

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE PRODUCIR A ESCALA DE PLANTA PILOTO CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DEL COQUE PRODUCIDO POR COQUIFICACIÓN RETARDADA.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Pérez M. Jessica M.,
Tabares R. Angie Z.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE PRODUCIR A ESCALA DE PLANTA PILOTO CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DEL COQUE PRODUCIDO POR COQUIFICACIÓN RETARDADA.

TUTOR: Prof. José Córdova

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Pérez M. Jessica M.,
Tabares R. Angie Z.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, mayo de 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Jessica M. Pérez M. y Angie Z. Tabares R., titulado:

“Estudio de la factibilidad técnica de producir a escala de planta piloto carbón activado a partir del coque producido por coquificación retardada”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

Ing. Jorge Laine
Jurado

Prof. Leonardo Oropeza
Jurado

Prof. José Córdova
Tutor

DEDICATORIA

A mis seres queridos.

Jessica Pérez

A mí amada familia

Angie Tabares

AGRADECIMIENTOS

Este Trabajo Especial de Grado no se habría podido realizar sin el apoyo y colaboración de muchas personas y organizaciones a quienes expresamos nuestro agradecimiento. Deseamos extender un especial reconocimiento a:

José Córdova nuestro tutor.

Carmelo Bolívar. Facultad de Ciencias, UCV.

Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica (CCPP) Facultad de Ciencias, UCV

Amaya Sagarzazu y Gema González. Centro de Ciencias e Ingeniería de Materiales, (CCIM), IVIC.

Lola De Lima, Facultad de Ciencias, UCV.

Mirtha Romano, Centro de microbiología, IVIC.

Prof. Humberto Kum. Facultad de Ingeniería de Química, UCV.

Laboratorio de Separaciones Mecánicas, Facultad de Ingeniería de Química UCV.

Laboratorio de Físico-química, Facultad de Ingeniería Química, UCV

Elías Reyes. Y a todas las personas que de una u otra forma colaboraron para llevar a cabo este trabajo.

¡A todos Gracias!

Jessica Pérez

Angie Tabares

Pérez M., Jessica M.

Tabares R., Angie Z.

**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE PRODUCIR A
ESCALA DE PLANTA PILOTO CARBÓN ACTIVADO A PARTIR
DEL COQUE PRODUCIDO POR COQUIFICACIÓN
RETARDADA.**

Tutor: Prof. José Córdova.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química.

Año 2009, 118 p.

Palabras Claves: Activación, Coque de petróleo, Biorrestauración vegetal.

Resumen. Venezuela es un país con una gran producción de petróleo, lo cual ocasiona gran impacto en los suelos, por lo que actualmente se aplican varias técnicas que permiten descontaminarlo. Cuando el suelo esta libre de contaminantes se necesita restaurar la capa de vegetación, con fuentes de carbón activado, el cual es un material poroso de carbono con una capacidad de adsorción elevada. Con la implementación del carbón activado se propone una ruta novedosa en la biorrestauración vegetal.

La metodología seguida en este trabajo de investigación consistió en el estudio de tres métodos de activación, usando un *aditivo novedoso* y de bajo costo que permitió una activación más eficiente con CO₂ comercial y con un agente productor de CO₂. Estudiando diferentes variables que afectan el proceso, como tiempo, temperatura y relación másica.

El método de activación III fue el que proporcionó la mayor área superficial con un valor mayor a 100 m²/g, en este se usó el *aditivo novedoso* modificado, luego de impregnar se procedió a la activación con CO₂ generado in-situ.

El carbón activado obtenido a pesar de no poseer un área superficial tan alta como la de un carbón activado comercial, puede ser usado para la biorrestauración vegetal de suelos. Luego de analizar los resultados se procedió al diseño básico de una planta piloto multipropósito, realizando los diagramas de bloque del proceso (DBP), diagrama de flujo del proceso (DFP), y el diagrama de tuberías e instrumentación preliminar (DTI). Se diseñaron los equipos principales: tanque de impregnación y reactor de lecho fluidizado.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
Objetivos.....	5
Objetivo General.....	5
Objetivos Específicos.....	5
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	6
CAPÍTULO III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
1. Carbón activado	12
1.1. Definición.....	12
1.2. Procesos de activación.....	13
1.2.1. Activación Química.....	13
1.2.2. Activación Física.....	14
1.3. Estructura del carbón activado.....	15
1.3.1. Distribución de tamaño de poros.....	16
1.4. Usos del carbón activado.....	18
2. Coque de petróleo	20
2.1. Definición.....	20
2.2. Tipos de coque.....	20
2.3. Procesos de Manufactura del coque.....	21
2.3.1. Coquización Retardada.....	21
2.3.1.1 Descripción del proceso de coquización retardada...	22
2.3.2. Flexicoquización.....	24
2.3.3. Coquización fluidizada.....	25
3. Biorremediación	26
4. Adsorción	29
4.1. Definición.....	29

4.2. Tipos de adsorción.....	29
4.2.1. Adsorción Física.....	29
4.2.2. Adsorción Química.....	30
5. Planta Piloto.....	31
5.1. Aplicaciones de una planta piloto.....	31
5.2. Clasificación de las plantas pilotos.....	32
5.2.1. Clasificación por el tamaño.....	33
5.2.2. Clasificación por el propósito y la estrategia.....	34
5.2.3. Clasificación por tipo o filosofía de diseño.....	35
5.3. Diseño de una planta piloto.....	36
6. Diseño de Procesos.....	37
6.1. Ingeniería Conceptual.....	37
6.2. Ingeniería Básica.....	38
6.3. Ingeniería de Detalle.....	39
6.4. Bases de diseño.....	39
6.5. Criterios de diseño.....	39
6.6. Diagramas de procesos.....	40
6.6.1. Diagrama de bloque del proceso (DBP).....	40
6.6.2. Diagramas de flujo del proceso (DFP).....	40
6.6.3. Diagramas de tuberías e instrumentación (DTI).....	40
6.7. Estrategias de control.....	41
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA.....	43
Etapa I. Revisión bibliográfica.....	43
Etapa II. Desarrollo Experimental.....	43
1. EQUIPOS Y SISTEMAS USADOS.....	43
1.1. Equipos.....	43
1.1.1. Molino.....	43
1.1.2. Tamices.....	44
1.1.3. Vibrador de tamices.....	44
1.1.4. Manta de calentamiento.....	45

1.1.5. Controlador de temperatura.....	45
1.1.6. Mufla.....	46
1.1.7. Micrometrics FLOWSORB II 2300.....	46
1.1.8. pH-metro.....	47
1.2. Sistemas.....	48
1.2.1. Sistema de impregnación y lavado.....	48
1.2.2. Sistema de filtrado.....	48
1.2.3. SISTEMA 1. Método de activación I.....	49
1.2.4. SISTEMA 2. Método de activación II. Caso A.....	49
1.2.5. SISTEMA 3. Método de activación II. Caso B y método de activación III.....	50
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	51
2.1. Método de activación I.....	52
2.2 Método de activación II.....	52
2.2.1. Caso A.....	53
2.2.2. Caso B.....	53
2.2.2.1. Estudio de la relación másica de coque de petróleo y <i>agente activante</i>	53
2.2.2.2. Estudio del tiempo de impregnación.....	54
2.2.2.3. Estudio de la temperatura de activación.....	54
2.3. Método de activación III.....	55
3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO.....	55
Etapas III. Análisis de resultados.....	58
Etapas IV. Diseño de la planta piloto.....	59
CAPÍTULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	60
1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA (coque de petróleo).....	60
2. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN I.....	64
3. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN II.....	66
3.1. Caso A.....	66

3.2. Caso B.....	67
4. ANÁLISIS COMPARATIVO.....	71
CAPÍTULO VI. BASES DE DISEÑO.....	75
1. Capacidad de la planta.....	75
2. Localización de la planta.....	75
3. Características y condiciones de la materia prima.....	75
4. Especificaciones del producto final.....	76
5. Especificaciones de los insumos.....	76
6. Características de los servicios industriales.....	77
7. Factor de servicio.....	77
8. Manejo de efluentes.....	77
9. Requerimiento de almacén.....	77
10. Condiciones del sitio.....	78
11. Códigos y normas aplicables.....	78
12. Criterios de diseño.....	78
12.1. Tanque de agitación.....	79
12.2. Reactor.....	80
CAPÍTULO VII. INGENIERÍA BÁSICA.....	81
1. Diagrama de bloque del proceso.....	81
2. Diagrama de Flujo del proceso.....	83
3. Balance de masa del proceso.....	83
4. Descripción del proceso.....	87
4.1. Pretratamiento 1.....	87
4.2. Impregnación.....	87
4.3. Pretratamiento 2.....	87
4.4. Activación.....	87
4.5. Lavado.....	88
5. Hojas de especificaciones de los equipos diseñados.....	88
6. Estrategias de control.....	91
6.1. Tanque de impregnación.....	91

6.2. Mezclador.....	91
6.3. Reactor de lecho fluidizado.....	91
6.4. Enfriador de aire.....	92
6.5. Tanque de lavado.....	92
7. Diagramas de tuberías e instrumentación.....	92
8. Lista de equipos principales del proceso.....	92
CONCLUSIONES.....	97
RECOMENDACIONES.....	98
APÉNDICE.....	99
BIBLIOGRAFÍA.....	114

ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 1. Clasificación de los poros por tamaño. (Perry, 1999).....	17
Tabla N° 2. Características de la adsorción física y química. (Torral, 1973).	30
Tabla N° 3. Clasificación de las plantas pilotos por el tamaño. (Palluzzi, 1992).....	34
Tabla N° 4. Análisis elemental de Níquel y Vanadio del coque de petróleo.....	60
Tabla N° 5. Propiedades texturales del coque de petróleo.....	61
Tabla N° 6. Estudio del tiempo de impregnación en el método de activación I.....	64
Tabla N° 7. Comparación de las propiedades texturales en el método de activación I.....	65
Tabla N° 8. Comparación del área superficial del coque puro con el carbón activado obtenido por el método II caso A.....	66
Tabla N° 9. Estudio de la relación másica de materia prima y agente 1.....	67
Tabla N° 10. Estudio del tiempo de impregnación del método II caso B....	67
Tabla N° 11. Estudio de la temperatura de activación en el método II caso B.....	68
Tabla N° 12. Comparación de las propiedades texturales de las muestras obtenidas por el método de activación II caso B.....	69
Tabla N° 13. Resultado del método de activación III.....	70
Tabla N° 14. Análisis comparativo de las propiedades texturales.....	71
Tabla N° 15. Análisis comparativo del pH.....	71
Tabla N° 16. Especificaciones del coque de petróleo.....	76
Tabla N° 17. Especificaciones del carbón activado.....	76
Tabla N° 18. Condiciones del sitio de la ubicación de la planta.....	78

Tabla N° 19. Clasificación de los equipos de agitación (Walas, 1990).....	79
Tabla N° 20. Reactores de lecho fluidizado (Ulrich, 1984).....	80
Tabla N° 21. Balance de masa del proceso.....	86
Tabla N° 22. Lista de equipos del proceso.....	96
Tabla N° 23. Diámetro nominales de tuberías de acero comercial (Walas, 1990).....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
Figura N° 1. Tipos de carbón activado.....	13
Figura N° 2. a) Carbón no-grafitizable y b) Carbón grafitizable (Smisek y Cerny, 1970).....	15
Figura N° 3. Distribución de tamaño de poro.....	18
Figura N° 4. Unidad de coquización retardada (Gary, 2003).....	23
Figura N° 5. Unidad de flexicoquización. (Gary,2001).....	25
Figura N° 6. Unidad de coquización fluidizada (Speight, 2006).....	26
Figura N° 7. Simbiosis Micorrícica. (INFOR, 2005).....	28
Figura N° 8. Micorrizas de Suillus con Pinus. Miden 1,0-1,5 mm individualmente (CTFC, 1998).....	28
Figura N° 9. Carpóforo de Suillus (CTFC, 1998).....	28
Figura N° 10. Molino Magic Bullet.....	43
Figura N° 11. Tamices CISA luz 45 y 150 μm	44
Figura N° 12. Vibrador de tamices CISA.....	44
Figura N° 13. Manta de calentamiento ELECTROMANTLE.....	45
Figura N° 14. Controlador de temperatura Digi-Sense.....	45
Figura N° 15. Mufla Vulcan.....	46
Figura N° 16. Diagrama del FLOWSORB II 2300.....	47
Figura N° 17. FLOWSORB II 2300.....	47
Figura N° 18. pH-metro OAKTON.....	48
Figura N° 19. Sistema de impregnación.....	48
Figura N° 20. Sistema de filtrado.....	49
Figura N° 21. Sistema 1.....	50
Figura N° 22. Sistema 2.....	50
Figura N° 23. Sistema 3.....	51
Figura N° 24. FTIR del coque de petróleo.....	60
Figura N° 25. Isoterma de adsorción de N_2 a 77K del coque de petróleo...	61

Figura N° 26. Análisis termogravimétrico del coque de petróleo.....	62
Figura N° 27. Derivada del flujo de calor del análisis termogravimétrico del coque de petróleo.....	63
Figura N° 28. Isoterma de adsorción de la muestra sin impregnar con el aditivo novedoso y activada en un reactor vertical a 700°C durante 5 h con CO ₂ comercial.....	65
Figura N° 29. Isoterma de adsorción de la muestra impregnada 6 h con el aditivo novedoso y activada en un reactor vertical a 700°C durante 5 h con CO ₂ comercial.....	66
Figura N° 30. Isoterma de adsorción de la muestra impregnada 6 h con el aditivo novedoso y activada en mufla a 700 °C durante 5 h con CO ₂ generado in-situ.....	70
Figura N° 31. Isoterma de adsorción del coque.....	72
Figura N° 32. Isoterma de adsorción del carbón activado MERCK (Bohórquez, 2008).....	72
Figura N° 33. Isoterma de adsorción del carbón activado obtenido por el método II caso B.....	72
Figura N° 34. DRX del coque de petróleo sin tratamiento.....	72
Figura N° 35. DRX de un carbón activado comercial (MERCK) (Serrano, 2008.).....	73
Figura N° 36. MEB de un coque de petróleo (Aumento 100X) (Subero, Lyon y Betancourt, 2006).....	73
Figura N° 37. MEB de un carbón activado con área superficial BET de 1200 m ² /g (Aumento 500X) (Giraldo, García y Moreno, 2008).....	73
Figura N° 38. MET del carbón activado obtenido por el método III (Aumento 28500X).....	74
Figura N° 39. MET del carbón activado obtenido por el método III (Aumento 73000X).....	74
Figura N° 40. Diagrama de bloque del proceso.....	82
Figura N° 41. Diagrama de flujo del proceso N° 1.	84

Figura N° 42. Diagrama de flujo del proceso N°2.....	85
Figura N° 43. Diagrama de tuberías e instrumentación N°1.....	93
Figura N° 44. Diagrama de tuberías e instrumentación N°2.....	94
Figura N° 45. Diagrama de tuberías e instrumentación N°3.....	95
Figura N° 46. a) Isotherma de adsorción de H ₂ sobre Cu en polvo a 25 °C b) Isotherma de adsorción del N ₂ sobre sílice hasta el valor de su presión de vapor.....	100
Figura N° 44. Modelo de agitación en un tanque.....	109
Figura N° 45. Número de potencia Np frente a N_{Re} (McCabe, 2002).....	111

INTRODUCCIÓN

Venezuela es un país con una gran producción de petróleo, lo cual ocasiona un impacto en los suelos, debido a los derrames accidentales de este producto, a la producción de ripsos de perforación y a la acumulación de crudos de fosa. Actualmente se proponen varias técnicas para reducir el impacto ambiental de los procesos industriales. Una de éstas, es la biorremediación, que consiste en la incorporación de aditivos para facilitar la descomposición del crudo por las bacterias y otros microorganismos, con el propósito de subsanar el medio ambiente. Cuando el suelo esta libre de contaminantes se necesita restaurar la capa de vegetación, para lo cual el proyecto **“Evaluación de Desechos de Crudos Pesados como Productos Agrícolas para Restauración Vegetal”** propone el desempeño de micorrizas, es decir, la simbiosis entre los hongos y las raíces de las plantas, en la restauración y productividad vegetal con fuentes de carbón activado, el cual es una forma de carbón microcristalina que posee una estructura porosa desarrollada y una elevada superficie específica interna, lo que le proporciona una capacidad de adsorción elevada. Con la implementación del carbón activado se propone una ruta novedosa en la biorrestauración vegetal.

Se plantea establecer a escala de laboratorio las condiciones de operación de una planta piloto para la manufactura de carbón activado a partir del coque de petróleo, utilizando aditivos novedosos de bajo costo para la activación y ejecutar su diseño conceptual; como objetivo general de la siguiente Tesis de Grado. Con el diseño de la planta se podrá obtener en un futuro cantidades apropiadas de carbón activado para realizar caracterizaciones del producto y algunos ensayos de biorrestauración vegetal de suelos biorremediados, y darle valor a un residuo de la industria petrolera, contribuyendo a solucionar el problema de la contaminación ambiental.

El presente Trabajo Especial de Grado, consta de cuatro etapas, la primera se basó en la recopilación y revisión de la información relacionada con coque de petróleo, carbón activado, biorrestauración vegetal y plantas piloto, que permitió sentar las bases teóricas para el desarrollo del proyecto. La segunda etapa consistió de un desarrollo experimental, en la cual se obtuvieron varias muestras de carbón activado a partir de coque, y se realizó la caracterización de las mismas conjuntamente con la muestra original de coque. Dicha caracterización abarcó superficie específica, análisis elemental, diámetro y volumen de poros, difracción de rayos X (DRX) y Análisis termogravimétrico (TGA), a objeto de determinar las condiciones de laboratorio más apropiadas para la manufactura de carbón activado a partir del coque de coquificación retardada. En la tercera etapa se realizó un análisis comparativo de las propiedades texturales del coque original con las del carbón activado generado a escala de laboratorio y con las de un carbón activado comercial previamente caracterizado. En la cuarta etapa se realizó el diseño conceptual de una planta piloto multipropósito, que permitió establecer la configuración más apropiada de la planta para producir carbón activado a escala piloto y a establecer las correspondientes bases de diseño. Finalmente, se efectuó el diseño detallado de los principales equipos de la planta piloto, como son el tanque de impregnación y el reactor de lecho fluidizado.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La intervención del hombre sobre el medio ambiente es casi tan antigua como la humanidad. A partir de esto puede decirse que el ser humano no ha dejado de actuar en su medio, influyendo cada vez más sobre él y alterándolo, al objeto de obtener beneficios inmediatos directos e indirectos, las alteraciones que nuestra especie ha provocado, se presentan como un problema muy complejo (Seoanez,1996).

El manejo inadecuado de los materiales y residuos peligrosos, ha generado a escala mundial un problema de contaminación de suelos, agua y aire. Entre las más severas contaminaciones, se destacan las que se han derivado y todavía se generan, a causa de accidentes o actividades involucradas en las diferentes operaciones de extracción, transporte, refinación y otros usos del petróleo y sus diferentes derivados, en todos los países productores de hidrocarburos (López y otros, 2006). Hasta el 2004, el volumen de derrames accidentales de petróleo y sus derivados fue calculado en 1.5 millones de toneladas por año, afectando, suelo, agua y atmósfera (Ferrera, Rojas, Poggi, Alarcón y Cañizares, 2006).

Venezuela, es uno de los países del mundo con mayor producción de petróleo (para el período Octubre 2000-Enero 2001 se produjeron 3,1 millones de barriles por día) (OPEC, 2008); en consecuencia, la actividad petrolera en Venezuela ha generado una considerable cantidad de áreas geográficas impactadas por derrames accidentales de crudo, fosas de desechos, rípios de perforación o disposición temporal de desechos con hidrocarburo, por lo que todos los esfuerzos de investigación que se efectúen en pro de la descontaminación de los suelos para su recuperación ecológica tienen alta aceptación.

Para la recuperación de suelos contaminados por petróleo, se han utilizado tradicionalmente técnicas físicas y químicas, y más recientemente métodos biológicos

conocidos como biorremediación, este término está referido al uso de procesos biológicos mediante el cual los microorganismos transforman componentes degradables en compuestos como el CO₂, H₂O y biomasa microbiana entre otros, favoreciendo así la destoxificación. En la actualidad, ésta vía es una de las más usadas a nivel nacional e internacional, dada su efectividad y adaptabilidad en los trópicos y a sus costos altamente competitivos. (Infante, 2006)

Luego de aplicar la biorremediación al suelo, es necesario restaurar el medio edáfico, es decir la capa de vegetación del suelo, para esto el proyecto **“Evaluación de Desechos de Crudos Pesados como Productos Agrícolas para Restauración Vegetal”** plantea evaluar el desempeño de micorrizas, que es la simbiosis entre los hongos y las raíces de las plantas, en la restauración y productividad vegetal con fuentes de carbono de bajo costo y elevada actividad superficial. Además, proponer rutas novedosas de procesos de restauración de suelos, de ecosistemas y producción de inoculantes de bajo costo y fácil aplicación (Toro,2008); en este sentido, se ha considerado entre los objetivos de este proyecto, producir carbón activado a partir de residuos de la industria petrolera, específicamente de coque, trabajos previos como el presentado por Delgado en el 2001 indican, que a nivel de laboratorio es factible producir carbón activado utilizando como materia prima coque de petróleo y aditivos costosos de peligrosidad apreciable.

Debido a las cantidades cada vez mayores de petróleos pesados procesados, la producción de coque ha ido en aumento; para el 2004 la producción nacional de coque de petróleo fue de 38.50 MB/D (miles de barriles por día) (PODE 2004). La alta disponibilidad del coque de petróleo y su bajo costo tornó este residuo atractivo para el sector industrial (Santos y Silva, 2008).

Como fase inicial del citado proyecto, se plantea realizar el Trabajo Especial de Grado que se presenta en esta propuesta y que tiene como finalidad diseñar una planta piloto que permita obtener cantidades apropiadas de carbón activado para realizar ensayos de biorrestauración vegetal de suelos biorremediados, darle valor a

un residuo y contribuyendo a solucionar el problema de la contaminación ambiental. Como resultado de la ejecución de esta Tesis de Grado quedarán sentadas las bases para etapas posteriores del proyecto que incluyen la construcción y puesta en marcha de la planta piloto requerida.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Establecer a escala de laboratorio las condiciones de operación de una planta piloto para la manufactura de carbón activado a partir del coque de petróleo, utilizando aditivos novedosos de bajo costo para la activación y ejecutar su diseño conceptual.

Objetivos Específicos:

1. Establecer a escala de laboratorio las condiciones adecuadas para la manufactura de carbón activado a partir de coque.
2. Determinar las propiedades físico-químicas del coque y del carbón activado generado a escala de laboratorio.
3. Realizar un análisis comparativo de las propiedades físico-químicas del carbón activado producido con las del coque original y con las de un carbón activado comercial.
4. Ejecutar el diseño conceptual de una planta piloto para la manufactura de carbón activado a partir de coque de petróleo.
5. Diseñar los equipos principales de la planta piloto de manufactura de carbón activado.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

El uso de los materiales de carbón se pierde en la historia, de forma que es prácticamente imposible determinar con exactitud cuando el hombre comenzó a utilizarlos. Lo cierto es que antes del uso de lo que en la actualidad denominamos carbones activos, es decir, carbones con una estructura porosa altamente desarrollada, ya se emplearon como adsorbentes el carbón vegetal, o simplemente maderas parcialmente desvolatilizadas o quemadas.

El primer uso conocido fue hallado en Tebas (Grecia), en una inscripción de 1550 A.C. que describe el uso de carbón vegetal como adsorbente para determinadas prácticas medicas. Luego en el año 400 A.C Hipócrates recomendaba filtrar el agua con madera carbonizada, con el fin de evitar malos olores, sabores y evitar enfermedades. En relación al tratamiento de agua para consumo humano, recientes estudios indican que ya en el 450 A.C. en los barcos Fenicios se almacenaba el agua para beber en barriles con la madera parcialmente carbonizada. (Bandosz , 2006)

Sin embargo, la primera aplicación del carbón como adsorbente de fase gas no tuvo lugar hasta el año 1793, cuando D.M. Kehl utilizó madera carbonizada para mitigar los olores producidos por la gangrena y además también recomendaba filtrar el agua con este material. (Bandosz , 2006)

A nivel industrial se usó por primera vez en Inglaterra en 1794, donde el carbón activado es usado como agente decolorante en el proceso de obtención de azúcar, este evento marca el inicio de la investigación del uso de este como adsorbente en fase líquida; en 1812 esta empresa patenta en Gran Bretaña el uso de la madera carbonizada en la producción de azúcar. Unos años más tarde en 1854 se comenzó a usar la madera carbonizada en adsorción de gases a gran escala, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las

cloacas, mientras en 1872 se usaron máscaras de gas con filtros de carbón en industrias químicas para impedir que los vapores del mercurio fueran inhalados. (Bandosz, 2006)

El término *adsorción* fue usado en 1881 por Kayser por primera vez para describir como los carbonizados atrapan los gases. Por esta misma época R. von Ostrejko descubre el carbón activado tal y como se conoce en la actualidad y en 1901 patentó dos formas distintas de obtenerlo:

- Carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metales; lo cual resultó la base de lo que hoy en día es la activación química.
- Gasificación de materiales previamente carbonizados con vapor de agua o CO_2 ; es decir una activación física ó térmica.

