler, F., y Crouch, S. (2007). *Química analítica*. 8va edición. Editorial Thomson. Pág 613.
- [28] D5600, A. I. (2009). Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
- [29] Briggs, D., y Seah, M. (1983). *Surfaces analysis electron spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [30] D5373, A. I. (2011). Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal.
- [31] D4239, A. I. (2010). Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion.
- [32] Anwar, S., Efstathiadis, H., y Qazi, S. (2013). *Handbook of research of on solar energy systems and technologies*. Advisory Board. Pág 294-308.
- [33] Brundle, R., Evans, C., y Wilson, S. (1992). *Enciclopedia of materials characterization*. Manning Publications Co.
- [34] Kritter, F. (2004). Thermogravimetric analysis of the steam gasification of petroleum coke. Swiss Federal Institut of Technologies.



- [35] Skoog, D., Holler, J., y Nieman, T. (2000). Principios de análisis instrumental. 5ta edición. Mc Graw Hill.
- [36] Rendón, E. (2010). Caracterización fisicoquímica y reactividad de coques de petróleo. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. PDVSA-INTEVEP. Pág. 36-75.
- [37] Yang, L., Haiping, Y., Junhao, H., Xianhua, W., y Hanping, C. (2013). Effect of catalysts on the reactivity and structure evolution of char in petroleum coke steam gasification. Fuel. Vol 117. Pág 1174-1184.
- [38] Taba, L., Faisal, M., y Harun, M. (2012). The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 16. Pág. 5584-5596.
- [39] Vélez, J., Chejne, F., Valdés, C., Emery, E., y Londoño, C. (2008). Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized. Vol. 80(65). Pág. 424-430.
- [40] Nemanova, V., Abedini, A., Liliedahl T., Engvall, K. (2013). Co-gasification of petroleum coke and biomass. Fuel. Vol. 117. Pág. 870-875.
- [41] Ramos, J. (2010). Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra de café. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia.
- [42] Norma venezolana covenin 879:1995. Productos derivados del petróleo. Determinación del carbón residual. Método conradson. Pág. 2-4.
- [43] Thommes, M., Cychosz, K., & Neimark, A. (2012). Advanced Physical Adsorption Characterization of Nano porous Carbons. Novel Carbon Adsorbents. 1era edición. Pág. 107-145.
- [44] Lozano, D., Cazorla, D., & Linares, A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. Carbon. Vol. 42(7). Pág. 1233-1242.
- [45] Martin, J. (1990). Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. Pág. 6-9, 84-94.
- [46] Apaydin, E., & Erulken, Y. (2015). A study on the porosity development for biomass based carbonaceous materials. Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers. Vol 54. Pág. 37-44.



- [47] Zhang, L., Kudo, S., Tsubouchi, N., Hayashi, J., & Norinaga, K. (2013). Catalytic effects of Na and Ca from inexpensive materials on in-situ steam gasification of char from rapid pyrolysis of low rank coal in a drop-tube reactor. *Fuel processing technology*. Vol. 113. Pág. 1-7.
- [48] Wagner, C., Riggs, W., Davis, L., Moulder, J., & Muilenberg, G. (1979). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Editorial Perkin-Elmer Corporation.
- [49] Lasurface.com. (Visitada el 20 de junio de 2016). Disponible en <http://www.lasurface.com>.
- [50] Meenan, B., Janet, H., & Brown, N. (1992). X-ray induced Beam Damage Observed during X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Studies of Palladium Electrode Ink Materials. *Surface and Interface Analysis*. Vol. 18. Pág. 187-198.
- [51] Barr, T. (1978). An ESCA Study of Termination of the Passivation of Elemental Metals. *The journal of physical chemistry*. Vol. 82(16). Pág. 1801-1810.
- [52] Kanedo, Y., & Suginochara, Y. (1977). Observation of Si_{2p} binding energy by ESCA and determination of O, O⁻ and O₂⁻ ions in silicates. Graduate School, Tohoku University. Vol.135. Pág. 285-289.
- [53] Borgmann, D., Hums, E., Hopfengartner, G., Wedler, G., Spitznagel, G., & Rademacher, I. (1993). XPS studies of oxidic model catalysts: internal standards and oxidation numbers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. Vol. 63. Pág. 91-116.
- [54] Briggs, D., & Seah, M. (1993). *Practical surface analysis*. Jhon Willey & sons.
- [55] Holm, R. (1981). *X-ray photoelectron spectroscopy*. Department of Applied Physics. Pág. 32-72.
- [56] Cook, M. (1975). X-Ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical chemistry*. Vol. 47(13). Pág. 2208-2213.
- [57] Dzhurinskii, B., Gati, D., Nefedov, V., & Salyn, V. (1975). Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides. *Russian journal of inorganic chemistry*. Vol. 20. Pág. 2307-2314.



- [58] Beccaria, A., Castello, G., & Poggi, G. (1995). Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels in sea water. *British Corrosion Journal*. Vol. 30(4). Pág. 283-287.
- [59] Conessa, J. *Curso básico de análisis térmico*. Universidad de Alicante: Club Universitario.
- [60] Sierra, I., Gómez, S., & Morante, S. (2010). *Análisis Instrumental*. 1era edición. Editorial Netbiblo SRL. Pág 6.
- [61] Wu, X., Tang, J., & Wang, J. (2016). A new active site/intermediate kinetic model for K_2CO_3 -catalyzed steam gasification of ash-free coal char. *Fuel*. Vol. 165. Pág. 59-67.