La Primera Guerra Mundial, y el uso de agentes químicos durante esta contienda, trajeron como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar máscaras de gas. Nikolai Zelinski, profesor de la Universidad de Moscú, fue el primero en sugerir el uso de carbones activos en filtros para mascarar antigas; por este motivo, en Estados Unidos se desarrollo la técnica para utilizar cáscara de coco como material prima para la obtención de carbones activados. Sin duda, este acontecimiento fue el punto de partida para el desarrollo de la industria del carbón activo. (Bandosz , 2006)

El carbón activo es un adsorbente de uso extendido y desde su introducción a principios del siglo pasado, ha habido desarrollos continuos en su fabricación y aplicación. Especialmente desde el fin de la segunda Guerra Mundial, los usos se han ampliado mucho y nuevas aplicaciones para este material continúan siendo encontradas. Durante el mismo período ha habido una expansión considerable en la teoría fundamental relacionada con la adsorción, esto ha ayudado mucho, en lo que se refiere al carbono activo, por el advenimiento de métodos que permiten examinar su estructura, su superficie y el proceso de adsorción con éxito en un cierto detalle. (Smisek y Cerny 1970). Todo esto ha llevado a investigaciones que se han

desarrollado en nuestro país en relación al tema; especialmente en la Universidad Central de Venezuela se han realizado los siguientes Trabajos Especial de Grado:

- **“Obtención de carbón activado a partir de aserrín nacional”** por Flores O, José en 1971. En este trabajo se realizó un estudio de la calidad, como decolorante en soluciones de azúcar, del carbón activado producido a partir de diversas maderas y su comparación con los resultados reportados por la industria azucarera, Flores O, José concluye que con la madera saqui-saqui se obtiene un porcentaje de decoloración similar al obtenido por los carbones comerciales.
- **“Factibilidad técnico económica de producción de carbón activado a partir de cáscara y concha de coco”** por Benito P, Antonio en 1979. El autor concluye que es factible tanto técnicamente como económicamente la producción de carbón activado en Venezuela a partir de concha y cáscara de coco.
- **“Carbón activado a partir de desechos agrícolas nacionales”** por Albert L, Pedro en 1980. Este trabajo tiene como objetivo analizar la factibilidad técnica de obtener carbón activado a partir de bagazo de caña de azúcar, concha y cáscara de coco. Los autores concluyeron que es posible la obtención de carbones activados rentables a partir de desechos agrícolas.
- **“Estudio preliminar para la obtención de carbón activado a partir de cáscara de arroz”** por Mota U, Rosa en 1987. En este trabajo la autora realizó pruebas experimentales en las que estudio el tiempo y temperatura de calcinación y la producción de carbón activo en lecho fluidizado y en lecho fijo, realizando la activación con vapor de agua a diferentes temperaturas, para obtener el tiempo y la temperatura de calcinación óptimo.

Otros trabajos relacionados con la preparación de carbón activado, realizados en Venezuela son los siguientes:

- **“Manufactura de carbón activado de cáscara de coco en un horno rotatorio en pequeña escala”** por Laine, Simoni y Calles en 1991. El objetivo de este trabajo fue encontrar datos preliminares que permitieran el diseño de un horno de activación a gran escala. El carbón activado fue preparado a 800 °C en un horno rotatorio a pequeña escala con cáscara de coco fresca y precarbonizada, utilizando una mezcla de vapor y aire. Obteniendo un carbón con área de 1400 m²/g y con la estructura formada principalmente de microporos.
- **“Preparación y caracterización de carbón activado de cáscara de coco impregnada con ácido fosfórico”** por Laine, Calafat y Labady en 1989. En este trabajo se estudia el efecto de los parámetros de activación y las características de los carbones resultantes de la activación de cáscara de coco con ácido fosfórico. Los autores concluyeron que la temperatura óptima de activación fue 450 °C y el aumento de la concentración de ácido de la solución contribuye al aumento del área superficial.
- **“Factores que afectan la preparación de carbones activados de la cáscara de coco catalizada por potasio”** por Laine y Calafat en 1990. En este trabajo se estudio el efecto de la concentración y el pH de diferentes soluciones de potasio en la preparación de carbones activados a partir de la cáscara de coco, usando CO₂ como gas activante a 800 ° C. Se encontró una correlación directa entre el pH de la solución y el área superficial.
- **“Preparación de carbón activado a partir de monolitos de madera”** por Mariana López en 1995. En este trabajo se preparo carbón activado a partir de monolitos de madera, utilizando el método de activación químico con ácido fosfórico y cloruro de cinc como agentes activantes a una temperatura de 450 °C. Obteniéndose con el ácido fosfórico áreas superficiales alrededor de 1900 m²/g y con cloruro de cinc hasta 3100 m²/g.

En lo que respecta al uso de coque de petróleo como materia prima para la producción de carbón activado Delgado realizó en el 2001 un trabajo titulado

“Estudio de la Obtención de Adsorbentes a partir de Carbones Venezolanos Bituminosos y Coque Retardado de Petróleo” en el que se estudió el aprovechamiento de carbones venezolanos y coque retardado de petróleo como precursores en la preparación de carbones activados de alta porosidad, que eventualmente pudieran ser utilizados en la purificación de efluentes líquidos generados en plantas químicas. En éste trabajo, se estudia la producción de carbón activado a partir de coque de petróleo, usando como agentes activante, hidróxido de potasio, el dióxido de carbono y vapor de agua.

En la actualidad existen variedad de patentes relacionadas a la producción de carbón activado y son numerosas las que continuamente están siendo aprobadas y licenciadas, en la oficina de patentes y marcas registradas de Estados Unidos, sin embargo, en Venezuela en el registro del Servicio Autónomo de la Propiedad Intelectual (SAPI) no se encontraron patentes relacionadas a este tema. Las patentes más importantes encontradas en la oficina de patentes y marcas registradas de Estados Unidos a partir del año 2001 son las siguientes:

- **Solicitud de patente de Estados Unidos por Nakahara, F.; Kizaki, K.; Miyake, A.; KURARAY CHEMICAL CO., LTD N° 20080063592 con el nombre “Carbón activado esférico y proceso para producirlo”:** El producto tiene diámetro de partícula en el rango de 0.5 a 20 mm y puede ser producido mezclando un material carbonoso con un enlazante carbonizable; obteniendo la mezcla en forma de hebra; luego se transportan rodando para obtener la forma esférica con el tamaño de la partícula adecuado, después se realiza la carbonización y por último se activa bajo condiciones apropiadas.
- **Solicitud de patente de Estados Unidos por Sakurai, H.; Kitahara, M.; Hirata, M.; Sawaki, T.; TEIJIN LIMITED N° 20070054580 con el nombre “Carbón activo fibroso y tela de carbón activado”:** Este carbón activo fibroso tiene poros en la superficie con diámetro en un rango de 0.1 a

200 nm y tiene un diámetro de fibra de menos de 1000 nm.. Un carbón activo fibroso es manufacturado de forma semejante a un carbón activo granular, en principio, poniendo un carbón fibroso bajo una temperatura de 800 °C o más y permitiéndole experimentar una reacción de gasificación, obteniendo una tasa de adsorción 100 a 1000 veces la de un carbón activo granular.

- **Solicitud de patente de Estados Unidos por Schonfeld, M.; Schonfeld, R.; N° 20060148645 con el nombre “Carbón activo esférico”:** La invención relaciona a carbón activo esférico tiene una distribución de tamaño de poro mayoritariamente entre 1,2 y 3,3 nm. Según esta invención el carbón esférico es obtenido de esferas de polímeros, la estructura del polímero contiene grupos funcionales separable, los grupos funcionales son separados de la estructura del polímero, luego las esferas de polímero poroso obtenidas son sometidas a pirolisis y opcionalmente a una etapa de activación.

- **Solicitud de patente de Estados Unidos por Kuo, M. N° 20020132736 con el nombre “Método de manufacturar carbón activo por regeneración de polvo carbón”:** La presente patente describe un método de manufactura de carbón activo por regeneración de polvo de carbón triturado de neumáticos desechados, posteriormente el polvo de carbón es carbonizado y activado en un reactor de lecho fluidizado, luego de la reacción se enfría y se recupera el polvo de carbón activo.

CAPÍTULO III

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. CARBÓN ACTIVADO

1.1. Definición

Gomes, Acedo y López (1996), definen el carbón activado como un material poroso de carbón, que suele prepararse por carbonización y activación de materiales de orígenes diversos, tales como carbones minerales, maderas, carbón vegetal, turba, subproductos agrícolas, cáscaras, semillas de frutas, coque de petróleo, etc. y que se caracteriza por sus propiedades adsorbentes y catalíticas.

Cualquier material carbonoso, sea de origen natural o artificial, animal, vegetal, o mineral, puede ser transformado en carbón activado, si es tratado apropiadamente. El grado de activación obtenido depende de la materia prima empleada y del proceso de activación aplicado. (Deiana, Petkovic y Noriega, 1998).

Muchas de las aplicaciones del carbón activado, se basan en su gran capacidad de adsorción, la cual depende de sus propiedades texturales (superficie, porosidad, y distribución de porosidad) y de los grupos funcionales (complejos u óxidos) superficiales. Un carbón activado ha de poseer una buena distribución de porosidad (poros de diferentes tamaños) que permita el transporte de masa y elevada superficie, para que el número de centros activos (átomos de carbono con valencias residuales insaturadas, que consecuentemente, son más reactivos) (Smisek y Cerny, 1970), sea mayor, así como grupos superficiales de composición química y en una cantidad y concentración apropiadas.

Generalmente se presenta en dos apariencias: carbón activado granulado, que consiste en partículas de 0.1 – 1 mm de diámetro y carbón activado en polvo, en

el que la mayoría de las partículas tienen diámetro de 50-100 μm (Manahan, 2006). El carbón activado granulado se puede dividir en carbón activado troceado o sin forma y en carbón activado conformado o con forma específica como se observa en la fig.1.

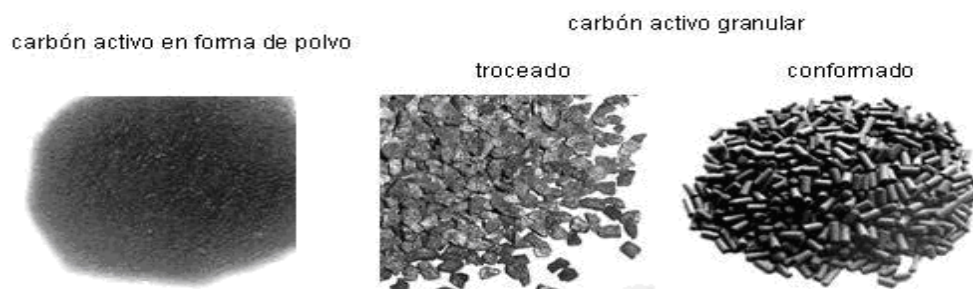


Figura N° 1. Tipos de carbón activado

1.2. Procesos de activación

El carbón activado se puede preparar por dos procesos, conocidos como: “Activación Química” y “Activación Física”, sin embargo estos términos no expresan la naturaleza real de los procesos (Smisek y Cerny, 1970), pero son términos ya establecidos y son usados generalmente en la literatura y en la práctica.

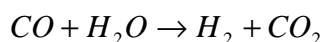
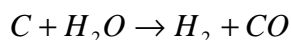
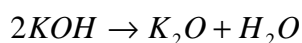
Smisek y Cerny, (1970), menciona que los procesos básicos de producción (Activación Química y Activación Física) se pueden combinar de diferentes maneras. El carbón químicamente activado se somete a la activación adicional con vapor (Activación física), para aumentar el número y el tamaño de poros.

1.2.1. Activación Química

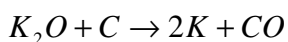
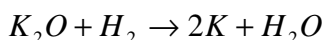
Por lo general la materia prima para esta activación es de origen vegetal, como la madera. Se utiliza un agente químico activante, cuya acción consiste en la eliminación del agua de la celulosa (producto básico de la materia prima), a la vez que restringe la eliminación de volátiles e impide parcialmente la contracción de la partícula al carbonizar, creando así el

sistema poroso (Rodríguez, 2003). La materia prima se impregna con una solución concentrada del agente activante (generalmente cloruro de zinc, ácido fosfórico, e hidróxidos de los metales de álcalis), durante un tiempo, posteriormente se carboniza en un horno rotatorio a elevadas temperaturas (alrededor de 800 °C), en una atmosfera inerte (N₂), para evitar reacciones no deseadas, el producto carbonizado del horno se lava para eliminar el agente activante, obteniéndose un buen carbón activado.

El hidróxido de potasio es usado como activante, principalmente cuando el precursor es coque de petróleo, las reacciones que ocurren a 400°C son las siguientes:



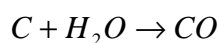
Las que tienen lugar a temperaturas mayores de 700°C son las siguientes:



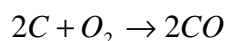
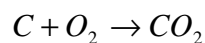
1.2.2. Activación Física:

La materia prima se descompone térmicamente a 800-1000 °C en ausencia de aire, eliminándose una gran cantidad de volátiles ricos en oxígeno, nitrógeno y carbono, quedando un residuo carbonoso, denominado carbonizado, con una porosidad rudimentaria y escasa capacidad adsorbente. En una segunda etapa (activación), el carbonizado reacciona parcialmente con un gas oxidante, generalmente vapor de agua a temperaturas del orden de 800-950 °C, donde se eliminan selectivamente átomos de carbono, creando una porosidad interna (Rodríguez, 2003).

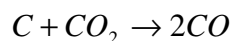
La reacción de activación de carbón con vapor de agua es la siguiente:



Al activar con oxígeno se produce simultáneamente dióxido de carbono y monóxido de carbono:



Cuando se usa dióxido de carbono como activante ocurren las siguientes reacciones:



1.3. Estructura del carbón activado

Los materiales carbonosos a excepción del diamante son divididos en dos clases atendiendo a su naturaleza estructural, en carbones grafitizables, estos son ópticamente anisotrópicos y no-grafitizables o isotrópicos. Los materiales carbonosos grafitizan a temperatura mayor de 1000 °C aumentando el número de capas paralelas y forman la estructura hexagonal propia del grafito, mientras que los no-grafitizables así sean sometidos a un tratamiento térmico a 3000 °C, no presentan en difracción de rayos X las bandas tridimensionales de difracción características de la estructura hexagonal del grafito, estas estructuras se pueden observar en la figura 11. (Smisek y Cerny, 1970)

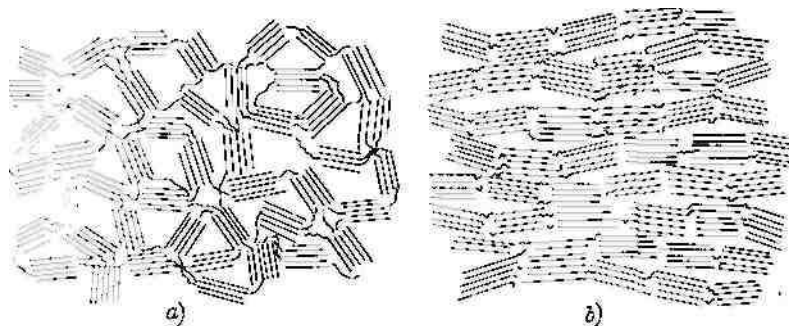


Figura N° 2. a) Carbón no-grafitizable y b) Carbón grafitizable (Smisek y Cerny, 1970)

El carbón activado es no grafitizable debido a que las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se denominan poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una gran área superficial.

Existen dos tipos de estructura para los carbones activo en base a los análisis de difracción de rayos X. El primer tipo de estructura denominado **estructura turbostráctica** consiste en microcristales elementales; éstos están en capas paralelas de átomos de carbón hexagonales, esta estructura difiere del grafito, en que los planos paralelos no están orientados perfectamente con respecto a su eje perpendicular común, el desplazamiento angular de una capa con respecto a otra es al azar y las capas se traslapan una a otra de forma irregular. El segundo tipo de estructura presenta un alto grado de desorden, con láminas de carbonos dobladas y defectuosas, enlazados por heteroátomos. (Smisek y Cerny, 1970).

La capacidad adsorbtiva del carbón activado viene dada principalmente por el área superficial, su distribución de tamaño de poros y los grupos funcionales que están presentes en su superficie. El área superficial es la medida de la magnitud de la superficie del poro desarrollada dentro de la matriz del carbón activado; durante el proceso de activación el carbón se transforma en una estructura porosa de elevada área superficial. (Delgado, 2001).

1.3.1. Distribución de tamaño de poros.

Muchos adsorbentes son caracterizados por la distribución de tamaño de poros. La distribución de los poros pequeños son normalmente determinados por análisis, usando alguno de los métodos disponibles de isothermas de adsorción de nitrógeno criogénica, como lo son el método de BET y el método de un solo punto; mientras que la distribución de poros grandes normalmente es determinada por porisimetría de mercurio. (Perry, 1999).

La tabla N°1 muestra la clasificación de la IUPAC de los poros por tamaño, entendiéndose que las dimensiones de los poros corresponden a la distancia de las paredes de los mismos.

Los macroporos actúan como poros de acceso de las moléculas a los poros situados en el interior de la partícula de carbón. Desde el punto de vista de

cantidad adsorbida, no son tan importantes ya que su superficie es, relativamente pequeña.

Los mesoporos sirven de unión entre los macroporos y los poros mas pequeños, y son por tanto, muy importantes en la velocidad de adsorción de un gas en el carbón. En ellos tiene lugar la histéresis, que es la desviación que presenta el camino de seguido por la desorción en relación a la adsorción (Ramos y Criollos, 1989), y la condensación capilar con el adsorbato en estado liquido. El área superficial correspondiente a los mesoporos es relativamente baja en la mayoría de los carbones activos.

Los microporos son los principales responsables de la capacidad de adsorción de un carbón activado. Se originan en el proceso de carbonización, y son desarrollados y ensanchados en el proceso de activación. Se llenan con el adsorbato como liquido a presiones relativamente bajas y por ser de tamaños comparables a las moléculas se descarta la posibilidad de condensación capilar. (Perry, 1999).

En la fig. 3 se observa una representación esquemática de la distribución de poros en un carbón activado.

Tabla N°1. Clasificación de los poros por tamaño. (Perry, 1999)

Tipo	Diámetro de poro (w)
Microporo	$w < 2\text{nm}$
Mesoporo	$2\text{ nm} < w < 50\text{ nm}$
Macroporo	$w > 50\text{ nm}$

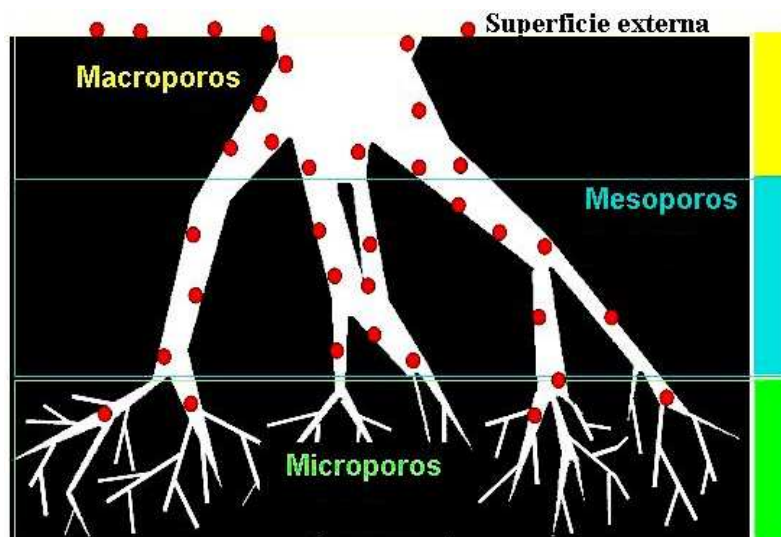


Figura N° 3. Distribución de tamaño de poro.

Dado que la adsorción involucra la acumulación de moléculas en la superficie de un adsorbente, la cantidad de acumulación de la sustancia depende en gran medida del tamaño de esta área superficial. El exterior de la superficie representa un papel limitado en este proceso, más importante es el tamaño de la superficie interior, que es formada por innumerables poros y capilares en el carbón activado. (Gregg y Sing, 1967).

Experimentalmente se puede determinar, el volumen de gas adsorbido por unidad de adsorbente o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el gas a una determinada presión; estas medidas se realizan, de ordinario, a temperatura constante y los resultados se representan gráficamente en la llamada *isoterma de adsorción*. (Toral, 1973)

1.4. Usos del carbón activado

Las aplicaciones del carbón activado se basan fundamentalmente en sus buenas propiedades adsorbentes (alta superficie y porosidad) y su escasa especificidad frente al proceso de adsorción (aunque algunas aplicaciones específicas se basan

en su reactividad y propiedades catalíticas). Tales características propician que el carbón activado se use principalmente para eliminar contaminantes del aire, agua y otros líquidos; algunos de los contaminantes fuertemente retenidos en el carbón activado son:

- Contaminantes orgánicos: colorantes y compuestos coloreados, gran cantidad de compuestos aromáticos (derivados bencénicos, fenoles, compuestos aromáticos (derivados bencénicos, fenoles, nitratos, etc.) pesticidas, diversas macromoléculas orgánicas (sustancias húmicas, etc.).
- Contaminantes inorgánicos: ácido hipocloroso y cloro, amoníaco, cloruro de mercurio (II), cianuros, dicromatos, yodo, molibdatos, permanganatos, etc. (Rodríguez, 2003).

Debido a la gran variedad de contaminantes que puede eliminar el carbón activado, tiene diversos usos industriales: proceso de recuperación de disolventes, desodorización del aire, máscaras de protección, purificación del aire en industrias, separación de mezclas en hidrocarburos, procesos de decoloración de vinos, cervezas y productos químicos de naturaleza diversa, tratamiento de aguas potables y residuales.

Otro importante uso del carbón activado, que actualmente está en estudio, es en la recuperación de suelos. En este caso el carbón actúa como soporte o acarreador en la inoculación de microorganismos al suelo para favorecer el crecimiento y desarrollo de las plantas, estos microorganismos pueden ser hongos micorrizicos. Además, la porosidad del carbón activado aumenta la capacidad del suelo para retener materia orgánica, agua y nutrientes orgánicos disueltos, reduciendo significativamente la pérdida de nutrientes a causa de la lluvia. Estos estudios están basados en las propiedades de la *terra preta* o tierra negra que es un término que se utiliza para referirse a un tipo de suelo oscuro y fértil, encontrado en la cuenca del Amazona y que tiene una alta resistencia de la descomposición de la materia orgánica, así como una gran capacidad para retener nutrientes y agua. Los principales componentes de este suelo son: a) suelo “natural”, b) carbón

vegetal, c) fragmentos de objetos de cerámica, d) desechos orgánicos como residuos vegetales, heces de animales y huesos de pescado y e) miles de microorganismos diferentes.

2. COQUE DE PETROLEO

2.1. Definición

El Coque es un material sólido, carbonoso, producido del petróleo pesado, durante el procesamiento térmico. Se caracteriza por su alto contenido de carbono (95% en peso), el color varía de gris a negro, y el material es insoluble en solventes inorgánicos. (Speight, 2006)

2.2. Tipos de coque

Dependiendo de su forma física, el coque puede ser clasificado como coque esponja (sponge), aguja (needle) o perdigón (shot).

- a) **Coque esponja:** Se le denomina esponja por su apariencia similar a la de la esponja, tiene forma de trozos sólidos, porosos, irregulares, cuyo tamaño abarca de 20 pulgadas hasta polvillo muy fino (Gary; 2001). Se produce por alimentación de residuos de petróleo pesado de alto contenido de resinas y asfaltenos. Los asfaltenos están constituidos por carbono, nitrógeno, oxígeno, vanadio, azufre y níquel, y las resinas son similares en estructura a los asfaltenos, pero presentan mayores cantidades de nitrógeno y azufre. (Subero y otros, 2006)
- b) **Coque aguja:** Su nombre se deriva de su estructura cristalina alargada y se produce a partir de materias primas altamente aromáticas cuando la unidad de coquización opera a presiones elevadas, (Gary, 2001).
- c) **Coque perdigón:** Se produce ocasionalmente, su nombre es debido a las agrupaciones de pequeñas esferas del tamaño de un perdigón.

Otra clasificación, es dependiendo del proceso: El coque obtenido directamente del proceso de coquizado retardado, es llamado **coque verde**, debido al mayor contenido de componentes volátiles. En otra unidad operacional, el coque verde es sometido a un proceso llamado calcinación, formando el llamado **coque calcinado**. En 2004 Meyer dijo que la calcinación, es el proceso en el cual el coque de petróleo se somete a temperaturas altas (aproximadamente 2400 °F), en una atmósfera de reducción para liberar a grupos metílicos e hidrógeno que se atan a los anillos aromáticos. El coque calcinado producido es carbón casi puro con el contenido de hidrógeno muy bajo. La calcinación reduce la humedad y el contenido de materia volátil del coque y mejora sus características físicas. El coque correctamente calcinado tiene buena “fuerza física” y alta conductividad eléctrica, que son críticas para el uso en las industrias de aluminio y de acero.

2.3. Procesos de Manufactura de Coque

Según Speight (2006), la manufactura de coque puede ser por medio de tres procesos distintos: el coquizado retardado, el coquizado fluidizado y el flexicoquizado.

2.3.1. Coquización Retardada :

Según Gary (2003) la coquización puede considerarse como un proceso de craqueo térmico en el cual uno de los productos finales es el coque. Este procedimiento se desarrolló para minimizar la producción de fuel oil residual por craqueo térmico de residuos de vacío, gas oil y alquitranes térmicos. En las primeras refinerías el craqueo térmico producía depósitos indeseables de coque en los calentadores; luego se encontró que los calentadores podían diseñarse para alcanzar temperaturas por encima del punto de coquización de los productos residuales sin formación significativa de coque en los calentadores, lo que requería altas velocidades en los calentadores. Mediante un tambor compensador aislado en el efluente calefactor se conseguía un

tiempo suficiente para que la coquización tuviera lugar antes del proceso siguiente y de esto proviene el término de coquización retardada.

2.3.1.1. Descripción del proceso de coquización retardada:

En el 2003 Gary indicó que la alimentación fresca líquida y caliente es cargada a la columna de fraccionamiento dos a cuatro platos por encima de la zona de vapor, con el fin de vaporizar las sustancias más ligeras, además para conseguir que los vapores provenientes del tambor de coque se enfríen, previniendo así la formación significativa de coque en la columna de fraccionamiento y condensando una porción de los pesados, para reciclarlos.

La alimentación restante se combina con el reciclado condensado y se bombea desde el pie de la columna de fraccionamiento a través del calentador del coquizador, donde se vaporiza parcialmente, y luego pasa a uno de los dos tambores de coque; la porción no vaporizada del efluente del calentador sedimenta en el tambor de coque, donde el efecto combinado del tiempo de retención y la temperatura dan lugar a la formación de coque.

Los vapores del tope del tambor vuelven al fondo de la columna de fraccionamiento, estos vapores están formados por agua y por los productos de la reacción de craqueo formados por gas, nafta y gasóleos.

Por otra parte, el plato de extracción de gasóleo en la columna de fraccionamiento esta dos o tres platos por encima de la alimentación fresca de la columna, estos platos en conjunto con el reflujo de gasóleo parcialmente enfriados minimizan el arrastre de alimento fresco o de líquido de reflujo proveniente del agotador de gasóleo.

La extracción lateral pasa a una columna de agotamiento que generalmente tiene de seis a ocho platos y una entrada de vapor por debajo del plato inferior, para vaporizar los componentes ligeros y controlar el

punto de ebullición inicial del gasóleo. Luego el vapor y los cortes ligeros se recirculan desde el tope del separador a la columna de fraccionamiento, uno o dos platos por encima del plato de extracción, mientras que un sistema de reflujo por bombeo en el plato extracción de gasóleo para recuperar el calor quitado por el condensador del separador.

Por ultimo, cuando el tambor de coque en servicio se llena hasta un margen de seguridad, el efluente del calentador se cambia al tambor de coque vacío y se aísla el tambor lleno, se le inyecta vapor para eliminar los vapores de hidrocarburos, se enfría mediante llenado con agua, luego se abre y se retira el coque.

El proceso descrito anteriormente puede ser observado en la fig. 4.

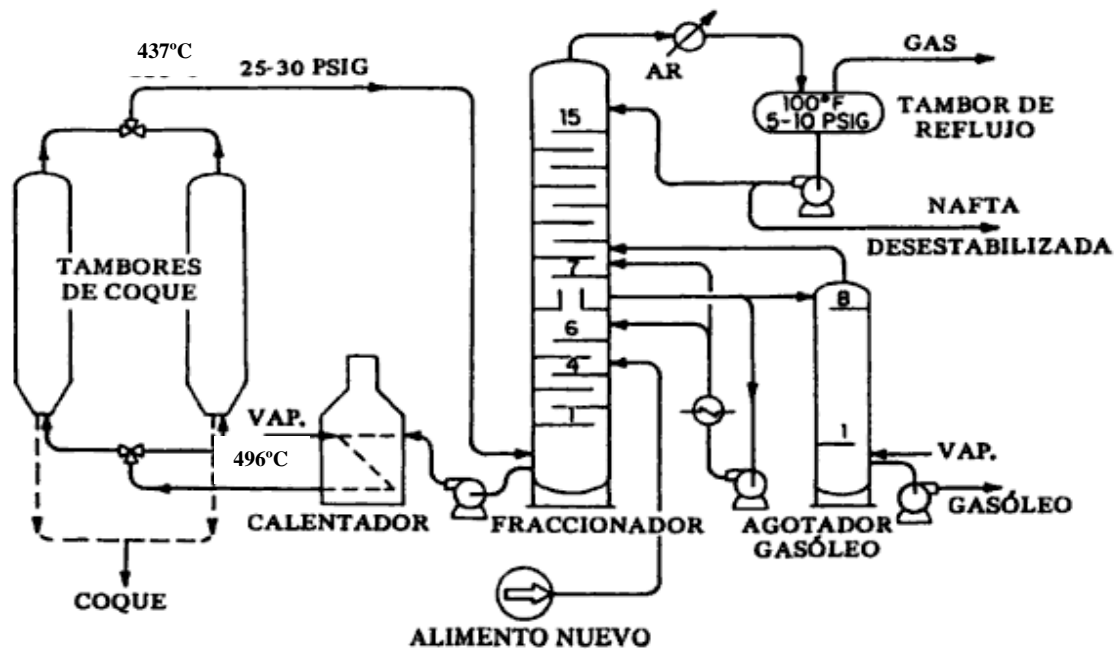


Figura N° 4. Unidad de coquización retardada (Gary, 2003)

2.3.2. Flexicoquización:

El proceso de flexicoquización fue diseñado entre 1960 y 1970, con el objeto de disminuir el exceso de coque en vista de la gradual incursión de pesados en los procesos de operación de las refinerías. (Speiht, 2006)

Según Gary (2001) la alimentación puede ser cualquier aceite pesado, como residuo de vacío, alquitrán de carbón, petróleo de esquisto bituminoso. Como se observa en la fig. 5 la alimentación es precalentada al entrar en contacto con material fluidizado caliente del coque, en el reactor de lecho fluidizado la temperatura es de 510 a 540 °C para que ocurra el craqueo. El vapor producto del craqueo pasa a través de separadores ciclónicos en el tope del reactor para separar las partículas de coque arrastradas.

El coque producido por el craqueo es depositado como películas delgadas en la superficie de las partículas de coque en el lecho fluidizado del reactor. Luego el coque fluye al calentador que es también fluidizado, el coque es calentado a 593 °C, siendo la principal función del calentador transferir calor del gasificador al reactor.

El coque pasa al tercer lecho fluidizado en el gasificador donde reacciona con aire y vapor para producir CO, H₂, CO₂ y N₂, el azufre es convertido en H₂S y el N₂ se convierte en NH₃. Este gas fluye del tope del gasificador a la parte inferior del calentador donde sirve para fluidificar el lecho del calentador y proporcionar el calor necesario en el reactor.

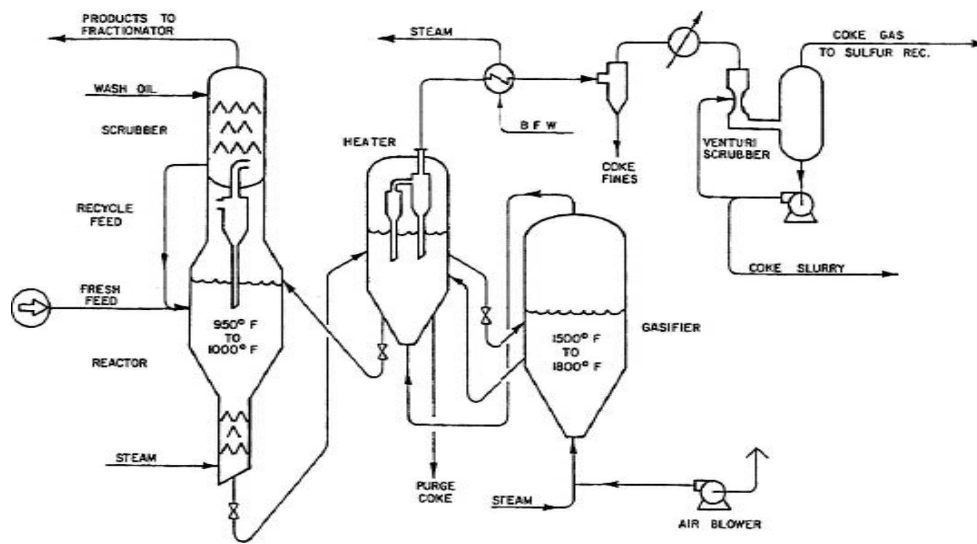


Figura N° 5. Unidad de flexicoquización. (Gary,2001)

2.3.3. Coquización fluidizada:

La coquización fluidizada es una versión simplificada del proceso de flexicoquización. En el proceso de coquización fluidizada solamente un poco del coque se quema para satisfacer la demanda de calor del reactor; el coque se retira del calentador y no es gasificado como en el proceso de flexicoquización. Por lo tanto, solamente dos lechos fluidizados se utilizan en el proceso de coquización fluidizada, (Gary, 2001) como se observa en la fig. 6.

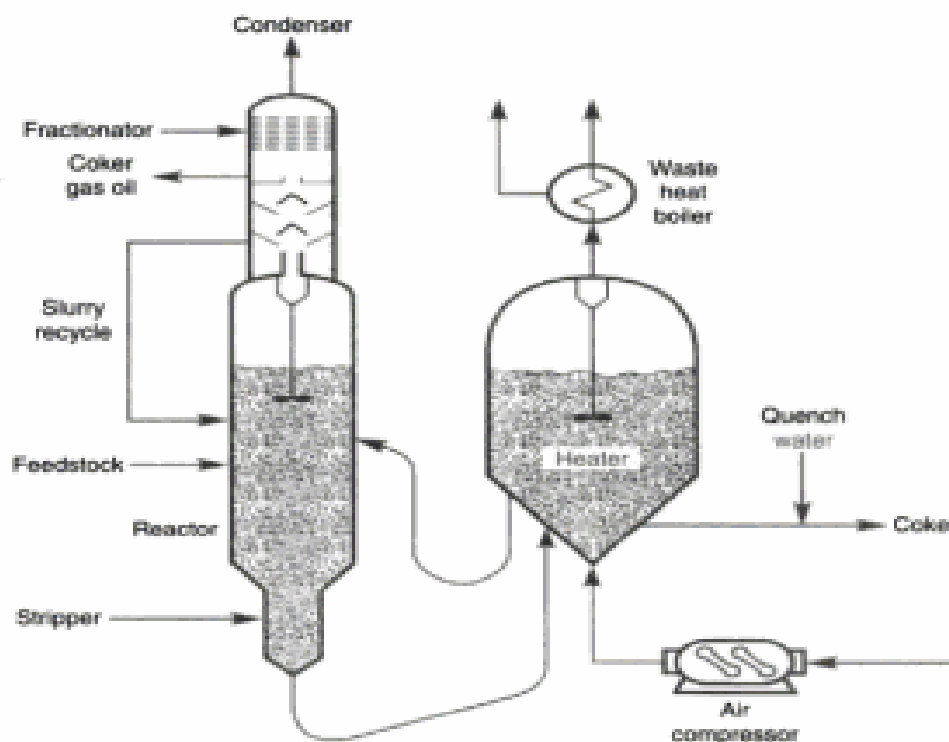


Figura N° 6. Unidad de coquización fluidizada (Speight, 2006)

3. BIORREMEDIACIÓN

La biorremediación se refiere al uso de procesos biológicos, mediante el cual los microorganismos transforman componentes degradables en compuestos como el CO_2 , H_2O y biomasa microbiana entre otros, favoreciendo así la destoxificación de un suelo impactado por un desecho orgánico contaminante de la industria del papel, azúcar, y de la petrolera particularmente. (Infante, 2006).

En las condiciones tropicales, donde se ubica Venezuela, la relativa alta y constante temperatura durante todo el año, así como otros factores climáticos y edáficos propician la existencia de una gran diversidad y riqueza de microorganismos con capacidad de metabolizar fracciones de saturados y

aromáticos presentes en un desecho. La Biorremediación es una técnica que puede ser aplicada estimulando los microorganismos autóctonos que se encuentran en un suelo y desecho, empleando para ello un adecuado suministro de nutrientes, como nitrógeno fósforo y potasio; humedad y aireación entre otros. La combinación efectiva de estos factores permite una bioestimulación de los microorganismos. (Infante, 2003)

Luego que se biorremedia el suelo es necesario recuperar la capa vegetal de este, por lo que el proyecto **“Evaluación de Desechos de Crudos Pesados como Productos Agrícolas para Restauración Vegetal”** plantea evaluar el desempeño de micorrizas, en la restauración y productividad vegetal con fuentes de carbono de bajo costo y elevada actividad superficial.

Las micorrizas arbusculares (MA) son asociaciones ecológicamente mutualistas, entre hongos del Phylum Glomeromycota y la inmensa mayoría de las plantas, como se observa en la fig. 7, pudiendo ser una herramienta muy útil para una agricultura sustentable. Entre sus efectos beneficiosos están: mayor absorción de elementos poco móviles como *P*, *Cu* y *Zn*; protección contra patógenos; mayor resistencia a la sequía; y contribución a la formación de la estructura del suelo. (Cuenca, Cáceres y Oir, 2007)

En la figuras 8 y 9 presentan imágenes de micorrizas de *Suillus* con *Pinus*, observándose en la figura 8 los carpóforos (trufas o setas del hongo).



Figura N° 7. Simbiosis Micorrízica. (INFOR, 2005)

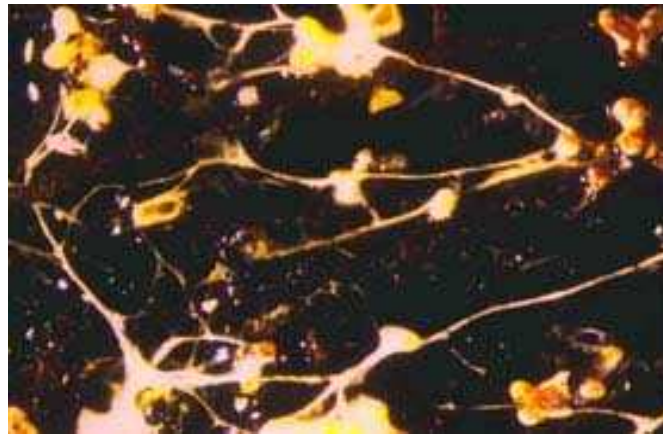


Figura N° 8. Micorrizas de Suillus con Pinus. Miden 1,0-1,5mm individualmente (CTFC, 1998)



Figura N° 9. Carpóforo de Suillus. (CTFC, 1998)

Para introducir los hongos micorrícicos en plantaciones se utiliza una fuente de inóculo. Como inóculo se entiende al producto biológico que facilita la introducción de microorganismos con diversa actividad fisiológica que favorece el crecimiento y desarrollo de las plantas. Este inóculo puede presentar diferentes aspectos físicos, ya sean líquidos o sólidos, en estos últimos se utilizan acarreadores como la turba, el *carbón activado*, aceites, alginatos y otros soportes orgánicos e inorgánicos. De este modo, el inóculo puede ser manejado con el fin de establecer los microorganismos en las hojas, tallo o raíces para establecerlos en los diversos sistemas de producción agrícola, hortícola, frutícola y forestal. (Ferrera, 2008)

4. ADSORCIÓN

4.1. Definición

La adsorción es el fenómeno producido por la acumulación o concentración de las moléculas de una especie química sobre la superficie de otra. Las moléculas que han sido adsorbidas constituyen el adsorbato y el substrato que las adsorbe, el adsorbente. La adsorción se manifiesta por la existencia en la interfase de las especies químicas en contacto, de una o varias capas de adsorbato caracterizadas por un reparto molecular diferente del correspondiente al seno de la especie química adsorbible. (Ramos y Criollo, 1989)

4.2. Tipos de Adsorción.

La adsorción se clasifica en física o química, esto depende de la naturaleza de las fuerzas de atracción que actúan entre las moléculas de adsorbato y el substrato.

4.2.1. Adsorción Física.

Se produce cuando las fuerzas de interacción entre el adsorbente son semejantes a las que causan la condensación de gases en líquidos, particularmente de las denominadas fuerzas de Van der Waals. Las moléculas

adsorbidas, debido a la carencia de enlaces poseen movilidad facilitando de esta manera la desorción. Este hecho hace que la adsorción física sea deslocalizada y reversible. (Ramos y Criollos 1989). Además podrán formarse multicapas de moléculas adsorbidas. (Barrow, 1985)

4.2.2. Adsorción Química.

Se produce cuando los enlaces entre adsorbente y adsorbato son de naturaleza química, preferentemente covalente que hacen perder movilidad a las moléculas de adsorbato como consecuencia de la formación de compuestos de superficie. Esta particularidad hace que la adsorción química sea localizada e irreversible (Ramos y Criollo, 1989). Además, la adsorción se limitará usualmente a una sola capa de moléculas enlazadas a la superficie (Barrow, 1985)

Las características fenomenológicas de cualquier proceso de adsorción permiten clasificar el proceso en físico o químico. Para ello, se presenta en la tabla N° 2 las características experimentales que permiten realizar la clasificación.

Tabla N° 2. Características de la adsorción física y química. (Toral, 1973)

Adsorción física	Adsorción química
Calor de adsorción inferior a 40 kJ mol^{-1}	Calor de adsorción superior a 80 kJ mol^{-1}
La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferiores a la de ebullición del adsorbato.	La adsorción se produce también a temperaturas elevadas.
Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son más amplios a medida que se incrementa la presión del gas que se adsorbe.	Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son menos amplios a medida que se incrementa la presión del gas que se adsorbe.
La cuantía de la adsorción sobre una sustancia depende más de la que se adsorbe que del adsorbente.	La cuantía de la adsorción depende de la sustancia que se adsorbe y del adsorbente.
No se aprecia energía de activación de adsorción.	Se manifiesta energía de activación de adsorción.
Se forman capas múltiples adsorbidas.	La adsorción da lugar a una mono capa.

5. PLANTA PILOTO

5.1. Definición

El concepto de planta piloto data como mínimo desde el año de 1912 cuando J. Whitin, indicaba que era absurdo pasar directamente desde la escala de laboratorio a la industrial, principalmente con la aparición en escena de la ingeniería química como una ciencia, y a la vez, recomendaba pasar por tres etapas intermedias antes de ir a escala de planta industrial, según señala Kum en 1996.

George E. Davis, el autor del primer manual del mundo de ingeniería química, dio énfasis al valor de experimentos en un intermedio entre la escala de laboratorio y la escala de producción. "Un pequeño experimento hecho en unos gramos de material en el laboratorio no dará las bases suficientes para realizarlo a gran escala, pero no hay duda que un experimento basado en unos kilogramos dará casi todos los datos requeridos" (Edgewort y Wooldridge, 1957).

Una planta piloto consiste en una instalación experimental de dimensiones intermedias entre equipo de laboratorio y planta industrial, conformada por una secuencia de equipos, instrumentos, accesorios, líneas, dispuestos en forma lógica y apropiada para simular, homologar o reproducir un determinado proceso, o una parte importante de éste, con el fin de generar, entre otras cosas, información para un diseño comercial, soluciones a problemas de escalamiento o de operación y ampliación de conocimientos, todo ello asociado al diseño y operación de una planta comercial (Kum, 1996).

5.2. Aplicaciones de una planta piloto

Es crítico para alcanzar el éxito de una planta piloto que los objetivos para los que fue prevista se determinen y definen en detalle antes del diseño y construcción, porque las metas del programa de planta piloto tienen implicaciones significantes

que, si no se dirigen en las fases iniciales, afectará la planta piloto durante su operación. (Palluzzi, 1992)

Las plantas a pequeña escala son usadas en Ingeniería Química para dos objetivos principales, el primero es como predecesor de una planta de producción que aun no está construida. En este caso, la planta es llamada planta piloto y su principal función es proporcionar datos para el diseño de una planta comercial, aunque también puede ser usada para manufacturar pequeñas cantidades de un nuevo producto. El segundo objetivo, es estudiar el comportamiento de una planta existente, de la cual la de escala pequeña es una reproducción, llamada planta modelo (Edgewort, 1957).

Según expone Kum en 1996, por lo general, los objetivos más comunes que se persiguen cuando se diseña, construye y opera una planta piloto son:

- a) Realizar investigación básica y aplicada alrededor de una tecnología en fase de desarrollo.
- b) Efectuar evaluaciones económicas y/o de impacto ambiental de un proceso.
- c) Generar información para el diseño de una planta comercial.
- d) Prestar servicios de apoyo técnico.
- e) Preparar muestras representativas de productos (por ejemplo para fines de mercadeo).

Naturalmente que la diversidad y el alcance de los objetivos que se puedan pretender en una planta piloto dependen fundamentalmente del diseño de la misma en lo que respecta a flexibilidad, complejidad y capacidad, entre otros aspectos.

5.3. Clasificación de las plantas pilotos

Existe distintos tipos de plantas piloto, esto se debe a que la capacidad y el tamaño depende de los objetivos que se quiere lograr con esta. Palluzzi en 1992 indicó que las plantas pilotos se pueden clasificar según el tamaño, el propósito o estrategia y según la filosofía o tipo de diseño de esta.

5.3.1. Clasificación por el tamaño:

Está basada en el tamaño de la planta piloto y es la clasificación generalmente aceptada, se divide en las siguientes tres categorías:

a) **Escala de laboratorio, planta piloto banco o microunidades:** Éstas son plantas pilotos que habitualmente se encuentran fijadas en un marco o armazón, en general, están en el rango de 0.5 a 1.0 m² y usan tuberías de 1/16 a 1/4. En la mayoría de los casos son totalmente manual y atención continua, sin embargo, muchas nuevas versiones son automatizadas y diseñadas para operar continuamente sin ser atendidas.

b) **Plantas pilotos integradas o de escala de investigación:** Estas son de suma utilidad para la industria debido a que proporcionan información adicional que permite optimizar o analizar problemas. En general, el tamaño de estas plantas pilotos esta en el rango de 2 a 14 m² y usa tuberías de 1/4 a 2 plg. Son normalmente automatizados y frecuentemente pueden diseñarse para la operación continua desatendida.

c) **Unidades de demostración, semi-industriales o prototipo:** Éstas son muy grandes, normalmente en el orden de 900 m² o más y utiliza los tamaños de la tubería comercial más pequeños, normalmente en el rango de 1 a 8 plg.. Este tipo de planta piloto habitualmente están automatizadas y se operan de forma continua.

En la Tabla N° 3 se observan las características mas importantes de la plantas pilotos clasificadas según su tamaño.

Tabla N° 3 Clasificación de las plantas pilotos por el tamaño. (Palluzzi, 1992)

Clasificación	Escala de laboratorio, banco o microunidades	Escala de investigación o integradas	Unidades de demostración, semi-industriales o prototipo
Escala	Pequeña 1/16"- 1/4" en tuberías 0.5 -1 m ²	Mediana 1/4"- 2" en tuberías 2 - 15 m ²	Grande 1"- 8" en tuberías
Materiales de construcción	Vidrio con algunas partes metálicas	Metal algunas partes en plástico	Metal algunas partes en plástico
Volumen de equipos	< 1 Lt.	Tambores hasta tanques de 4000 Lts.	4000 – 40000 Lts
Presión de operación	Baja < 7000 kPa Generalmente <3500kPa	Media < 35000 kPa Generalmente <14000 kPa	Media < 21000 kPa Generalmente <7000kPa

5.3.2. Clasificación por el propósito y la estrategia:

Es una clasificación muy útil y se divide en las siguientes categorías:

- a) **Plantas piloto para simulación de procesos:** Estas son plantas lo más parecidas posibles al proceso comercial. La planta piloto incluirá todos los pasos del proceso en el orden usado en la planta, utilizando tanto los equipos como las posibles condiciones que se puedan presentar. Este tipo de estrategia de la planta piloto tiene muchas ventajas, como lo es el hecho de que permite la investigación de casi cualquier parte del proceso simulado, puesto que el proceso entero está simulado en las condiciones que opera, los datos de este tipo de planta piloto son más fácil de

correlacionar con la planta de proceso comercial y permite investigar cambios menores en casi cualquier parte del proceso,

b) Plantas piloto para solucionar problema: Esta estrategia involucra el enfoque de la planta piloto en resolver un problema específico o una preocupación específica. La planta piloto se diseña para investigar un área muy específica o problema y sólo esos componentes del proceso que afecta el área o el problema está incluido. Entre las ventajas de este tipo de planta piloto se puede mencionar que son mas económicas porque en ellas se simula solo una parte del proceso y generalmente con este tipo de planta se obtienen resultados más rápidos.

c) Plantas piloto para investigación básica: Este tipo de plantas tiene como objetivo centrarse fundamentalmente en estudiar los principios de un proceso o problema con miras a entender o mejorar el entendimiento de las bases teóricas; esto permite solucionar el problema más eficazmente o mejorar el proceso. Una ventaja de estas plantas es que proporciona una información más exacta, sin embargo, son generalmente factibles solo para grandes organizaciones debido a su alto costo.

5.3.3. Clasificación por tipo o filosofía de diseño.

El tipo de planta piloto basado en el diseño es diferente del tipo de planta piloto basada en el propósito, debido a que la primera se refiere a las características del diseño de la planta piloto, en lugar del objetivo general de la planta.

Por su parte, esta clasificación se divide en las cuatro categorías siguientes:

a) Plantas piloto de uso general: Se construye para propósitos diversos o no definidos,. Son diseñadas para operar en rangos de tasa alimentación y condiciones de operación más amplios que los que opera una planta de producción.

b) Plantas piloto de propósito único: Permite investigar en detalle una parte del proceso. Los rangos en los que opera suelen ser más restringidos

que los de la planta piloto de uso general, nos obstante, los rangos pueden ser mayores si ese es el propósito principal de la planta piloto.

c) Plantas pilotos multipropósito: Una planta piloto multipropósito se diseña para dos o más propósitos disímiles, normalmente estos propósitos requieren capacidades y diseños substancialmente diferentes. Una ventaja de este tipo de plantas es que resulta muy rentable porque la infraestructura básica puede aplicarse a más de un objetivo, sin embargo, generalmente estas plantas son más de difícil de diseñar y de operar y tienen un costo inicial muy alto.

d) Plantas pilotos de múltiples unidades: Es una planta piloto de propósito único repetida dos o más veces en una sola unidad, estas plantas generalmente incluyen sistemas analíticos, de control e instrumentación. Permiten verificar datos, haciendo pruebas idénticas para luego comparar los resultados y también permiten realizar múltiples pruebas a condiciones de operación distintas y diferentes alimentaciones o catalizadores.

5.3.4. Diseño de una planta piloto

En la investigación y desarrollo de los procesos químicos se establece una etapa, que con frecuencia resulta un problema complejo, que es la extensión y aplicación de los resultados del laboratorio a escala industrial y comercial.

A continuación se describen algunos aspectos específicos (Kum, 1996) a ser tomados en cuenta en la fase de diseño en detalle de una planta piloto:

- a) Capacidad apropiada para permitir generar información confiable y útil para el escalamiento de equipos y condiciones operacionales.
- b) Diseño y selección de equipos factibles de ser escalados.
- c) Flexibilidad en cuanto a rangos de condiciones de operación y a factibilidad de ser mejorada o modificada.
- d) Espaciado adecuado a los fines de que tanto el personal de operaciones, como el de mantenimiento, tenga fácil acceso a instrumentos y equipos.

- e) Disponer de equipos o sistemas de respaldo, principalmente en aquellas secciones más críticas del proceso y de la planta.
- f) Disponer de la instrumentación adecuada, instalada de manera tal y en lugares apropiados, con el fin de asegurar la confiabilidad, validez y representatividad de los valores de los parámetros que se midan.

6. DISEÑO DE PROCESOS.

El desarrollo de un proyecto de diseño comienza siempre con una idea o un plan inicial. Esta idea inicial se debe indicar de forma clara y específica para definir el alcance del proyecto. El diseño de proceso se lleva a cabo en varias etapas: Ingeniería Conceptual, Básica y de Detalle.

6.1. Ingeniería Conceptual

La Ingeniería Conceptual permite la viabilidad técnica y económica del proyecto y a su vez establece las bases para el desarrollo de la Ingeniería Básica y de Detalle. Según Peter (1980), para la realización de un trabajo de diseño, se deben examinar los factores técnicos y económicos del proceso propuesto. Se consideran las diferentes reacciones y los procesos físicos implicados, junto con la existencia y las condiciones del mercado potenciales para el producto particular. Las principales consideraciones a estudiar en esta etapa son:

- a) Materias primas (disponibilidad, cantidad, calidad, coste)
- b) Termodinámica y cinética de las reacciones químicas implicadas (equilibrio, producciones, condiciones óptimas).
- c) Instalaciones y equipo disponibles actualmente.
- d) Instalaciones y equipo que deben ser comprados.
- e) Valoración de los costos de producción y de la inversión total.
- f) Materiales de la construcción.

- g) Mercados (oferta y demanda presentes y futuras, usos presentes, nuevos usos, hábitos de compra, rango de precios para los productos y los subproductos, número de posibles clientes).
- h) Competencia (estadística de producciones totales, comparación de varios procesos de manufactura, especificaciones de productos de los competidores).
- i) Características de los productos (características químicas y físicas, especificaciones, impurezas, efectos del almacenaje).
- j) Ventas y servicio de las ventas (método de venta y de distribución, publicidad requerida, servicios técnicos requeridos).
- k) Localización de la planta.
- l) Situación de las patentes y restricciones legales.

6.2. Ingeniería Básica

La Ingeniería Básica abarca los requerimientos definitivos del proceso, las especificaciones básicas. Los elaborados típicos en esta etapa son:

- a) Bases y criterios de diseño.
- b) Diagramas de procesos (DBP, DFP, DTI).
- c) Filosofía de Diseño, Seguridad y Protección.
- d) Descripción del Proceso.
- e) Lista de equipos y tuberías e instrumentos.
- f) Hojas de especificaciones.
- g) Diseño de estrategias de control.

Al realizar los elementos necesarios de la ingeniería básica, se comprueba la factibilidad técnica del proyecto a partir de los primeros datos. Es posible que en esta fase se requiera verificar algunos datos relativos al proceso, por lo que se realizan determinaciones experimentales, para establecer o confirmar los valores de algunas variables determinantes. Esas determinaciones se hacen en primera instancia en laboratorios y de ser necesario se llevan a una planta piloto.

6.3. Ingeniería de Detalle

En la ingeniería de detalle se presentan los planos correspondientes a la instalación de la planta, en el cual se ubican los equipos requeridos, así como los servicios y obras civiles, conformando de esta manera la presentación de la planta, y con la información necesaria para continuar con su construcción y operación.

6.4. Bases de Diseño:

Los aspectos que se deben tomar en cuenta al momento de diseñar una planta se nombran a continuación:

- Capacidad de la planta
- Características y condiciones de la materia prima
- Especificaciones de insumos y productos finales
- Características de los servicios industriales
- Factor de Servicio
- Manejo de efluentes
- Requerimientos de Almacén
- Condiciones del sitio
- Códigos y normas aplicables

6.5. Criterios de Diseño.

Son criterios generales y conjunto de normas que deben ser consideradas para el diseño y selección de los equipos de la instalación en general. Se aplican a los siguientes aspectos:

- Sistemas de control y seguridad.
- Parada de Planta y mantenimiento de equipos.
- Política para equipos de respaldo.
- Dimensionamiento de tuberías.
- Selección de equipos.
- Sobrediseño de equipos.

- Generación eléctrica y sistemas de respaldo

6.6. Diagramas de Procesos

Los Diagramas de Procesos se introducen en la etapa inicial de la educación del Ingeniero Químico, estos describen un proceso de forma esquemática. A continuación se describen los siguientes:

6.6.1. Diagrama de Bloque de Proceso (DBP)

El Diagrama de Bloques es la forma más simple de presentación. Cada bloque representa una sola pieza de un equipo o una etapa del proceso. (Coulson y Richardson, 2006). Los bloques están conectados por las corrientes principales del proceso, e incluye información sobre las condiciones de funcionamiento (temperatura y presión), balance de masa general.

6.6.2. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP)

El Diagrama de Flujo de Procesos es una representación esquemática del proceso, sus condiciones de operación normal y su control básico. Este también indica los efluentes (líquidos, gases o sólidos) emanados del proceso y su disposición. El diagrama incluye el balance de masa e información para el diseño y especificación de equipos, además sirve de guía para desarrollar el Diagrama de Tubería e Instrumentación (DTI). (PVDSA, 1991)

6.6.3. Diagrama de Tubería e Instrumentación (DTI)

El Diagrama de Tubería e Instrumentación muestra el proceso principal con los detalles mecánicos de equipos, tuberías y válvulas, así como también los lazos de control para garantizar una operación segura en la planta. Esta información sirve de guía para llevar a cabo las actividades de Ingeniería y construcción de la planta, por lo cual su preparación requiere de un alto grado de precisión y una completa información.

Los tipos de DTI preparados son:

- DTI del Proceso
- DTI de Servicios Industriales y Sistemas de Efluentes. (PVDSA, 1991)

6.7. Estrategias de Control

Antes de describir las estrategias de control es necesario conocer algunos términos importantes que menciona Corripio (2004), en el campo del control automático de procesos, los cuales son:

- Variable controlada: es la variable que se debe mantener o controlar dentro de algún valor deseado.
- Punto de control: es el valor que se desea que tenga la variable controlada.
- Variable manipulada: es la variable que se utiliza para mantener a la variable controlada en el punto de control.
- Perturbación o trastorno: cualquier variable que ocasione que la variable de control se desvíe del punto de control.
- Circuito abierto o lazo abierto: se refiere a la situación en la cual se desconecta el controlador del sistema, es decir, el controlador no realiza ninguna función relativa a como mantener la variable controlada en el punto de control.
- Control de circuito cerrado: se refiere a la situación en la cual se conecta el controlador al proceso; el controlador compara el punto de control (la referencia) con la variable controlada y determina la acción correctiva.

En el 2004, Corripio define las siguientes estrategias de control:

- **Control por retroalimentación:** también se le llama circuito de control por retroalimentación. Esta técnica la aplicó por primera vez James Watt hace casi 200 años, para controlar un proceso industrial, en este procedimiento se toma la variable controlada y se retroalimenta al controlador para que este pueda tomar una decisión. La ventaja de esta técnica, es que, es muy simple y compensa todas las perturbaciones; cualquier perturbación puede afectar la variable controlada, cuando ésta se desvía del punto de control, el controlador cambia su salida para que la variable regrese al punto de control. La desventaja que presenta esta técnica, estriba en que únicamente puede compensar la perturbación hasta que la variable controlada se ha desviado del

punto de control, esto es, la perturbación se debe propagar por todo el proceso antes de que la pueda compensar el control por retroalimentación.

- **Control por acción precalculada:** es la estrategia de control más común en las industrias de proceso; el objetivo es medir las perturbaciones y compensarlas antes de que la variable controlada se desvíe del punto de control; si se aplica de manera correcta la variable de control no se desvía del punto de control.

Existen otras estrategias de control pero son más costosas, requieren una mayor inversión en el equipo y en la mano de obra necesaria para su diseño, implementación y mantenimiento. Por ello debe justificarse la inversión de capital antes de implementar algún sistema. El mejor procedimiento es diseñar e implementar una estrategia de control sencilla, y si no resulta satisfactoria entonces se justifica una estrategia de control más “avanzada”.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA

ETAPA I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Como primera fase se efectuó una recopilación y revisión de la información relacionada con coque de petróleo, carbón activado, biorrestauración vegetal y plantas piloto, que permitió sentar las bases teóricas del presente Trabajo Especial de Grado.

ETAPA II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

1. EQUIPOS Y SISTEMAS USADOS

1.1. Equipos.

1.1.1. Molino

Se usó para triturar la muestra de coque de petróleo un molino Magic Bullet multiuso como el que se observa en la fig.10. que permitió llevar la muestra a un tamaño de partícula menor para luego ser sometida a tamizado.



Figura N° 10. Molino Magic Bullet

1.1.2. Tamices

Se usaron dos tamices CISA, con norma ISO 3310.1 de luz 45 y 150 μm (fig 11), con el respectivo fondo y tapa, que permitió separar la muestra de coque molida en fracciones de tamaños de partículas de $\theta < 45\mu\text{m}$, $45\mu\text{m} < \theta < 150\mu\text{m}$, siendo esta la fracción que se usó en este trabajo especial de grado.



Figura N° 11. Tamices CISA luz 45 y 150 μm

1.1.3. Vibrador de tamices.

Para tamizar la muestra se usó un vibrador de tamices CISA SIEVE SHAKER MOD. RP. 10, como se observa en la Fig. 12. equipado con motor eléctrico y reloj interruptor de parada automática, con seleccionador de la amplitud de la vibración, en este trabajo de investigación se usó una amplitud de 0,4 mm.



Figura N° 12. Vibrador de tamices CISA.

1.1.4. Manta de calentamiento.

En el sistema de impregnación descrito más adelante se usó una manta de calentamiento ELECTROMANTLE, las mantas de calentamiento son utilizadas principalmente para proporcionar temperatura estable a balones volumétricos, en este caso se usó un balón volumétrico con capacidad de 200 ml.



Figura N° 13. Manta de calentamiento ELECTROMANTLE.

1.1.5. Controlador de temperatura.

Se uso un controlador de temperatura Digi-Sense para mantener la temperatura del reactor vertical del sistema de activación del método I constante. El controlador está conectado a una termocupla que permite registrar la temperatura dentro del reactor, y puede ser programada tanto la temperatura como el tiempo. El controlador de temperatura usado se puede observar en la fig 14.



Figura N° 14. Controlador de temperatura Digi-Sense.

1.1.6. Mufla

La mufla marca Vulcan 3-550 fue usada en el proyecto como horno, está permite alcanzar altas temperaturas y puede programar el tiempo y la temperaturas requeridos en tres rampas, en la fig. 8 se tiene la imagen de la mufla.



Figura N° 15. Mufla Vulcan.

1.1.7. Micrometrics FLOWSORB II 2300.

Este equipo ubicado en el Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica (CCPP) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, permitió determinar el área superficial de las muestras de carbón activado obtenidas. El Flowsorb contiene una zona de pretratamiento, con una manta de calentamiento, como se puede ver en la Fig.17 que permite preparar la muestra para el posterior análisis. Mide el área superficial usando el método flowing gas que implica un continuo flujo de una mezcla de gases inertes y adsorbentes, en este caso Nitrógeno y Helio, sobre una muestra a presión atmosférica por el método de un solo punto. En la Fig. 16 se observa un diagrama del equipo.

Es importante destacar que el equipo por ser un equipo antiguo, el grado de exactitud es bajo, sin embargo, se usó para conocer la tendencia del área superficial de las muestras, lo que permitió seleccionar las muestras que serían enviadas a laboratorios especializados.

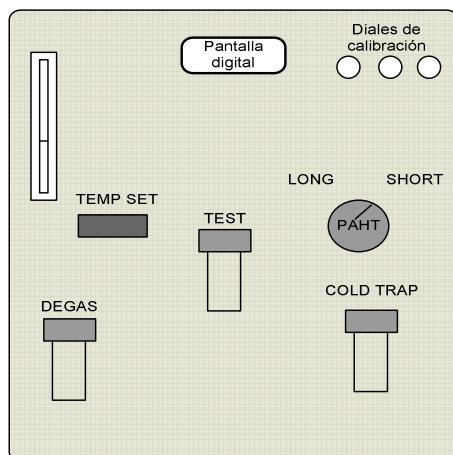


Figura N° 16. Diagrama del FLOWSORB II 2300



Figura N° 17. FLOWSORB II 2300

1.1.8. pH-metro.

El pH-metro usado marca OAKTON, que se observa en la figura N° 18, se encuentra ubicado en el laboratorio de físico-química de la escuela de Ingeniería Química de la UCV. El pH-metro es un aparato electrónico que mide pH entre 0 y 14, consta de un electrodo que se introduce en la solución de pH desconocido y por diferencia de potencial determina el pH que registra en la pantalla digital.



Figura N° 18. pH-metro OAKTON.

1.2. Sistemas.

1.2.1. Sistema de impregnación y lavado.

Este es un sistema de reflujo que fue usado para impregnar el coque de petróleo con el aditivo novedoso y para lavar las muestras resultantes del método de activación I. El sistema de impregnación, consta de una manta de calentamiento (A), un balón aforado de 200 ml (B) y un serpentín (C), la distribución de cada uno de los equipos nombrados se observa en la Fig. 19.

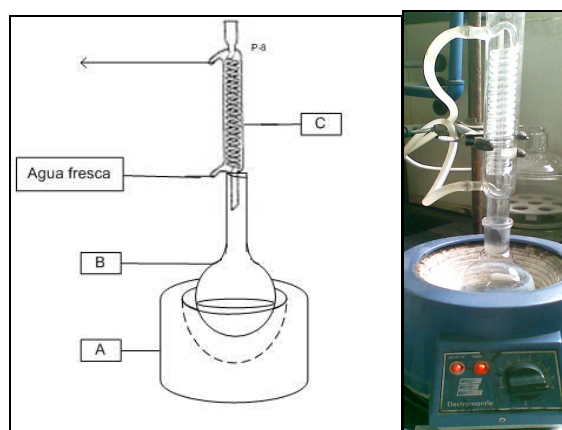


Figura N° 19. Sistema de impregnación.

1.2.2. Sistema de filtrado.

El sistema de filtrado fue usado para filtrar las muestras luego de impregnar y lavar, está conformado como se observa en la Fig 20. Por un soporte (A), un kitasato (B), un embudo buchner (C), y una bomba de vacío (D).

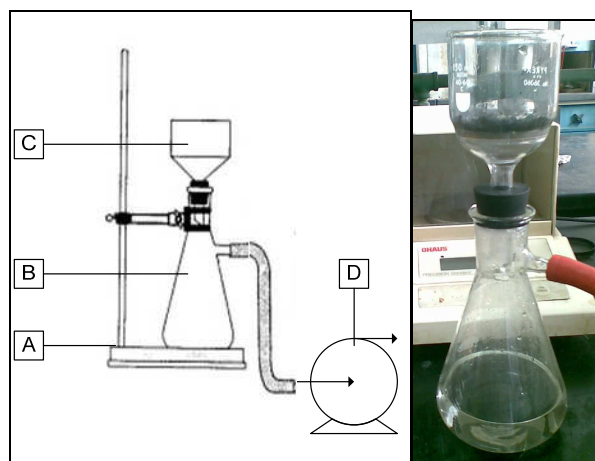


Figura N° 20. Sistema de filtrado.

1.2.3. SISTEMA 1. Método de activación I.

El sistema usado para el método de activación I se describe en la Fig. 21. Este sistema consta de un cilindro de CO₂ (A), un reactor vertical (B), un horno tubular (C) que genera el calor necesario para ocurra la activación, la muestra (D) se encuentra dentro del reactor en una capsula de cobre, la temperatura es censada por una termocupla (E) que se encuentra conectada a un controlador de temperatura (F). El controlador fue programado en tres rampas, la primera tenía como objetivo llegar a la temperatura de activación en 1h, la segunda rampa para que se mantuviera a esta temperatura durante 5 h y la última rampa correspondía al enfriamiento.

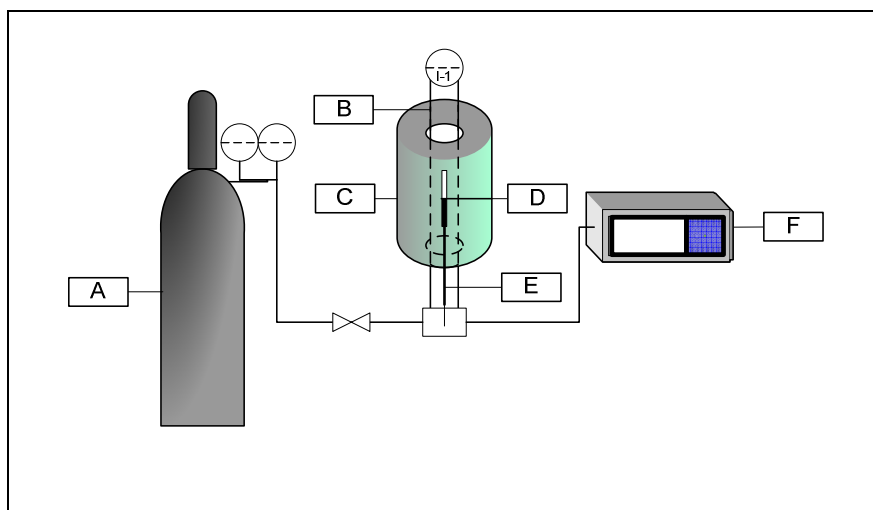


Figura N° 21. Sistema 1.

1.2.4. SISTEMA 2. Método de activación II. Caso A.

En el método de activación II, caso A se usó como horno la mufla (A), en la que se colocó como se observa en la Fig. 22 una capsula de porcelana (B) cubierta en la que se colocó un crisol (C) con la muestra de coque impregnada con el aditivo novedoso y alrededor de este se generó la atmosfera de agente activante con el material productor de CO₂ (D) sólido. Se programó la mufla en tres rampas, la primera de ellas permitió alcanzar la temperatura de activación en 1h, la segunda rampa permitió mantener la temperatura de activación durante 5 h y la última enfriar la mufla.

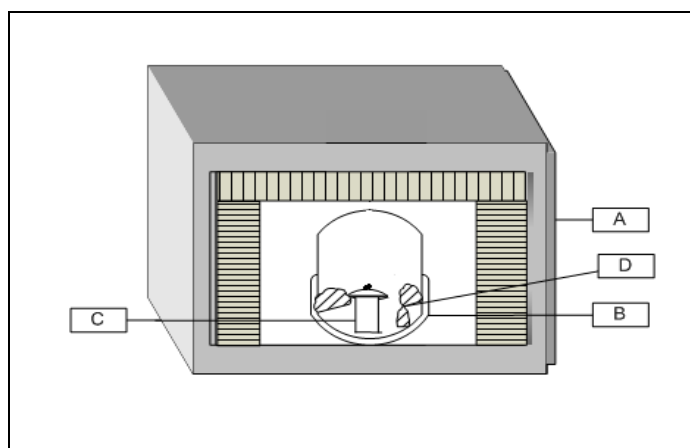


Figura N° 22. Sistema 2.

1.2.5. SISTEMA 3. Método de activación II, caso B y método de activación III.

En la Fig. 23 se tiene el sistema 3, que es usado para generar el CO₂ in situ, en la mufla (A) se colocó el crisol (B) que tiene la función de reactor y que contenía la muestra (C) compuesta de coque impregnado con el aditivo novedoso mezclado con el material productor de CO₂.

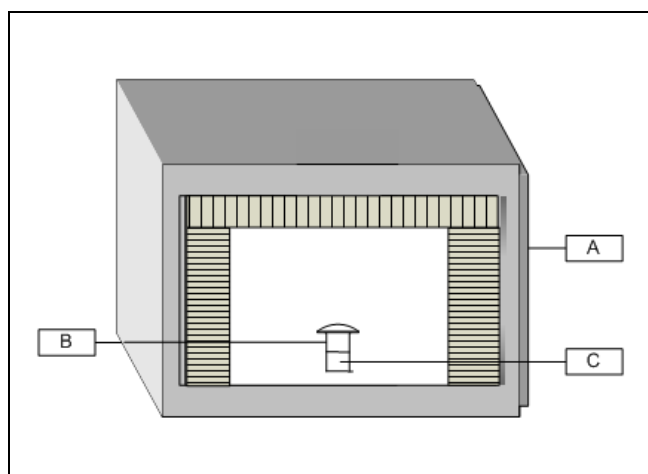


Figura N° 23. Sistema 3.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como segunda etapa de este Trabajo Especial de Grado, a objeto de determinar las condiciones de laboratorio más apropiadas para la manufactura de carbón activado a partir del coque de coquificación retardada, se sometió una muestra de coque procedente de la Asociación estratégica SINCOR, estado Anzoátegui, a trituración hasta que se obtuvo un tamaño de partícula aproximado a 3 mm, posteriormente se disminuyó el tamaño de partícula en un molino y luego se tamizó para seleccionar el tamaño de partícula deseado, entre 45 y 150 μm .

Luego de triturar la muestra se tomaron varias porciones de esta y se estudiaron tres métodos de activación usando como agente activante dióxido de carbono, en combinación con *aditivos novedosos* y de bajo costo.

2.1. Método de activación I: En este método se estudia la activación en un micro-reactor vertical presurizado con dióxido de carbono.

- El primer paso fue pesar las muestras a impregnar.
- Luego se sometió el coque triturado y tamizado a un proceso de impregnación con volumen constante de un “aditivo novedoso”, en un sistema de reflujo, como se observa en la Fig. 19, se varió el tiempo de impregnación en un rango entre 1 y 6 horas, luego las muestras obtenidas fueron filtradas en un sistema de vacío, como el indica en la Fig. 20, luego fueron secadas y pesadas para posteriormente ser sometida al proceso de activación.
- Cada una de las muestras obtenidas fue activada, al igual que una muestra sin impregnar que sirvió para determinar el grado de contribución del *aditivo novedoso* al aumento del área superficial. La activación se llevó a cabo en un micro-reactor vertical, presurizado con dióxido de carbono comercial a una temperatura de 700 °C durante un tiempo de activación fijo de 5 horas. El sistema de activación se describe en la Fig. 21. Luego de dejar enfriar las muestras, estas fueron pesadas.
- Por último se lavaron cada una de las porciones del material obtenido con agua destilada, en un sistema de reflujo similar al de impregnación, durante 1 h, para eliminar cualquier residuo que pudiera estar obstruyendo los poros, las muestras se filtraron en un sistema de vacío, como el indicado anteriormente, se secaron y por último se pesaron.

2.2. Método de activación II: En este método el agente activante es producido a partir de un material de desecho, a este se le denominará en este trabajo de grado “*agente activante*”. La activación se realizó en una mufla, que cumplió la función de horno.

2.2.1. Caso A: Se estudió la generación de la atmosfera de dióxido de carbono ex-situ del *agente activante* colocados alrededor del crisol que fue usado como reactor y que contiene el coque impregnado.

- Al igual que en el método de activación I. se impregnó la materia prima, en un sistema de reflujo, con el *aditivo novedoso* durante 6 h, luego la muestra se filtró en un sistema de vacío y fue secada.
- Se montó el sistema 2 descrito en la Fig. 22 con el coque impregnado en un crisol. La activación ocurrió a una temperatura de 700 °C durante un tiempo de 5 h.
- Luego de activar, se lavó la muestra obtenida en un sistema de reflujo con agua destilada, durante 1 h, como paso seguido se filtro en un sistema de vacío y se seco la muestra.

2.2.2. Caso B: En este segundo caso del método de activación II se generó la atmosfera del agente activante in-situ, es decir, se molió el *agente activante* y se mezcló con el coque impregnado, lo que llevó como resultado que la atmosfera de dióxido de carbono se generara alrededor de las partículas de coque. En este caso se estudio la relación másica coque-*agente activante*, el tiempo de impregnación y la temperatura de activación.

2.2.2.1. Estudio de la relación másica de coque de petróleo y agente1.

- Se impregnó la materia prima en el sistema de impregnación con el *aditivo novedoso* durante un tiempo de impregnación de 6 horas, luego la muestra se filtró en un sistema de vacío y fue secada.
- Posteriormente la muestra se dividió en dos porciones, se mezcló una de las porciones con el *agente activante* o productor de dióxido de carbono en relación másica 1:1 y luego se mezcló la segunda porción con el agente con relación másica 1:2, se activaron en el sistema 3, descrito en la

Fig 23, a una temperatura constante de 700 °C, durante un tiempo de 5 horas

- Luego que las muestras se enfriaron, se sometieron a una separación para eliminar los restos del material de desecho y posteriormente se lavaron con agua destilada para limpiar los poros y por último se filtraron y secaron.

2.2.2.2. Estudio del tiempo de impregnación.

- Al igual que en los métodos anteriores se impregnó la materia prima con el *aditivo novedoso* variando el tiempo de impregnación en un rango entre 1 y 6 horas, luego las muestras se filtraron en un sistema de vacío y se secaron.
- Cada una de las muestras impregnadas y una porción sin impregnar se mezclaron con el *agente activante* con relación másica 1:2 y se activaron en el sistema 3 a una temperatura constante de 700 °C, durante un tiempo de 5 horas.
- Se separó el carbón activado obtenido de los residuos, luego se lavaron para limpiar los poros, se filtraron y secaron.

2.2.2.3. Estudio de la temperatura de activación.

- Se impregnó la materia prima con el *aditivo novedoso* durante un tiempo de impregnación constante de 6 h, luego la muestra se filtró en un sistema de vacío y se secó.
- Como paso seguido la muestra se dividió en tres porciones y cada una de ellas se mezcló con el *agente 1* con relación másica 1:2, se activaron en mufla como se muestra en la Fig. 23, en un rango de temperaturas entre 500 y 700°C durante un tiempo de 5 horas.

- Por último se separó los restos del *agente activante* del material de interés, se lavó y posteriormente se filtraron y secaron las muestras obtenidas.

2.3. Método de activación III: Este proceso de activación es similar al método de activación II, con la diferencia que en este caso al aditivo que se utiliza para impregnar fue modificado con el objetivo de tener una activación más eficiente.

- Se modificó el *aditivo novedoso* y luego se impregnó la materia prima, en un sistema de reflujo, durante un tiempo de 6 horas, como paso seguido la muestra se filtró en un sistema de vacío y se secó.
- Se mezcló la muestra impregnada con el agente productor de dióxido de carbono y luego se activó en una mufla a una temperatura de 700 °C durante 5 horas.
- Por último se separó el carbón obtenido de los residuos, se lavó la muestra obtenida con agua destilada, se filtró en un sistema de vacío y se secó.

En cada uno de los métodos se pesaron en una balanza todas las muestras antes y después de ser sometidas a cada uno de los procedimientos explicados anteriormente con el fin de obtener el balance de masa.

3. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO.

Una vez generadas las muestras de carbón activado, se les determinó el área específica por el método de un solo punto con el equipo Micrometrics FLOWSORB II 2300, en la Fig. 17 se observa un diagrama del equipo el procedimiento de medición del área específica se explica a continuación:

- Se pesó la celda junto a un tapón de lana de vidrio colocado en uno de los extremos de la celda para evitar que el material sea arrastrado por los gases.

-
-
- Luego se pesaron entre 80 y 100 mg de la muestra directamente en la celda.
 - Se preparó el equipo antes de encenderlo, para esto se abrieron los cilindros de los gases de trabajo (N_2 y He), se preparó un dewar con la sustancia frigorífica, que en este caso fue N_2 líquido, y se colocó en el puerto COLD TRAP, que debe tener una celda vacía, limpia y seca.
 - Se colocó la manilla PATH en la posición LONG durante 15 minutos para purgar el sistema de gases indeseables, posteriormente se coloca la manilla en la posición SHORT, que es donde debe estar al momento de medir el área específica.
 - Se encendió el equipo y se colocó la celda y su contenido en el puerto de pretratamiento DEGAS, se ajustó la temperatura en el control de temperatura analógico (Temp. Set) a 300 °C. A partir del momento en que se visualizó en la pantalla digital la temperatura deseada se comenzó a contar el tiempo de pretratamiento que fue de 2 h.
 - Se verificó que la manilla PAHT estuviera en la posición SHORT, que la trampa de N_2 tuviera el nivel adecuado y que la esfera del flujómetro estuviera a un nivel apropiado (sobre el aro de color amarillo).
 - Se calibró el equipo con 1 ml de N_2 gaseoso a temperatura ambiente, tomado de los vapores del N_2 líquido con una jeringa hermética para gases.
 - Luego de transcurridas las 2 h del pretratamiento se desplazó la celda en el puerto DEGAS al puerto TEST, se esperó que el equipo se equilibrara, es decir, que se restableciera el cero en la pantalla y se borró el valor de área dado.
 - Se colocó el porta muestras dentro de un dewar con N_2 líquido, se esperó que se restableciera el equilibrio debido a la adsorción de N_2 sobre la superficie del sólido.

-
-
- Una vez alcanzado el equilibrio se tomo nota del valor de área superficial en m^2 que aparece en la pantalla.
 - Luego se removió el dewar con N_2 líquido y se colocó un beaker con agua a temperatura ambiente para que ocurriera la desorción, una vez alcanzado el equilibrio también se tomo nota de este valor.
 - Estas medidas se realizaron por triplicado para cada muestra.
 - Se retiró la celda y se peso para determinar el peso real de la muestra.
 - Para determinar el área específica por gramo de sólido se dividió el promedio de las áreas determinadas en m^2 entre el peso real de la muestra, que se obtiene al restar el peso de la celda con el tapón de lana de vidrio con el peso de la celda con la muestra al final del procedimiento.
 - Por último se apagó el equipo y se cerraron los cilindros de los gases.

En base a los resultados obtenidos se seleccionaron las muestras de cada método a las que se le realizó el resto de la caracterización por personal técnico especializado, dicha caracterización abarco superficie específica, medición de diámetro y volumen de poro y microscopia electrónica de transmisión (MET).

El siguiente paso en la caracterización de las muestras, tanto de carbón activado obtenidos como de coque sin tratar, fue determinar la densidad aparente de estas, los pasos que se siguieron para obtenerla se explican a continuación:

- Se pesó un cilindro graduado, limpio y seco.
- Se colocó la muestra en el cilindro graduado
- Luego se compacto hasta volumen constante.
- Se anoto el valor del volumen.
- Se pesó el cilindro con la muestra para obtener por diferencia el peso de la muestra.

- Para determinar la densidad aparente se dividió el peso de la muestra con el volumen que ocupa.

Otra caracterización que se les realizó a las muestras fue la determinación del pH, para ellos se uso como patrón arena lavada y arena amarilla, siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se pesaron cantidades equivalentes de los sólidos: de la muestra patrón, del coque sin tratar y de las muestras de carbón activado obtenidas.
- Se les agregó agua destilada (pH neutro), de forma que el agua quedara sobrenadante.
- Se dejó reposar por 20 minutos.
- Con un pH-metro marca OAKTON se determinó el pH de cada una de las muestras.

ETAPA III. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Se realizó un análisis comparativo de las propiedades del coque original con las del carbón activado generado a escala de laboratorio, se cuantificó el grado de mejora de las propiedades texturales del material original. Así mismo se compararon las propiedades del material generado a partir del coque con las de un carbón activado comercial previamente caracterizado, esto permitió establecer la potencialidad de utilizar el coque como materia prima para la manufactura de carbón activado.

ETAPA IV. DISEÑO DE LA PLANTA PILOTO.

Se llevó a cabo el diseño conceptual de la planta piloto. El alcance de este objetivo se limitó al análisis técnico de varias alternativas que permitieron establecer la configuración más apropiada de la planta para producir carbón activado a escala piloto y a establecer las correspondientes bases de diseño. También se elaboraron los diagramas de bloques del proceso (DBP) y de flujo del proceso (DFP).

Finalmente, se efectuó el diseño básico de los principales equipos de la planta piloto para la producción de carbón activado a partir de coque como lo son: el sistema de impregnación de coque y el reactor de conversión de coque en carbón activado.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE RESULTADOS

1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA (COQUE DE PETRÓLEO)

A continuación se presentan los análisis que permitieron determinar las características del coque de petróleo proveniente de la Asociación estratégica SINCOR.

Tabla N°4. Análisis elemental de Níquel y Vanadio.

Parámetro	Coque de petróleo
Ni (%)	< 0,01
V (%)	0,218

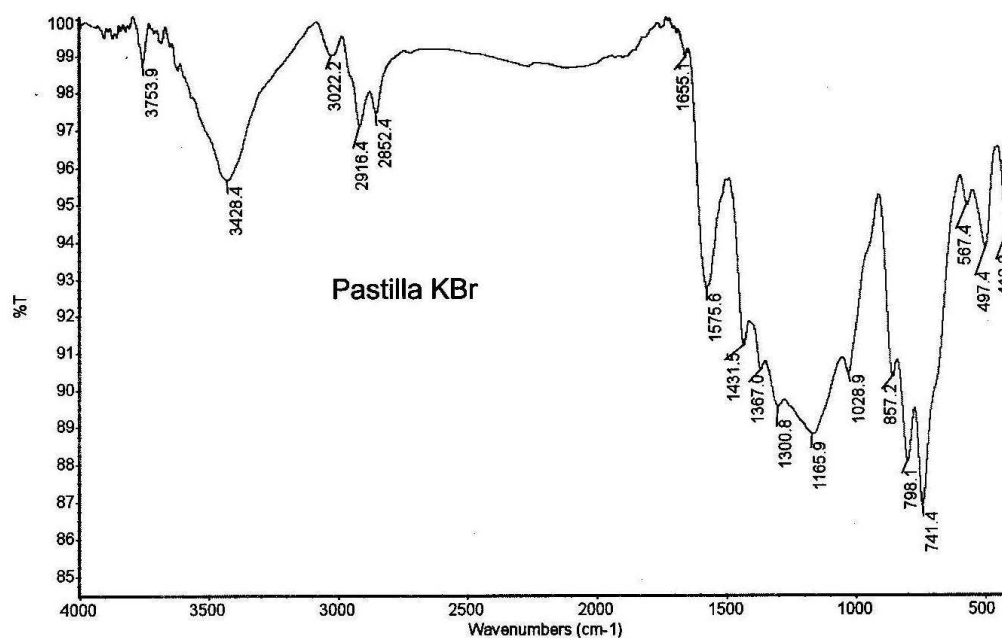


Figura N° 24. FTIR del coque de petróleo.

En la tabla N° 4, se observa que el coque de petróleo sin tratar posee un mayor porcentaje de vanadio que de níquel, lo cual complica su comercialización. Mientras que en la Fig. 24 que corresponde al espectro infrarrojo se observa que la materia prima presenta los picos con mayor intensidad entre $675-1420\text{ cm}^{-1}$ que representa los enlaces $\text{C} = \text{C}$. Se observan además, una serie de picos entre los números de onda 1400 y 1700 cm^{-1} , de moderada intensidad, que pueden atribuirse a los grupos funcionales de tipo, $\text{C} = \text{O}$ y $\text{C} = \text{C}$, luego aparecen picos entre 2850 y 2960 cm^{-1} que corresponden a los enlaces $\text{C} - \text{H}$ y en 3428 cm^{-1} se observa un pico que corresponde al grupo funcional $\text{H} - \text{O}$, esto nos indica los grupos funcionales que puede tener la materia prima usada.

Tabla N°5. Propiedades texturales de la materia prima (coque de petróleo)

Parámetro	Materia prima
AS de un solo punto (CCPP) (m^2/g)	1,64
AS de un solo punto (IVIC)(m^2/g)	2,42
AS de BET (m^2/g)	2,54
$A_{\text{microporo}}$ (m^2/g)	0,47
A_{externa} (m^2/g)	2,08
$V_{\text{poro menores a } 77,26\text{ nm}}$ (cm^3/g)	0,0049
$V_{\text{microporos}}$ (cm^3/g)	0,0003
θ_{poro} (nm)	7,75
ρ_{aparente} (g/ml)	0,73

AS=Área Superficial

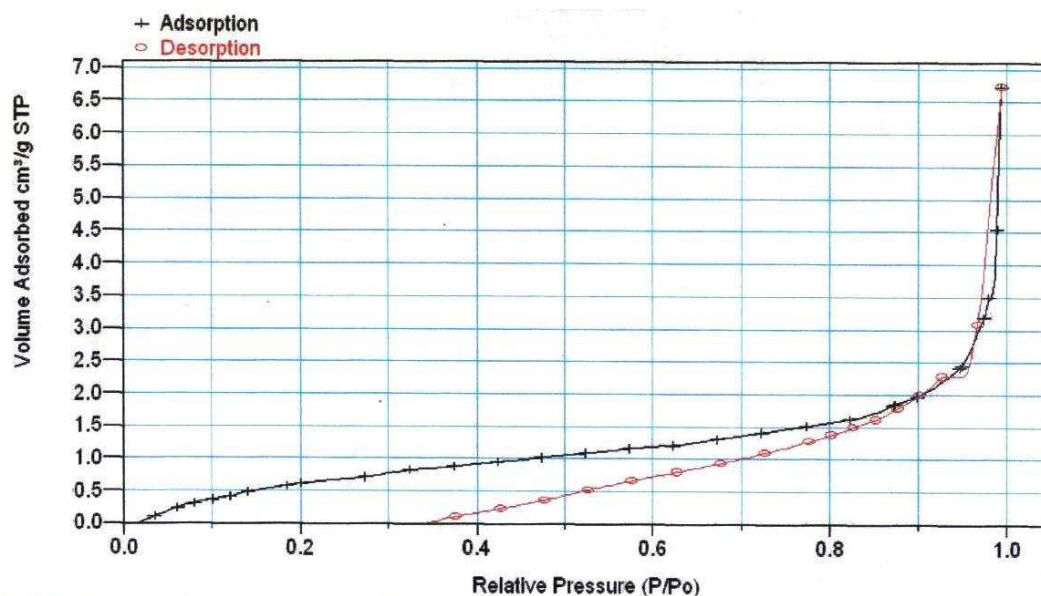


Figura N° 25. Isotherma de adsorción del coque de petróleo.

En la tabla N°5 se aprecian los resultados de los análisis de propiedades texturales de la materia prima, en los cuales se observa que el coque sin tratar posee una capacidad adsorptiva casi nula, debido al bajo valor de área superficial y a que el valor del área de microporos es cercano a cero, y estos son los que aportan mayor contribución a la capacidad de adsorción. Como se observa el diámetro de poro promedio es de 8 nm lo que indica que el coque de petróleo es un material mesoporoso.

En la figura n° 25 que corresponde a la curva que representa la isoterma de adsorción del coque de petróleo usado como materia prima, se ratifica la baja capacidad de adsorción del material y que la mayor cantidad de poros que contiene son mesoporos y macroporos esto se evidencia en el aumento notable de adsorción a altas presiones.

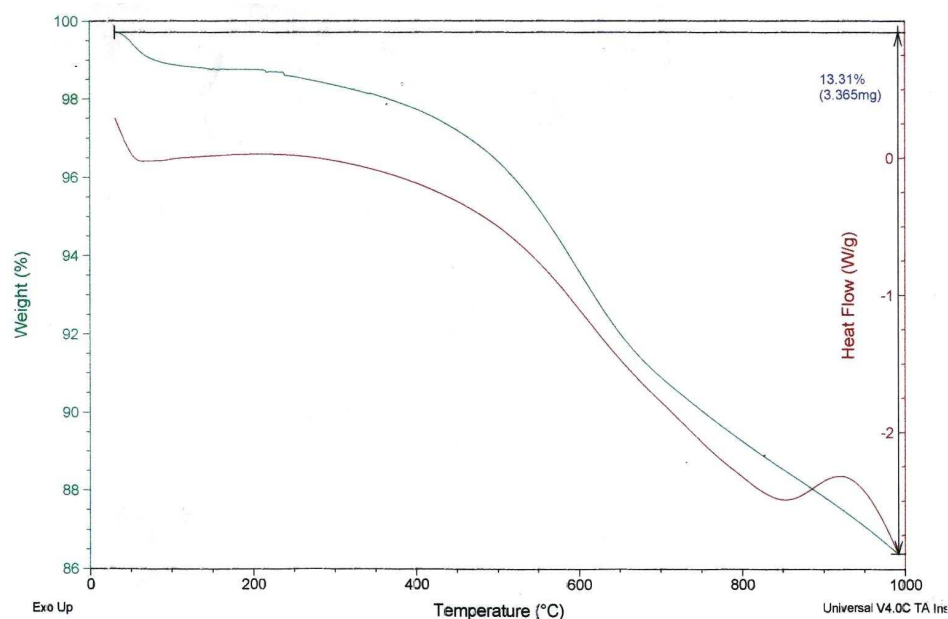


Figura N° 26. Análisis termogravimétrico del coque de petróleo.

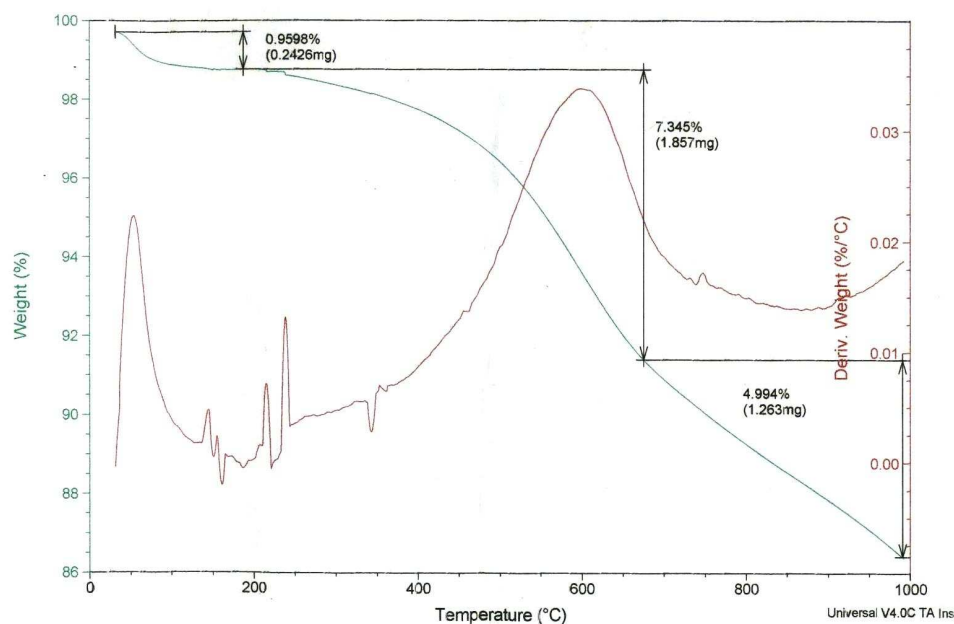


Figura N° 27. Derivada del flujo de calor del análisis termogravimétrico del coque de petróleo.

La estabilidad de la materia prima se estudio por análisis termogravimétrico, en las Figuras 26 y 27 se muestran los termogramas del coque de petróleo, en ellos se observa que el mayor porcentaje de pérdida de masa es en el rango de temperatura entre 400 y 700 °C. Esta prueba permitió determinar el rango de temperatura óptima

para la activación del coque; en la que el material tiene la mayor pérdida de materia. La rampa usada para el calentamiento fue de 10°C/min en contacto con una corriente de Argon, usando una masa de coque de 25,28 mg.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos de las activaciones a las muestras de coque por cada uno de los métodos estudiados.

2. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN I

Tabla N°6. Estudio del tiempo de impregnación en el método de activación I.

Propiedad	Materia prima	Ta=700°C / ta=5h Ag. A= CO ₂ comercial			
		ti (h)			
		0 h	1 h	3 h	6 h
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	1,76	1,92	2,10	2,11

Ta=Temperatura de activación

ta=tiempo de activación

Ag. A= Agente Activante

ti=Tiempo de impregnación

Los resultados presentados en la tabla N°6 indican los valores obtenidos del estudio del tiempo de impregnación con el aditivo novedoso, que indican una tendencia del área superficial a incrementarse a mayor tiempo de impregnación, sin embargo, se observa que para cada uno de ellos el área superficial es menor a 3 m²/g, un valor muy cercano al valor original del coque de petróleo.

Tabla N° 7. Comparación de las propiedades texturales en el método de activación I.

Parámetro	Materia prima	Ta=700°C / ta=5h Ag. A= CO ₂ comercial	
		ti (h) aditivo novedoso	
		0	6
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	1,76	2.11
AS de un solo punto (IVIC)(m ² /g)	2,42	0,61	2,94
AS de BET (m ² /g)	2,54	0,70	3,09
A _{microporo} (m ² /g)	0,47	1,29	2,58
A _{externa} (m ² /g)	2,08	0,58	0,51
V _{poro menores a 77,26 nm} (cm ³ /g)	0,0049	0,0021	0,0034
V _{microporo} (cm ³ /g)	0,0003	0,0017	0,0012
θ _{poro} (nm)	7,75	12,08	4,43

En la tabla N°7 se observan los cambios texturales obtenidos en el coque de petróleo con el método de activación I, se observa que a pesar de que el aumento del área superficial no es apreciable, si existe un aumento del área y del volumen de microporos, mientras que el diámetro promedio de poro (θ_{poro}) disminuye pero el material continua siendo mesoporoso. En relación al coque activado sin impregnar se observa un valor menor de área superficial esto es posible que se deba al error asociado del equipo, por tratarse de valores muy cercanos.

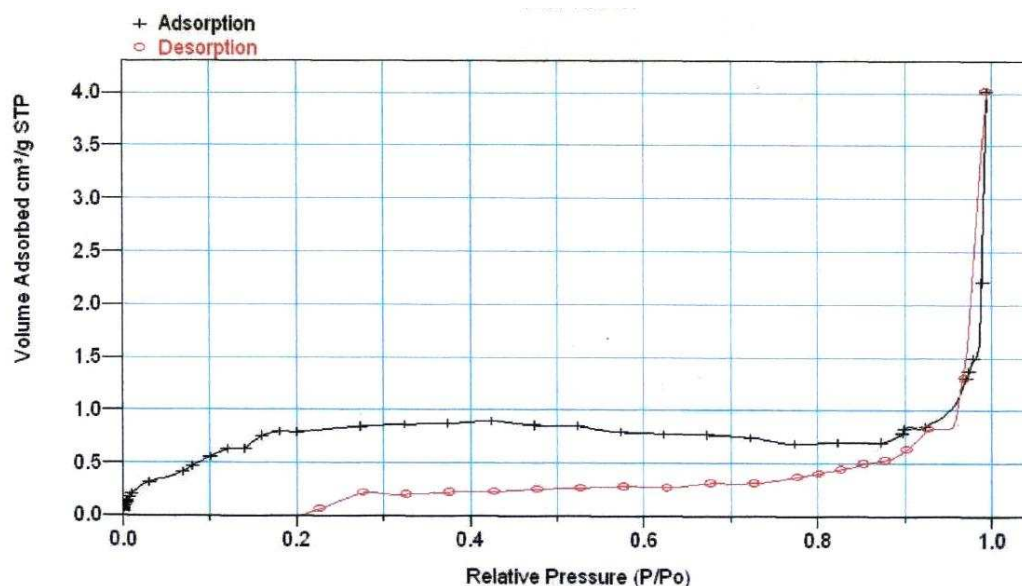


Figura N° 28. Isotherma de adsorción de la muestra sin impregnar con el aditivo novedoso y activada en un reactor vertical a 700°C durante 5 h con CO₂ comercial.

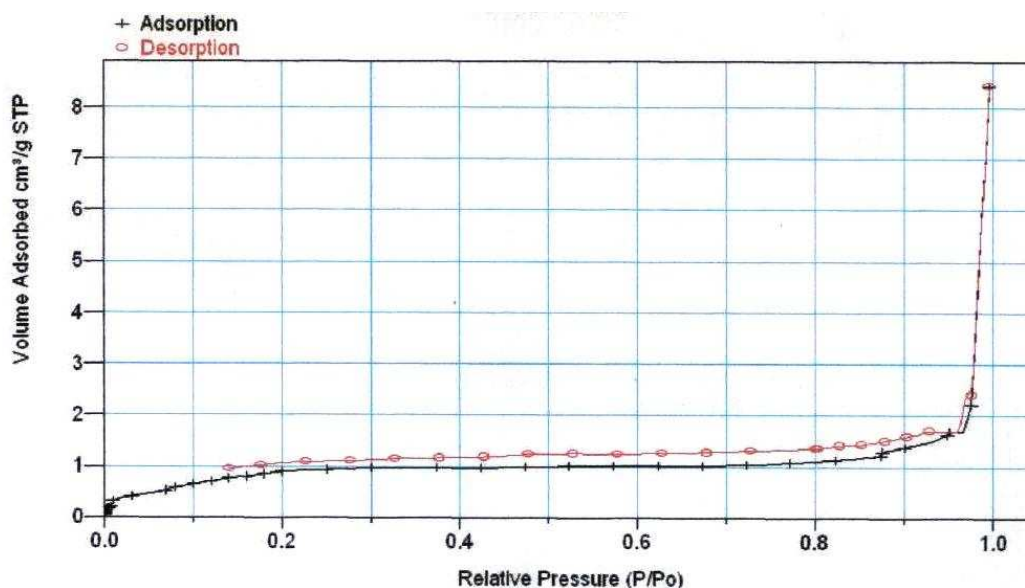


Figura N° 29. Isoterma de adsorción de la muestra impregnada 6 h con el aditivo novedoso y activada en un reactor vertical a 700°C durante 5 h con CO₂ comercial.

Analizando las isotermas de adsorción de las muestras activadas por el método de activación I en las Fig 28 y 29, se nota un ligero incremento del volumen adsorbido a bajas presiones en comparación con la isoterma de adsorción del coque sin tratamiento, esto indica el aumento de los microporos, sin embargo, presentan un cambio de pendiente pronunciada a altas presiones, lo que indica que el material continua siendo mesoporoso.

3. RESULTADOS DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN II

3.1. Caso A.

Tabla N° 8. Comparación del área superficial del coque puro con el carbón activado obtenido por el método II caso A.

Propiedad	Materia prima	ti=6h aditivo novedoso Ta=700°C / ta=5h
		Ag. A= CO ₂ generado ex-situ
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	3,19
AS de un solo punto (IVIC) (m ² /g)	2,42	7,45
AS de BET (m ² /g)	2,54	7,77

Al estudiar la generación de atmosfera de CO₂ ex-situ por el agente 1 se obtuvieron los resultados de área superficial que se observan en la tabla N° 8 en la que se evidencia un incremento de esta propiedad según el modelo de BET a 7,77 m²/g, lo que indica que usando el agente 1 como material productor de CO₂ se logra aumentar el área superficial de la muestra.

3.2. Caso B.

Tabla N° 9. Estudio de la relación másica de materia prima y agente 1.

Propiedad	Materia prima	ti=6h aditivo novedoso Ta=700°C / ta=5h Ag. A= CO ₂ generado in-situ	
		Relación másica	
		1 : 1	1 : 2
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	-	80,66
AS de un solo punto (IVIC) (m ² /g)	2,42	-	62,27
AS de BET (m ² /g)	2,54	-	65,82

En la tabla N° 9, se aprecia que la relación másica entre la materia prima y el agente 1 es una variable importante en el proceso, para la relación 1 : 1 el coque de petróleo a las condiciones de activación de 700 °C y 5h se consume por completo, mientras que para la relación másica 1 : 2 se tiene un aumento considerable del área superficial.

Tabla N° 10. Estudio del tiempo de impregnación del método II caso B.

Propiedad	Materia prima	ti= 6h aditivo novedoso Ta=700°C / ta=5h Ag. A= CO ₂ generado in-situ			
		Ti (h)			
		0 h	1 h	3 h	6 h
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	65,24	65,64	65,78	80,66
ρ _{parente} (g/ml)	0,73	0,73	-	-	0,62

En cuanto al tiempo de impregnación en el método de activación II produciendo el CO₂ in-situ, se observa en la tabla N° 10, que hasta el tiempo de 3 h de impregnación con el aditivo novedoso el aumento en el área superficial se mantiene constante, notándose un incremento mayor para el tiempo de impregnación mayor, esto nos indica que el aditivo novedoso tiene influencia positiva sobre la activación cuando el material es impregnado durante 6 h.

Tabla N° 11. Estudio de la temperatura de activación en el método II caso B

Propiedad	ti=6 h aditivo novedoso ta=5h relación másica 1:2 Ag. A= CO ₂ generado in-situ		
	Ta (°C)		
	500	700	900
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	17,63	80,66	-

En el estudio del tiempo de activación para el método II caso B, se obtuvo que la temperatura es un factor importante en la activación, esto se evidencia en la tabla N° 11 al observar que la temperatura para la que se obtiene un aumento considerable del área superficial es 700°C, mientras que a 900 °C se consume por completo el coque de petróleo.

Tabla N° 12 Comparación de las propiedades texturales de las muestras obtenidas por el método de activación II caso B.

Propiedad	Materia prima	ti=6h aditivo novedoso Ag.A= CO₂ generado in-situ 6 h Ta=700°C / ta=5h
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	80,66
AS de un solo punto (IVIC)(m ² /g)	2,42	62,27
AS de BET (m ² /g)	2,54	65,82
A _{microporo} (m ² /g)	0,47	62,20
A _{externa} (m ² /g)	2,08	3,63
V _{poro menores a 77,26 nm} (cm ³ /g)	0,0049	0,0374
V _{microporos} (cm ³ /g)	0,0003	0,0310
θ _{poro} (nm)	7,75	2,27
ρ _{aparente} (g/ml)	0,73	0,62

Al comparar las propiedades texturales de las muestras obtenidas por el método de activación II caso B, se tiene en la tabla N° 12 que el área de microporos sufre un incremento importante, lo que contribuye al aumento de la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido, aumenta también el volumen de microporos. El valor del diámetro promedio de poro disminuye transformando el material en microporoso, de igual forma el valor de densidad aparente disminuye lo que sugiere el aumento de poros presentes en el material.

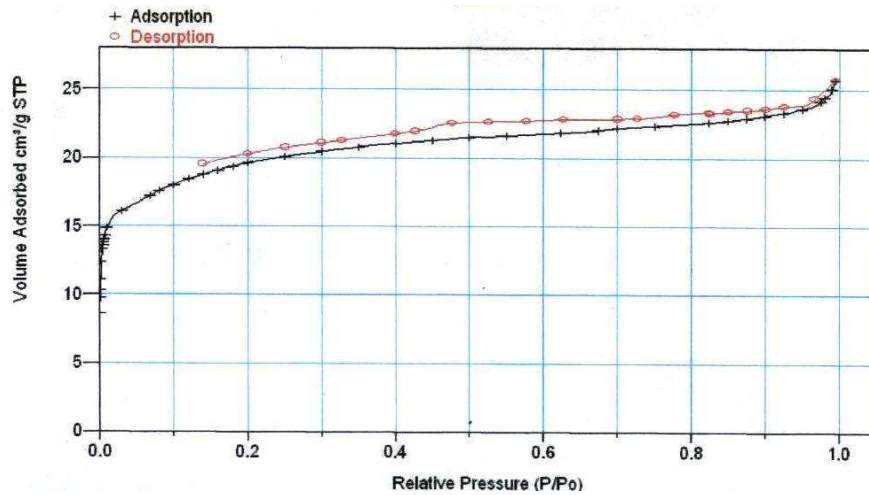


Figura N° 30. Isoterma de adsorción de la muestra impregnada 6 h con el aditivo novedoso y activada en mufla a 700 °C durante 5 h con CO₂ generado in-situ

En las isotermas de adsorción de los materiales obtenidos se observa como cambió el comportamiento de la curva, notándose un incremento de la pendiente en la zona de bajas presiones lo que indica la presencia de microporos y la disminución de la adsorción a presiones relativas cercanas a 1. Esto se observa en la Fig 30.

Tabla N° 13. Resultado del método de activación III.

Propiedad	Materia prima	ti=6 h aditivo novedoso modificado Ta=700°C / ta=5h Ag. A=CO ₂ generado in-situ
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	145,45
ρ _{aparente} (g/ml)	0,73	0,69

En la tabla N° 13 se encuentra el resultado obtenido por el método de activación III en el que se emplea el aditivo novedoso modificado, obteniéndose un valor de área superficial mayor a 100 m²/g y la densidad aparente disminuye lo que nos indica el aumento de la presencia de poros en el carbón activado obtenido. Por este método se logró un mayor incremento del área superficial

4. ANÁLISIS COMPARATIVO.

Tabla N° 14 Análisis comparativo de las propiedades texturales.

Propiedad	Materia prima	Carbones activados obtenidos		Carbón activado comercial
		Método II caso B	Método III	
AS de un solo punto (CCPP) (m ² /g)	1,64	80,66	145,45	—
AS de un solo punto (IVIC)(m ² /g)	2,42	62,27	—	—
AS de BET (m ² /g)	2,54	65,82	—	622 (Bohórquez, Giraldo y Piraján ,2008)
A _{microporo} (m ² /g)	0,47	62,20	—	—
A _{externa} (m ² /g)	2,08	3,63	—	—
V _{poro menores a 77,26 nm} (cm ³ /g)	0,0049	0,0374	—	0,26 (Sanchez)
V _{microporos} (cm ³ /g)	0,0003	0,0310	—	0,09 (Sanchez)
θ _{poro} (nm)	7,75	2,27	—	0,6-0,8 (Gómez, Acedo y López, 1998)
ρ _{aparente} (g/ml)	0,73	0,62	0,69	0,39-0,45 (Molina, 2000)

En la tabla N° 14 se observan que se mejoran notablemente las diferentes propiedades estudiadas en relación al coque de petróleo sin tratar, sin embargo estas no alcanzan los valores comunes de los carbones activados comerciales.

Tabla N° 15. Análisis comparativo del pH.

Muestras	Materia prima	Carbones activado Obtenidos		Carbón activado comercial Contreras, Ferro, Urriza, Bertola y Zaritzky	Patrones	
		Método II caso B	Método III		Arena lavada	Arena amarilla
pH	6,15	6,19	6,47	6 – 8	6,07	6,67

Al estudiar el pH, se tiene que todas las muestras tienen un pH cercano a 6, como se observa en la tabla anterior, este parámetro es importante al momento de destinar los carbones obtenidos a un uso específico como la biorrestauración vegetal.

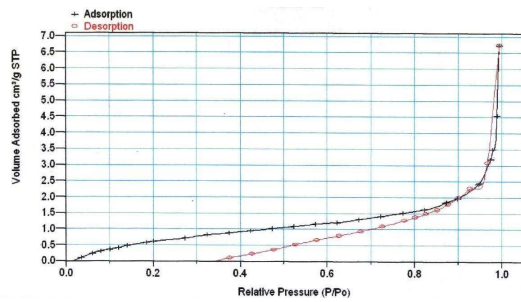


Figura N° 31. Isoterma de adsorción del coque

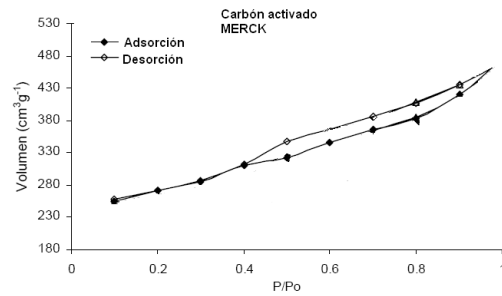


Figura N° 32. Isoterma de adsorción del carbón activado MERCK (Bohórquez, 2008))

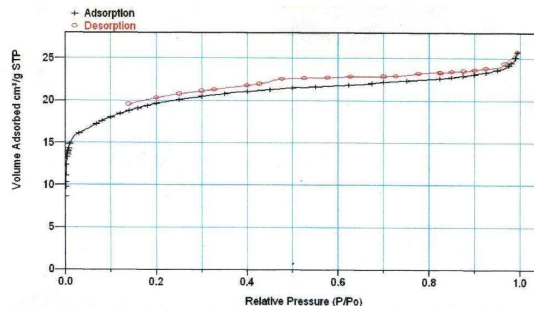


Figura N° 33. Isoterma de adsorción del carbón activado obtenido por el método II caso B.

En las Figuras 31, 32 y 33 se observa como cambia la isoterma de adsorción del coque de petróleo sin tratar al ser sometido a los métodos de activación II, asemejándose a la isoterma de adsorción de un carbón activado comercial.

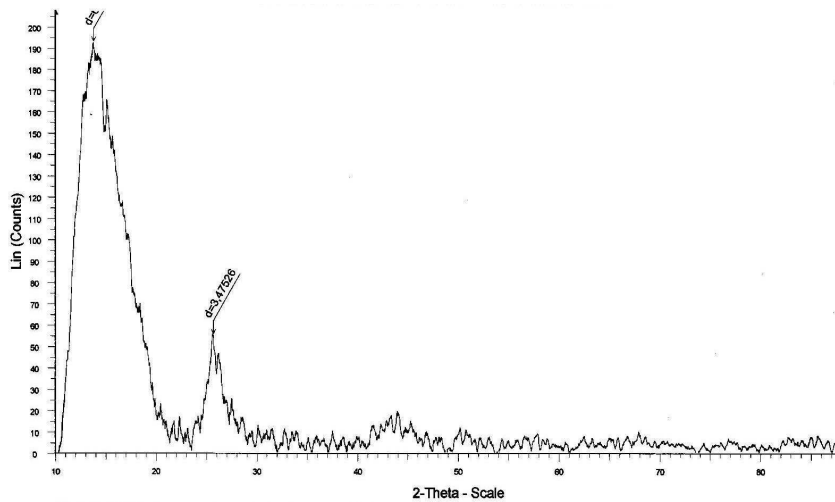


Figura N° 34. DRX del coque de petróleo sin tratamiento.

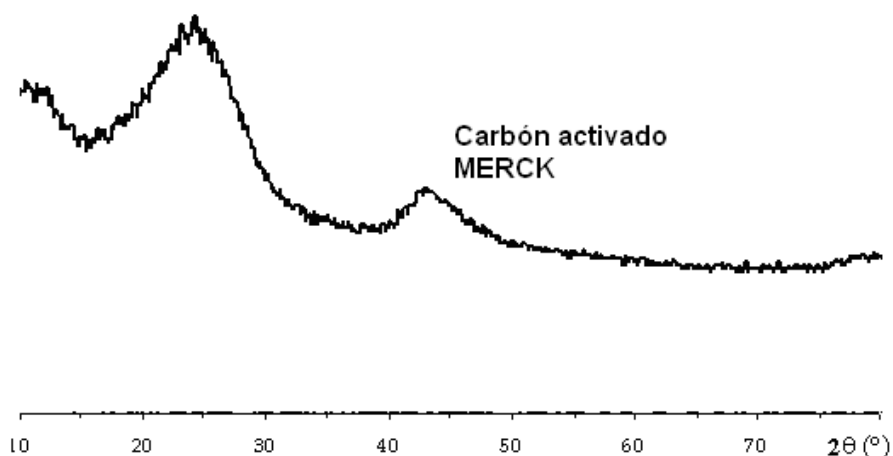


Figura N° 35. DRX de un carbón activado comercial (MERCK) (Serrano, 2008.)

En el difractómetro correspondiente al coque de petróleo puro (Fig. 34) se observa que el material tiene una estructura amorfa con señales medianamente anchas a 2θ a 15° y 26° propias de los materiales carbonosos, se observa en la figura 35 como se ensancha la base del pico al aumentar el grado de desorden en el difractómetro correspondiente al carbón activado comercial MERCK



Figura N° 36. MEB de un coque de petróleo (Aumento 100X) (Subero, Lyon y Betancourt, 2006)

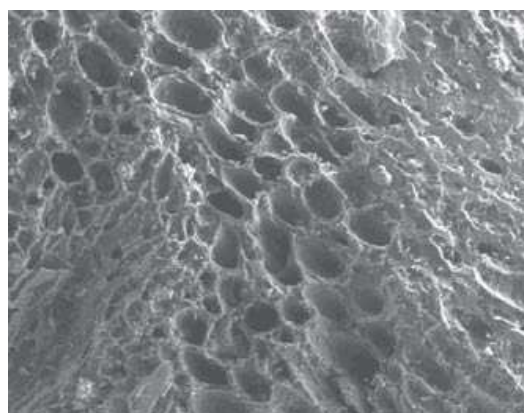


Figura N° 37. MEB de un carbón activado con área superficial BET de 1200 m²/g (Aumento 500X) (Giraldo, García y Moreno, 2008)

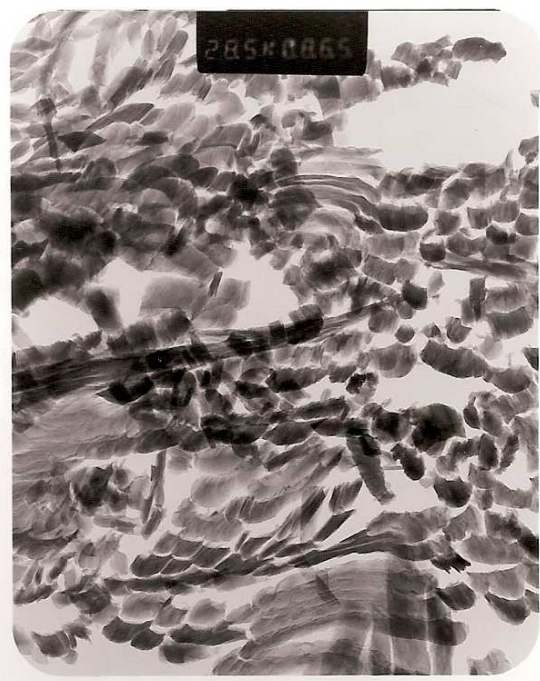


Figura N° 38. MET del carbón activado obtenido por el método III (Aumento 28500X)



Figura N° 39. MET del carbón activado obtenido por el método III (Aumento 73000X)

Se observa en las imágenes de microscopía electrónica de barrido, como el coque de petróleo sin tratar tiene ausencia total de poros (Fig. 36), mientras que un carbón con elevada área superficial se observan claramente los poros (fig. N° 37).

En los análisis de microscopía electrónica de transmisión que se observa en la fig N° 38 y 39 para la muestra obtenida por el método III se observa que la superficie presenta pequeñas grietas superficiales, sin embargo no se observan los poros claramente, esto puede ser debido a que no existe contraste de fase, por estar compuesto solo de moléculas de carbono.

CAPÍTULO VI

BASES DE DISEÑO

En base a los resultados obtenidos, se decidió realizar el diseño de una planta piloto multipropósito, debido a que ésta se aplica a más de un objetivo, por lo que la planta no solo permitiría continuar con el estudio de las diferentes variables que afectan al proceso, sino también, estudiar diferentes agentes activantes.

1. Capacidad de la Planta

La capacidad de una planta piloto se determina según su objetivo, que en este caso es realizar un estudio sobre el comportamiento del proceso y se define en términos del producto. Por tal motivo el tamaño mínimo viene establecido por la cantidad mínima de producto que se necesitaría para la determinación analítica de la calidad del carbón activado, en este caso la capacidad de la planta se estableció en 1,5 Kg/d para realizar la caracterización correspondiente. La capacidad máxima se determinó teniendo en cuenta que las dimensiones son un factor importante, que influye en el costo de la planta, en la facilidad de las labores de inspección antes y durante la operación, así como las de mantenimiento preventivo y correctivo, por lo que la capacidad máxima quedo establecida en 2,5 Kg/d.

2. Localización de la Planta

La planta piloto será instalada en el Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica, ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, el cual está en la capacidad de proveer un espacio y servicios básicos necesarios para el futuro funcionamiento de la planta piloto.

3. Características y Condiciones de la materia prima

La materia prima utilizada en el proceso, es coque de petróleo proveniente de la Asociación Estratégica Sincor, los parámetros que se consideran se presentan en la siguiente tabla:

Tabla N° 16: Especificaciones del coque

Propiedades	Coque
Estado físico	sólido
Apariencia	Su color varía de negro a gris
pH	6,15
Componentes (% peso)	Carbono 90 Níquel < 0,01 Vanadio 0,218

Las características del coque dependen del proceso de manufactura y de la materia prima utilizada, sin embargo para efectos de diseño de la planta piloto, se van a considerar los valores antes expuestos.

4. *Especificaciones del producto final*

El producto final a obtener, es el carbón activado, para el proceso estudiado después de tratar la materia prima debe obtenerse un producto con las especificaciones descritas en la tabla N° 17 :

Tabla N°17: Especificaciones del carbón activado

Especificación	Rango
Área superficial (m ² /g)	300-1500
Volumen de poro (cm ³ /g)	0,26-0,36
θ_{poro} (nm)	< 2
pH	6-8
Densidad aparente (g/ml)	0,39-0,45

5. *Especificaciones de los Insumos*

- **Agua destilada:** se requiere para el proceso de lavado del coque tratado con el aditivo y para el lavado después de la separación del producto con los restos del agente activante.
- **Aditivo:** requerido para el proceso de impregnación del coque.

- **Agente activante:** necesario para realizar el proceso de activación del coque tratado.
- **Ácido clorhídrico al 35%:** utilizado en la separación del producto a obtener y el resto del agente activante.

6. *Características de los Servicios Industriales*

- **Electricidad:** en el proceso se requiere energía eléctrica para el funcionamiento de los sistemas de impregnación y activación.
- **Aire:** se utilizará para el secado del coque tratado después de cada filtrado.

7. *Factor de Servicio*

Se considera el tiempo de servicio de la planta, contemplando anualmente los días dedicados a paradas, arranque y operación en general, por lo tanto para garantizar la operación de la planta piloto, se propone laborar 234 días anuales, equivalentes (D_0).

El factor de servicio (F_s), se determinará según la siguiente expresión:

$$F_s = \frac{D_0}{365} = 0,64 \quad (\text{Ec.1})$$

8. *Manejo de Efluentes*

Los efluentes que se manejarán en el diseño de la planta piloto provienen del tamizado y del filtrado del coque tratado.

- **Desechos sólidos:** conformado por las partículas de coque menores a 45 μm , los cuales serán donados para otros trabajos de investigación realizados en el laboratorio.
- **Efluentes del filtrado:** serán enviados por los desagües de aguas servidas ubicados en CCPP.

9. *Requerimientos de Almacén*

Tanto la materia prima como el producto final pueden ser almacenados en recipientes, sacos ó bolsas de plástico, los cuales pueden ser colocados en una simple estantería ó en cualquier superficie disponible, el único requisito es que no encuentre demasiada húmeda en el sitio donde estén almacenados.

10. Condiciones del Sitio

Una vez determinada la ubicación de la planta piloto, se pueden conocer las condiciones meteorológicas promedio de la zona, esta información será necesaria para el diseño de los equipos principales que conforman la planta. A continuación se muestran la tabla N° 18, las condiciones del sitio.

Tabla N° 18: Condiciones del sitio de la ubicación de la planta

Temperatura (°C)	25
Presión (atm)	0,90
Humedad relativa (%)	86
Velocidad del viento	2 km/h

11. Códigos y Normas Aplicables

Para llevar a cabo la realización de este trabajo, se deben tomar en consideración diversos parámetros relacionados con el diseño de los equipos, instrumentación y seguridad; así como de los diagramas de flujo de procesos y de tubería e instrumentación. A continuación se mencionan las normas y códigos necesarios para fundamentar los procedimientos a utilizar en el diseño de la planta piloto:

- Manual de PDVSA, Manual de Elaboración de Diagramas de Procesos
- Manual de PDVSA, Manual de Ingeniería de Diseño, Identificación y Numeración de Tuberías.
- Normas ISA, Instrument Society of America.
- Normas ANSI, American National Standards Institute.
- Normas API, American Petroleum Institute.

12. Criterios de Diseño

En general para el diseño de una planta se deben considerar ciertos aspectos relacionados a los equipos requeridos para cumplir con los objetivos de la planta. A continuación se mencionan los criterios necesarios:

12.1. Tanque de agitación

En el proceso se requiere un tanque de agitación para llevar a cabo la impregnación del coque con el aditivo novedoso, para el diseño de este equipo se deben tomar en cuenta los siguientes criterios (Walas, 1990):

- Una agitación suave se consigue al aumentar en circulación el líquido mediante un impulsor con velocidades entre 0,1 y 0,2 pie/s; y la agitación intensa se logra con una velocidad entre 0,7 y 1,0 pie/s.
- La intensidad de agitación depende del tipo de operación que se lleva a cabo, la tabla n° 20 muestra la potencia y velocidad del impulsor según el equipo de operación.

Tabla N° 19. Clasificación de los equipos de agitación (Walas, 1990)

Operación	Potencia (HP/1000)	Velocidad del impulsor (pie/min)
Mezclador	0,2-0,5	-
Reactor homogéneo	0,5-1,5	7,5-10,0
Reactor con transferencia De calor	1,5-5,0	10,0-15,0
Mezclador líquido- líquido	5,0	15,0-20,0
Mezclador líquido-gas	5,0-10,0	15,0-20,0

- Para un tanque de agitación el nivel de líquido debe ser igual al diámetro del tanque (D), el diámetro de la turbina del impulsor debe ser D/3. En cuanto a la altura del impulsor, éste debe estar ubicado a D/3 medido desde el fondo del tanque y el ancho de la hélice del agitador debe ser D/15.
- Las hélices se fabrican en un máximo de 18 pulgadas y la turbina del impulsor en 9 pie.

12.2. Reactor

Los reactores son recipientes de procesos así como hornos, mezcladores, equipos de contactores de gas-sólido, intercambiadores de calor u otro equipo convencional del proceso químico, adaptados o modificados para una reacción específica (Ulrich, 1984)

A continuación en la tabla nº 21, se muestran las características, criterios y suposiciones más comunes para el diseño de reactores de lecho fluidizado

Tabla Nº 20. Reactores de lecho fluidizado (Ulrich, 1984)

	Líquido	Gas a condiciones normales
<i>Intervalos de tamaños del Equipo común</i>		
Diámetro del lecho, D (m)	1-10	1-10
Altura del lecho, L (m)	0.3-15	0.3-15
Espacio libre (espacio sobre el lecho), (m)	0.4D	0.4D
Fración de volumen de vacío (porosidad), \square	0.6-0.8	0.6-0.8
Intervalos de tamaños de partícula, D_p (m)	1×10^{-4} to 1×10^{-1}	1×10^{-5} to 1×10^{-2}
Velocidad superficial (torre vacía) del fluido, U_g (m/s)	0.1-0.5	0.1-0.5
Caída de presión (kPa/m)	3-10	5-15
<i>Máxima temperatura del Recipiente(°C)</i>		
<i>Temperatura (°C)</i>		
Acero al carbón		450
Acero inoxidable		750
Aleación en base a níquel		1200
Recubrimiento de tabique		1500
Coefficiente global de transferencia de calor ($J/s.m^2.K$)	400-2000	400-800

CAPÍTULO VII

INGENIERÍA BÁSICA

En este capítulo se presentan los productos de la ingeniería básica, luego de establecer las bases de diseño, la capacidad de la planta piloto y la ubicación de esta. Los productos de la Ingeniería Básica están conformados por el diagrama de bloque del proceso (DBP), el diagrama de flujo del proceso (DFP), el balance de masa, la descripción del proceso, las hojas de especificaciones de los equipos diseñados, la lista de equipos y tuberías y el diagrama de tuberías e instrumentación preliminar.

1. Diagrama de bloque del proceso

Este diagrama muestra las etapas del proceso de producción de carbón activado, que consta de cinco etapas. Dos de éstas son de pretratamiento, la primera corresponde al pretratamiento de la materia prima, mientras que la segunda se refiere a la preparación del *agente 1*. Las etapas restantes son la de impregnación con el *aditivo novedoso*, luego está la activación, en la que se genera la estructura porosa propia del carbón activado y por último el lavado de la muestra.

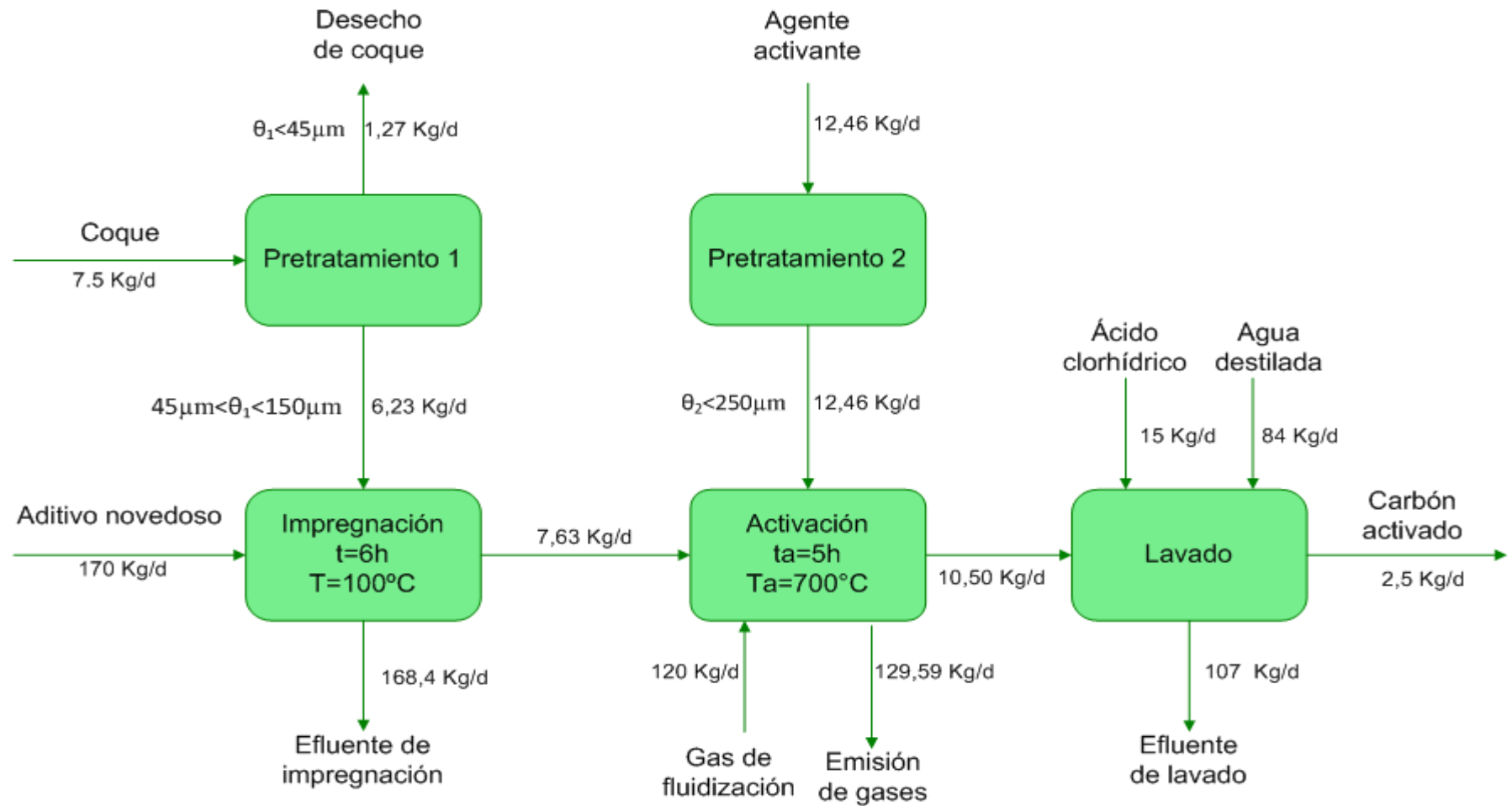


Figura N° 40. Diagrama de bloque del proceso (DBP).

2. Diagrama de flujo del Proceso.

A continuación se presentan los Diagramas de Flujo del proceso, en los que se indica cada uno de los equipos necesarios en las diferentes etapas del proceso, con su respectiva identificación, condiciones de operación y control requerido.

Los DFP de este proceso se pueden observar en las Fig. 44 y 45.

3. Balance de masa del proceso.

El balance de masa realizado para el proceso de producción de carbón activado a partir de coque de petróleo, se presenta en la tabla N° 22, en la que se muestran los flujos másicos de cada una de los componentes involucrados en el proceso, el flujo másico de las corrientes, así como también las condiciones de temperatura y presión.

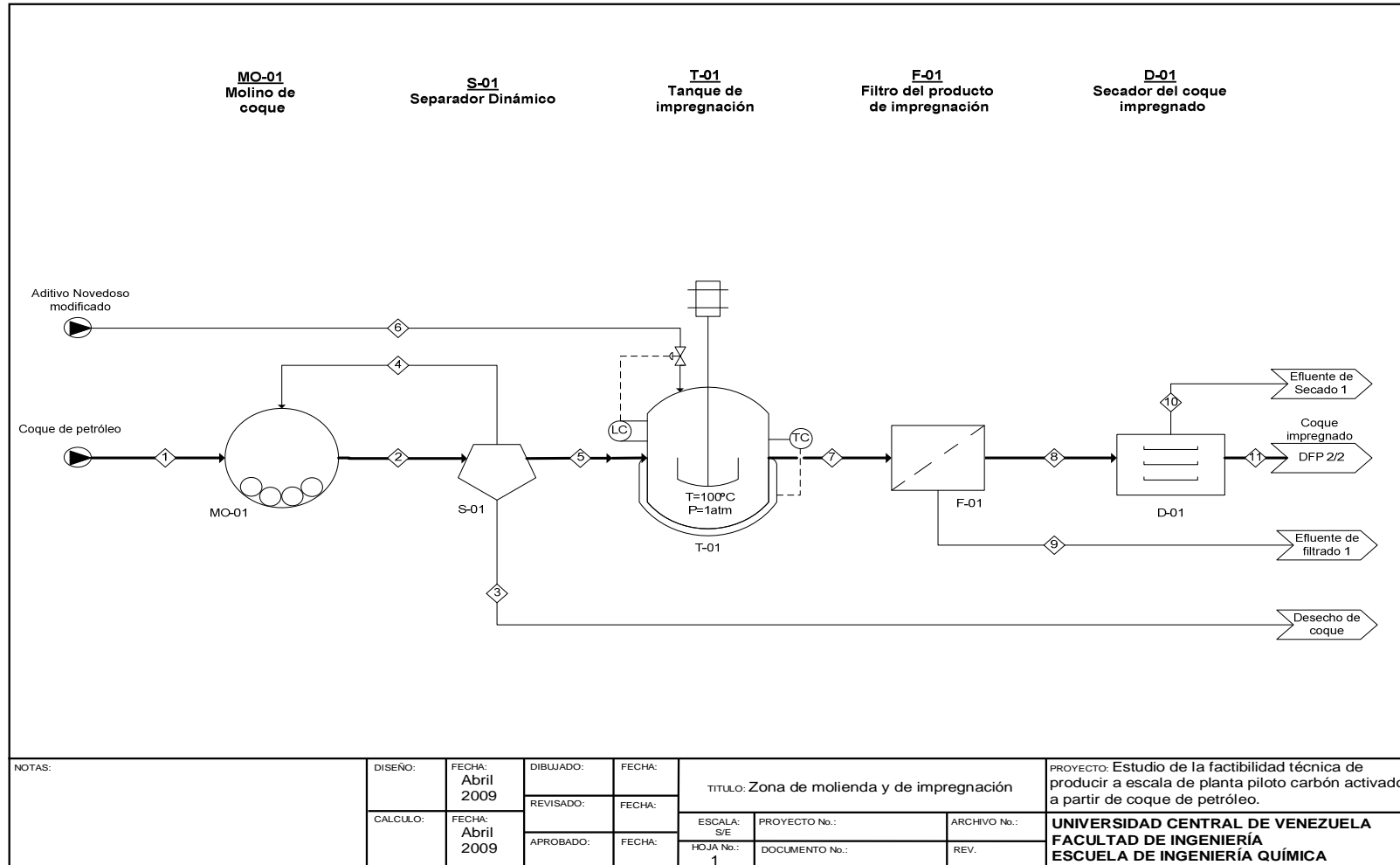


Figura N° 41. Diagrama de flujo del proceso N°1

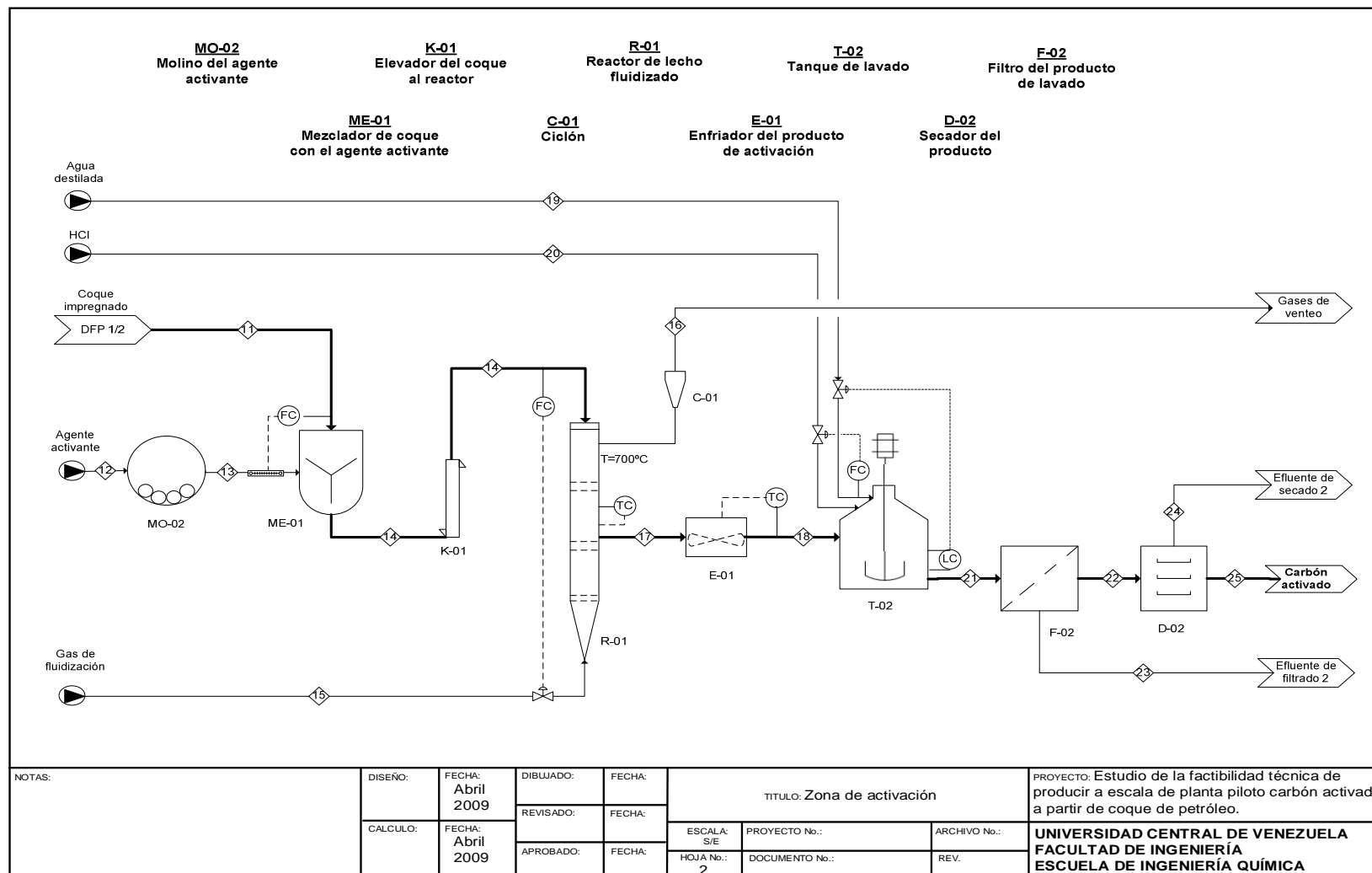


Figura N° 42. Diagrama de flujo del proceso N°2

Tabla N°21 . Balance de masa del proceso.

NÚMERO DE CORRIENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Fase	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Líquido	Mezcla	Mezcla	Líquido	Gas	Sólido	Sólido	
Tasa de flujo (Kg/d)													
Coque	7,5	8,23	1,27	2	6,23	0	6,23	6,23	0	0	6,23	0	
Aditivo novedoso modificado	0	0	0	0	0	170	170	3	168,4	1,6	1,4	0	
Agente 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,46	
carbón activado	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Agua destilada	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Acido clorhídrico	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Gases producidos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Gas de fluidización	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Flujo total (kg/d)	7,5	8,23	1,27	2	6,23	170	176,23	9,23	168,4	1,6	7,63	12,46	
NÚMERO DE CORRIENTE	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Fase	Sólido	Sólido	Gas	Gas	Sólido	Sólido	Líquido	Líquido	Mezcla	Mezcla	Líquido	Gas	Sólido
Tasa de flujo (Kg/d)													
Coque	0	6,23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Aditivo novedoso modificado	0	1,4	0	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Agente 1	12,46	12,46	0	0	8	8	0	0	8	0	8	0	0
carbón activado	0	0	0	0	2,5	2,5	0	0	2,5	2,5	0	0	2,5
Agua destilada	0	0	0	0	0	0	84	0	84	8,4	75,6	8,4	0
Acido clorhídrico	0	0	0	0	0	0	0	15	15	0	15	0	0
Gases producidos	0	0	0	8,19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gas de fluidización	0	0	120	129,59	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo total (kg/d)	12,46	20,09	120	139,18	10,5	10,5	84	15	109,5	10,9	98,6	8,4	2,5

4. Descripción del Proceso

El proceso de producción de carbón activado a partir de coque de petróleo consta de cinco etapas como se observa en la Fig. 40, estas etapas son: pretratamiento de la materia prima, impregnación del coque de petróleo con el *aditivo novedoso modificado*, pretratamiento del *agente activante*, activación en la que se genera la porosidad del material y lavado del material producido.

4.1. Pretratamiento 1. En esta etapa el coque de petróleo es llevado al tamaño de partícula adecuado para luego ser sometido al proceso de impregnación. La materia prima es molida y posteriormente en un separador dinámico se obtiene el tamaño de partícula deseado entre 45 μm y 150 μm , la fracción de tamaño de partícula mayor a 150 μm es recirculada al molino, mientras que las menores a 45 μm son desechadas.

4.2. Impregnación. El coque molido es impregnado con el *aditivo novedoso modificado* en un tanque a una temperatura de 100 °C, con un tiempo de residencia de 6h, luego que el coque sale del tanque es filtrado y secado. Con este proceso el coque está listo para ser activado.

4.3. Pretratamiento 2. Esta etapa tiene como objetivo preparar el *agente activante*, este agente es molido en un molino de bola hasta un tamaño de partícula menor a 250 μm y es mezclado con el coque proveniente de la etapa de impregnación. En caso de requerir el estudio de un agente activante gaseoso esta zona puede omitirse, como se observa en la figura N° 42.

4.4. Activación. El coque impregnado y mezclado con el *agente activante* es transportado hasta el reactor de lecho fluidizado que permite que el coque y el CO_2 producido in-situ tengan suficiente contacto para generar porosidad en el coque, este proceso se lleva a cabo a 700 °C, y es fluidizado con un gas inerte,

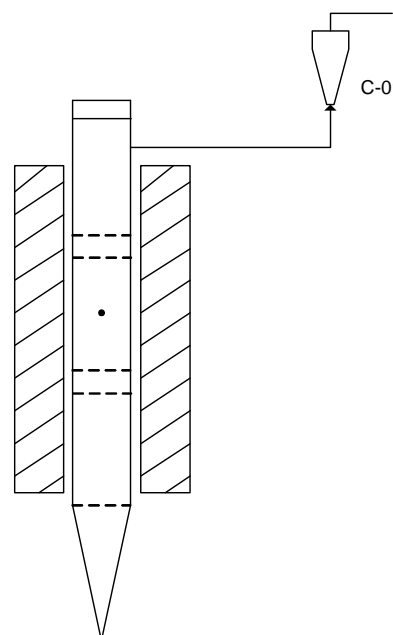
el tiempo de residencia de este reactor es de 5 h. El reactor tiene una corriente de gas de venteo, por el que se libera el gas de fluidización y los gases producidos por la reacción de activación, esta corriente esta equipada con un ciclón que evita que se arrastren las partículas sólidas. Los sólidos que salen del reactor son enfriados hasta 100 °C en un enfriador por aire. En caso de estudiar un gas activante se puede sustituir el gas inerte por este gas.

4.5. Lavado. El material sólido es sometido a lavado en un tanque para eliminar los restos del *agente I* y para limpiar los poros generados de modo que no queden obstruidos, luego que el material es lavado durante 30 minutos se filtra y seca, obteniendo de esta manera el carbón activado con área superficial mayor a 100 m²/g.

5. Hoja de especificaciones de los equipos diseñados

En base a los diseños de los equipos se elaboraron las hojas de especificaciones correspondientes a el tanque de impregnación y el reactor de lecho fluidizado. A continuación se presentan dichas hojas de especificaciones.

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA	ESPECIFICACIÓN DE PROCESOS TANQUE DE AGITACIÓN	PROYECTO: Producción de carbón activado a partir de coque de petróleo	HOJA No.: 1		
IDENTIFICACIÓN:		PLANTA:			
SERVICIO:		Nº REQUERIDO:			
DESCRIPCIÓN:					
DATOS DE OPERACIÓN / MECÁNICOS					
Temperatura de Operación, Máx./Nor./Min. °C	100				
Presión de Operación, Máx./Nor./Min. KPa					
Presión de Diseño, Tope / Fondo. KPa					
Temperatura de Diseño, Tope / Fondo °C					
Flujo de líquido, máx.. Kg/d	170				
Densidad líquido s cond standard (0°C, 1 atm), gr/cm3					
Densidad líquido a Temperatura de operación, Kg/m3					
Viscosidad líquido a Temperatura de operación, cSt					
Flujo de solido, Kg/d	6.23				
Peso molecular solido					
Densidad solido a temperatura de operación, gr/cm3					
Medio de enfriamiento					
Flujo máximo requerido, lt/min					
Diámetro interno, mm	390				
Diámetro externo, mm	410				
Longitud T/T, mm	1560				
Número de Secciones Empacadas					
Tipo de empaque					
Altura del Lecho Catalítico, mm					
Altura del Relleno, mm					
Altura total del Relleno, mm					
Agitador	Hélice				
Diámetro del agitador, mm	130				
Placa deflectora, ancho, mm	32.5				
Potencia, W	9				
BOQUILLAS		MATERIALES			
IDENT	TAMAÑO	SERVICIO	FLUJOS, Kg/h	Carcaza: Acero inoxidable	Bridas:
A				Cabezales:	Empacaduras
B				Boquillas:	Soportes
C				Volumen Total del Recipiente, m3: 0.20	
D				Volumen máximo de líquido, m3:	
E				Rango volumen requerido control de nivel, m3:	
F				Tiempo de residencia, min:	
G				Válvulas de Alivio - Tipo / Tamaño	
H				-Presión / Especificación, psi:	
I				-Número requerido:	
J					
OBSERVACIONES / REVISIONES					
REV.	POR: FECHA:	APROB.: FECHA:	REV.	POR: FECHA:	APROB.: FECHA:
REV.	POR: FECHA:	APROB.: FECHA:	REV.	POR: FECHA:	APROB.: FECHA:

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA		ESPECIFICACIÓN DE PROCESOS REACTORES		PROYECTO:	HOJA No.: de
IDENTIFICACIÓN:		PLANTA:			
SERVICIO:		Nº REQUERIDO:			
DESCRIPCIÓN:					
DATOS DE OPERACIÓN / MECÁNICOS					
Temperatura de Operación, Máx./Nor./Min. °C	700				
Presión de Operación, Máx./Nor./Min. atm	1				
Presión de Diseño, Tope / Fondo, atm					
Temperatura de Diseño, Tope / Fondo °C					
Flujo de alimentación, máx. Kg/d	20,09				
Densidad líquido s cond standard (0°C, 1 atm), gr/cm3					
Densidad líquido a Temperatura de operación, Kg/m3					
Viscosidad líquido a Temperatura de operación, cSt					
Flujo de Gases, Kg/d	120				
Peso molecular Gases					
Densidad gases a temperatura de operación, gr/cm3					
Medio de enfriamiento					
Flujo máximo requerido, lt/min					
Diámetro interno, mm	150				
Diámetro externo, mm					
Longitud T/T, mm	1350				
Velocidad de fluidización, m/s	0,74				
Caída de presión, psia	5				
Altura del Lecho Catalítico, mm					
Altura del Relleno, mm					
Altura total del Relleno, mm					
Espesor del aislante, mm					
Platos - espaciamiento / Nº Requerido					
Tipos de Platos					
Agitador					
BOQUILLAS		MATERIALES			
IDEN	TAMAÑO	SERVICIO	FLUJOS, Kg/h	Carcaza: Material Refractario	Bridas:
A				Cabezales:	Empacaduras
B				Boquillas:	Soportes
C				Volumen Total del Recipiente, cm3:	
D				Volumen máximo de líquido, cm3:	
E				Rango volumen requerido control de nivel, cm3:	
F				Tiempo de residencia, h: 6	
G				Válvulas de Alivio - Tipo / Tamaño	
H				-Presión / Especificación, psi:	
I				-Número requerido:	
J					
OBSERVACIONES / REVISIONES					
REV.	POR:	APROB.:	REV.	POR:	APROB.:
FECHA:	FECHA:	FECHA:	FECHA:	FECHA:	FECHA:

6. Estrategias de control.

Para el diseño de la planta piloto multipropósito, se implementaron diferentes estrategias de control de manera de responder de forma oportuna las posibles fallas que se pudiesen presentar en el proceso. De tal forma que la planta se opere en forma segura, alcanzando los objetivos de diseño.

La estrategia de control utilizada en el diseño, se basa en la filosofía de control llamada Control por retroalimentación o feedback, mediante la cual el controlador recibe información sobre la medida de la variable controlada, comprueba si la actuación ordenada sobre la variable manipulada ha tenido o no el efecto adecuado, permitiendo su corrección, además de esta técnica de control se usan también control de relación.

Las señales de salida de los transmisores y los controladores son de tipo eléctricas, comprendidas en un rango entre 4-20mA. Por otra parte, la señal enviada a la válvula neumática esta en un rango de 3-15 psig, empleando aire comprimido. Las estrategias de control implementadas en el proceso, son las que se presentan a continuación:

6.1. Tanque de impregnación. Para el tanque de impregnación se aplicó un control de seguridad activado por alarma de alto y bajo nivel, manipulando el flujo de *aditivo novedoso* para el control. Sumado a un control de la temperatura interna por medio de la chaqueta de calentamiento.

6.2. Mezclador. En este equipo se controló la relación másica entre el coque de petróleo y el *agente activante*, esto se logra midiendo el flujo de coque y en base a este valor se controla el flujo de agente activante para obtener la relación requerida, a través de un transportador de paletas. Este equipo al igual que el molino pueden ser omitidos, como se observa en el DTI N° 2 (figura N° 44), en caso de que se requiera estudiar el efecto de un gas activante.

6.3. Reactor de lecho fluidizado. La estrategia para este equipo consiste en mantener la temperatura requerida dentro del reactor y mantener el flujo de gas adecuado. Controlar el flujo de gas en función del flujo de coque permite mantener el material fluidizado, y además en caso de cambiar el gas inerte por

un gas activante, por ser esta una planta multipropósito, este sistema de control permitiría controlar la relación de coque con el gas activante usado.

6.4. *Enfriador de aire.* Para mantener la temperatura necesaria aguas abajo del enfriador, se controló la temperatura mediante la acción del controlador, que permitiera aumentar o disminuir la velocidad en el motor del enfriador.

6.5. *Tanque de lavado.* Para este equipo se aplicó un control de seguridad activado por alarma de alto y bajo nivel, sumado a un control de relación de los flujos de alimentación del tanque.

7. *Diagrama de tuberías e instrumentación preliminar.*

Una vez especificados y diseñados los equipos principales de la planta piloto multipropósito para la producción de carbón activado a partir de coque de petróleo, se procedió a generar los diagramas de tuberías e instrumentación que se observa en las figuras N° 43, 44 y 45 en los que se muestran los lazos de control principal y la información de los equipos diseñados.

8. *Lista de equipos principales del proceso.*

Se presenta una lista de equipos principales del proceso en la tabla N° 23, en la que se observa la descripción y ubicación en los DTI del equipo.

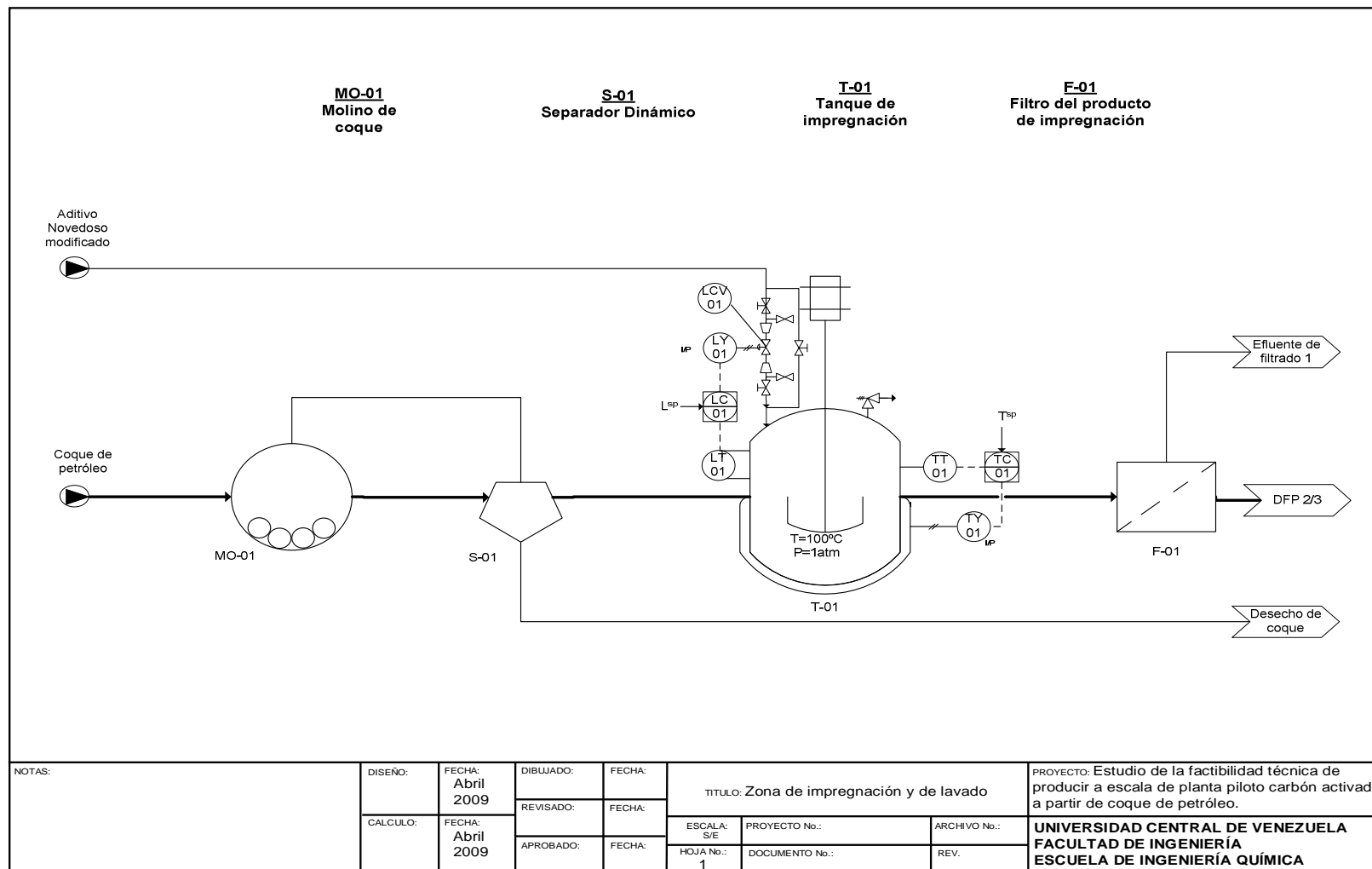


Figura N° 43. Diagrama de tuberías e instrumentación N°1.

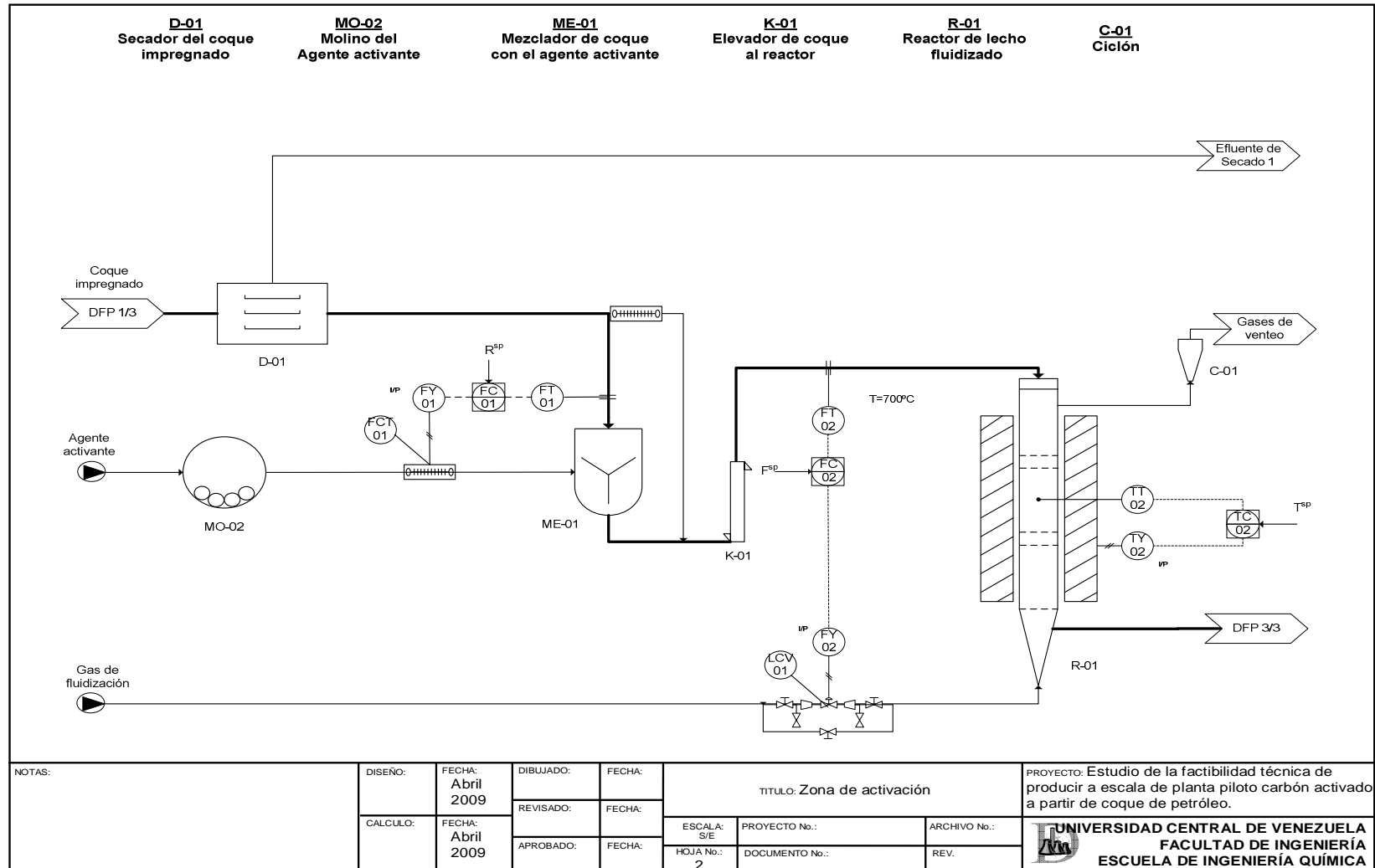


Figura N° 44. Diagrama de tuberías e instrumentación N°2.

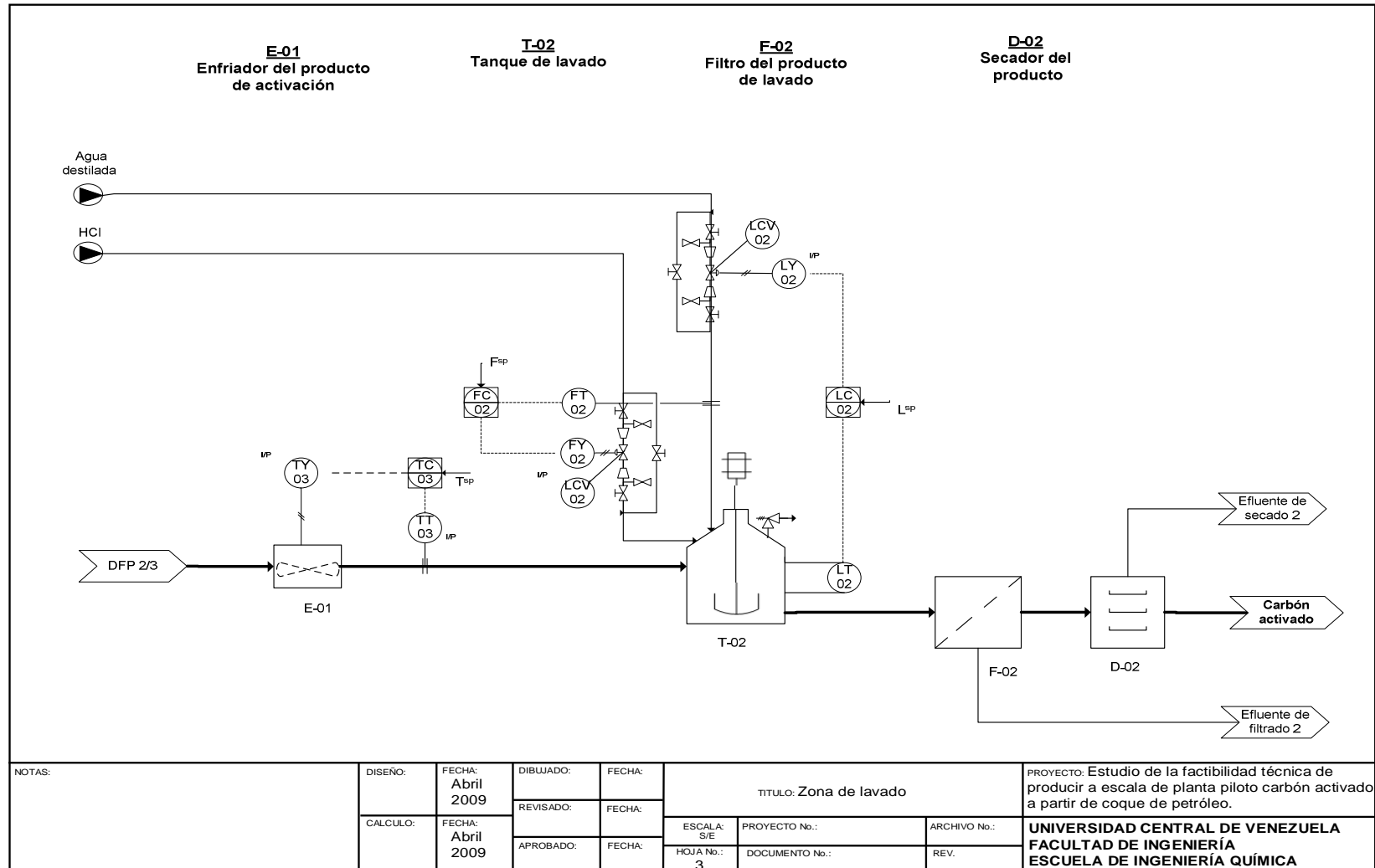


Figura N° 45. Diagrama de tuberías e instrumentación N°3

Tabla N° 22 . Lista de equipos del proceso.

Universidad Central de Venezuela Facultad de Ingeniería Escuela de Química		<i>Planta productora de carbón activado</i>	LISTA DE EQUIPOS	Hoja N°: 1/1
EQUIPO	NOMBRE	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD	DTI
Tanques	T-01	Tanque de impregnación	1	1/3
	T-02	Tanque de lavado	1	3/3
Molinos	MO-01	Molino de bola del coque de petróleo	1	1/3
	MO-02	Molino de bola del agente activante	1	2/3
Separadores dinámicos	S-01	Separador de tamaño de partícula	1	1/3
Filtros electroestáticos	F-01	Filtro del producto de impregnación	1	1/3
	F-02	Filtro del producto de lavado	1	3/3
Secadores	D-01	Secador del coque impregnado	1	2/3
	D-02	Secador del carbón activado	1	3/3
Mezcladores	ME-01	Mezclador de coque con el agente activante	1	2/3
Elevador	K-01	Elevador del coque al reactor	1	2/3
Reactores	R-01	Reactor de activación de lecho fluidizado	1	2/3
Ciclón	C-01	Ciclón de los efluentes gaseosos del reactor	1	2/3
Enfriador por aire	E-01	Enfriador del producto de activación	1	2/3

CONCLUSIONES

1. El *aditivo novedoso* modificado aumentó considerablemente el área superficial del coque de petróleo a valores superiores de 100 m²/g en atmosfera de CO₂.
2. En los métodos de activación II y III se comprueba la eficacia del uso del *agente activante* productor de CO₂, obteniendo valores de área superficial mayores a 70 m².
3. El tiempo de impregnación óptimo con el *aditivo novedoso* es de 6 h.
4. La temperatura óptima de activación con CO₂ es de 700 °C
5. El estudio efectuado permitió determinar que el mejor método para obtener carbón activado a partir de coque retardado de petróleo es el método de activación III que proporcionó un carbón activado con área mayor que en los otros dos métodos estudiados.
6. La planta piloto adecuada para este caso es multipropósito.
7. El proceso en la planta piloto debe llevarse a cabo en forma continua y estará en operación 234 días al año, el resto del tiempo la planta no estará en funcionamiento, por lo cual se obtiene un factor de servicio de 0,64.

RECOMENDACIONES

1. Para poder construir la planta diseñada en este Trabajo Especial de Grado, se debe llevar a cabo la ingeniería en detalle de la misma.
2. El carbón activado obtenido a pesar de no poseer un área superficial tan alta como la de un carbón activado comercial, podría ser usado para la biorrestauración vegetal de suelos.
3. Repetir el experimento realizado con el método de activación III, que fue con el que se obtuvo mayor área específica, en atmósfera controlada con un gas inerte evitando así la presencia de oxígeno.

APÉNDICE

Isotermas de adsorción

Cuando un sólido poroso está expuesto en un espacio cerrado a un gas o vapor en una presión definida, el sólido comienza a adsorber el gas. Esto se manifiesta por la reducción gradual de la presión del gas y por el aumento en el peso del sólido.

Experimentalmente se mide, o bien el volumen de gas adsorbido por cantidad de adsorbente, o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el gas a una determinada presión. Estas medidas se realizan, de ordinario, a temperatura constante y los resultados se representan gráficamente en la llamada *isoterma de adsorción*. (Toral, 1973)

Según Gregg (1967) la cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido x , depende de la presión de equilibrio p , la temperatura T y también de la naturaleza del gas y del sólido, esta relación se da a continuación:

$$x = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}). \text{ Ec. (2)}$$

Para un gas adsorbido en un determinado sólido, a una temperatura fija, la ec.(2) se simplifica a:

$$x = f(p)_{\text{gas}, \text{sólido}} \quad \text{Ec. (3)}$$

Si el gas está debajo de su temperatura crítica, por ejemplo si es un vapor, la fórmula se expresa de la siguiente forma:

$$x = f(p/p_o)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad \text{Ec.(4)}$$

Las ecuaciones (3) y (4) son las expresiones de la *isoterma de adsorción*.

En la fig. 46. se presentan ejemplos de isotermas de absorción tomados del Tora.

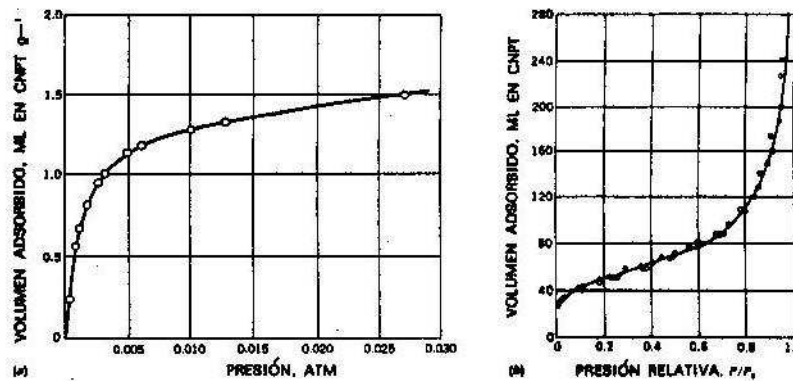


Figura N° 46. a) Isotherma de adsorción de H₂ sobre Cu en polvo a 25 °C b) Isotherma de adsorción del N₂ sobre sílice hasta el valor de su presión de vapor.

Métodos de Brunauer-Enmett y Teller (BET).

Esta teoría que constituye una extensión y generalización del tratamiento de Langmuir para la adsorción en monocapas, se fundamenta en las siguientes hipótesis (Gregg, 1967):

- La superficie del sólido adsorbente es uniforme y el calor de adsorción permanece constante mientras se forma la primera capa.
- Las moléculas adsorbidas en la primera capa están localizadas y el calor de adsorción Q_a de la primera capa representa el calor de condensación del gas más el calor generado en la primera interacción del adsorbato con el sólido.
- Cada molécula adsorbida en la primera capa proporciona el sitio para la adsorción de una molécula de gas en una segunda capa y así sucesivamente sin limitaciones de capas.
- No hay interacción entre las moléculas de una determinada capa. Los calores de adsorción Q_c de la segunda y de las capas superiores son constantes e iguales al calor de condensación del gas:

$$Q_2=Q_3=Q_n=Q_c \quad (\text{Ec. 5})$$

Las moléculas de la primera capa tienen distinta energía a causa de la interacción directa con la superficie.

Según la teoría de BET, el proceso de adsorción es dinámico y resulta de la igualdad que se establece entre la condensación y el escape de las moléculas del gas que colisionan con la superficie del sólido. Lo antes mencionado significa que hay zonas de la superficie donde $\theta = 0$, siendo θ la fracción de la superficie cubierta por las moléculas de adsorbato; es decir, que la superficie descubierta es S_0 , la superficie cubierta por una capa monomolecular S_1 , la superficie cubierta por una capa bimolecular S_2 , etc.

En general, la condición de equilibrio representa igualdad entre las razones de condensación y escape como sigue:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Razón de condensación} \\ \text{sobre una superficie } S_{i-1} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Razón de evaporación} \\ \text{sobre la superficie } S_i \end{array} \right] \quad (\text{Ec.6})$$

Así para la primera capa monomolecular, aplicando la igualdad (Ec. 6) se tiene:

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{\frac{-Q_1}{RT}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Para la segunda capa:

$$a_2 P S_1 = b_2 S_2 e^{\frac{-Q_2}{RT}} \quad (\text{Ec.8})$$

generalizando tenemos:

$$a_i P S_{i-1} = b_j S_j e^{\frac{-Q_j}{RT}} \quad (\text{Ec.9})$$

donde, a y b son las constantes cinéticas de los procesos de condensación y escape, que son presumiblemente iguales para las diferentes capas.

La superficie ocupada por una capa de moléculas queda definida por:

$$S_i = \frac{a_i}{b_i} S_{i-1} P e^{\frac{Q_i}{RT}} \quad (\text{Ec.10})$$

Poniendo $b_i/a_i=q$ la ecuación 10 se transforma en:

$$S_i = \frac{P}{q} S_{i-1} e^{\frac{Q_i}{RT}} \quad (\text{Ec. 11})$$

La superficie total S ocupada por las capas moleculares es:

$$S = \sum_i S_i \quad (\text{Ec.12})$$

La fracción de cobertura asociada con el proceso de adsorción en multicapas se define por:

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{\sum_i i S_i}{S} = \frac{\sum_i i S_i}{\sum_i S_i} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde, V_a es el volumen del adsorbato y V_m es la cantidad de adsorbato por gramo de adsorbente que forma la capa monomolecular.

Con el fin de simplificar la notación, se introducen las siguientes definiciones:

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1} \right) P e^{\frac{Q}{RT}} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$x = \left(\frac{P}{q} \right) e^{\frac{Q_i}{RT}} \quad (\text{Ec.15})$$

Esta simplificación permite escribir las ecuaciones 7, 8 Y 9 como sigue:

Para la primera capa:

$$S_1 = y S_0 \quad (\text{Ec.16})$$

Para la segunda capa:

$$S_2 = x S_1 = x y S_0 \quad (\text{Ec.17})$$

y, en general se tiene que:

$$S_i = x^{i-1} y S_0 \quad (\text{Ec.18})$$

Si $y/x=C$, la ecuación 18 puede ser escrita de la siguiente manera:

$$S_i = C x^i S_0 \quad (\text{para } i > 0) \quad (\text{Ec. 19})$$

en esta ecuación, C se define mediante la ecuación:

$$C = \left(\frac{a_1 q}{b_1} \right) e^{\frac{(Q_1 - Q_c)}{RT}} \quad (\text{Ec. 20})$$

Con estos antecedentes, la otra forma de la ecuación 13 es:

$$\frac{V_a}{V_m} = CS_0 \sum_i \frac{ix^i}{S_0 \left(1 + C \sum_j x^j \right)} \quad (\text{Ec.21})$$

Si se reconoce que:

$$\sum_i ix^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (\text{Ec.22})$$

$$\sum_i x^i = \frac{x}{(1-x)} \quad (\text{Ec.23})$$

Entonces la ecuación 21 se transforma en:

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (\text{Ec.24})$$

que es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller. Si se pone esta ecuación en la forma lineal resulta:

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)x}{CV_m} \quad (\text{Ec. 25})$$

Para facilitar la aplicación de la ecuación de BET si se reconoce que $x=P/P^0$, la otra forma de la ecuación 25 es:

$$\frac{P}{V_a(P^0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \frac{P}{P^0} \quad (\text{Ec. 26})$$

que representa la ecuación lineal de BET en la forma que se aplica para calcular V_m y C.

Para determinar el área específica del sólido, mediante la isoterma de adsorción de BET se determina el volumen de gas V_m que forma la capa monomolecular de adsorbato. Para ello, se opera con la ecuación 26 que da una línea recta en el ámbito $0,05 < (P/P^0) < 0,10$. La pendiente de la recta, $m=(C-1)/CV_m$ y la intersección $I=1/CV_m$.

Operando con los valores de m e I se evalúan las constantes V_m y C a través de las siguientes ecuaciones:

$$V_m = \frac{1}{m+I} \quad (\text{Ec.27})$$

$$C = \frac{m+I}{I} \quad (\text{Ec.28})$$

Conociendo el valor de V_m se procede a calcular el número de moléculas N_m que forma la monocapa:

$$N_m = \frac{N_0 V_m}{\tilde{V}} \quad (\text{Ec.29})$$

donde, N_0 es el número de avogadro y V_m es el volumen de la monocapa expresado bajo condiciones normales; estas son 0°C y 1 atm ; y \tilde{V} es el volumen molar.

El área de la superficie a_s que ocupa el adsorbato, es:

$$a_s = N_m a_m \quad (\text{Ec. 30})$$

donde, a_m es el área de cobertura de una molécula de adsorbato. De esta forma, si se utilizan g gramos de muestra, el área de superficie específica, a_s^0 es:

$$a_s^0 = \frac{a_s}{g} \quad (\text{Ec. 31})$$

Operando las ecuaciones 29 y 30, la ecuación 31 puede escribirse en la forma:

$$a_s^0 = \frac{N_0 V_m a_m}{\tilde{V} g} \quad (\text{Ec. 32})$$

que permite explícitamente calcular el área específica de un sólido.

Difracción de Rayos X.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que

encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

Mediante la difracción de rayos X se realiza el análisis de las estructuras cristalinas, mediante los difractogramas que se registran tanto en películas fotográficas especiales como también en pantalla y que proveen de la información necesaria para establecer la estructura reticular de los sólidos y formular métodos de investigación y análisis, tanto cualitativos como cuantitativos de estos. (Gregg y Sing, 1967)

Análisis elemental.

El Análisis Elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes de elementos químicos, en muestras en estado sólido y líquido, estable e inestable, de todo tipo de naturalezas.

En el caso de Carbono, Hidrógeno, Azufre y Nitrógeno, se trata de una técnica destructiva, en la que tras pesar una cantidad de muestra conocida entre 2 y 4 miligramos, se la somete a una Oxidación térmica entre 1.600-1.800 °C, en ambiente de Oxígeno, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en CO₂ (Carbono), H₂O (Hidrógeno), NO_x (Nitrógeno) y SO_x (Azufre), estos productos gaseosos son arrastrados al módulo de separación donde se produce la adsorción selectiva de CO₂ y H₂O, para ser separados unos de otros y ser medidos por el Detector de Conductividad Térmica.

Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario, que esta, este libre de disolventes e impurezas que variarían los porcentajes teóricos de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno. Es además útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto, información que es útil para el resto de las técnicas de caracterización.

CALCULO TIPO

Dimensiones del tanque T-01

Capacidad del tanque

$$Capd = Cap \left(\frac{100 + Psd}{100} \right) \quad (\text{Ec.33})$$

Donde:

Capd: capacidad másica de diseño del tanque de agitación, (Kg)

Cap: capacidad másica del tanque de agitación, (Kg)

Psd: porcentaje de sobrediseño para el tanque de agitación (%)

$$Capd = \frac{176.23 * (100 + 10)}{100} = 193.85kg \quad (\text{Ec.34})$$

Volumen del tanque

$$Vd = \frac{Cap}{\rho} = \frac{193.85kg}{1017kg / m^3} = 0.19m^3 \quad (\text{Ec.35})$$

Donde:

Vd: volumen de diseño del tanque de agitación, (m³)

ρ: densidad, (kg/m³)

Relación Largo-Diámetro

La relación L/D se establece según el criterio que señala que ésta debería encontrarse entre 3 y 5, en función de esto, se establece una relación de 4.

Diámetro del tanque

$$D_T = \sqrt[3]{\frac{12(V_t)}{\pi(3(L/D)+1)}} = \sqrt[3]{\frac{12(0.19)}{\pi(3*4+1)}} = 0.38m \quad (\text{Ec.36})$$

Donde:

Dt: diámetro del tanque,(m)

L/D: relación Largo-Diámetro del tanque, (adim)

Una vez obtenido el diámetro del tanque, este se debe ajustar a un valor comercial, por lo tanto se aproxima el valor calculado al diámetro inmediatamente mayor que se encuentre dentro de los tamaños comerciales. Los diámetros comerciales se encuentran en la tabla n°: 40, el valor próximo de acuerdo al resultado obtenido es un diámetro nominal de 40 m (16 pulg), Diámetro interno: 0.39 m

Tabla N° 23. Diámetro nominales de tuberías de acero comercial (Walas, 1990)

Nominal pipe size, in.	OD, in.	Schedule No.	ID, in.	Flow area per pipe, in. ²	Surface per lin ft, ft ²		Weight per linft, lb steel
					Outside	Inside	
1/8	0.405	40†	0.269	0.058	0.106	0.070	0.25
		80‡	0.215	0.036	0.106	0.056	0.32
1/4	0.540	40	0.364	0.104	0.141	0.095	0.43
		80	0.302	0.072	0.141	0.079	0.54
3/8	0.675	40	0.493	0.192	0.177	0.129	0.57
		80	0.423	0.141	0.177	0.111	0.74
1/2	0.840	40	0.522	0.304	0.220	0.163	0.85
		80	0.546	0.235	0.220	0.143	1.09
3/4	1.05	40	0.824	0.534	0.275	0.216	1.13
		80	0.742	0.432	0.275	0.194	1.48
1	1.32	40	1.049	0.864	0.344	0.274	1.68
		80	0.957	0.718	0.344	0.250	2.17
1 1/4	1.66	40	1.380	1.50	0.435	0.362	2.28
		80	1.278	1.28	0.435	0.335	3.00
1 1/2	1.90	40	1.510	2.04	0.498	0.422	2.72
		80	1.500	1.76	0.498	0.393	3.64
2	2.38	40	2.067	3.35	0.622	0.542	3.66
		80	1.939	2.96	0.622	0.508	5.03
2 1/2	2.88	40	2.469	4.79	0.755	0.647	5.80
		80	2.323	4.23	0.755	0.609	7.67
3	3.50	40	3.068	7.38	0.917	0.804	7.58
		80	2.900	6.61	0.917	0.760	10.3
4	4.50	40	4.026	12.7	1.178	1.055	10.8
		80	3.826	11.5	1.178	1.002	15.0
6	6.625	40	6.065	28.9	1.734	1.590	19.0
		80	5.761	26.1	1.734	1.510	28.6
8	8.625	40	7.981	50.0	2.258	2.090	28.6
		80	7.625	45.7	2.258	2.000	43.4
10	10.75	40	10.02	78.8	2.814	2.62	40.5
		60	9.75	74.6	2.814	2.55	54.8
12	12.75	30	12.09	115	3.338	3.17	43.8
16	16.0	30	15.35	183	4.186	4.00	62.6
20	20.0	20	19.35	291	5.236	5.05	78.6
24	24.0	20	23.25	425	6.285	6.09	94.7

† Schedule 40 designates former "standard" pipe.
‡ Schedule 80 designates former "extra-strong" pipe.

Altura del tanque

$$L_T = (L/D).Dreal = 4 * 0.39m = 1.56m \quad (Ec.37)$$

Donde:

L_T : Altura del tanque,(m)

Dreal: diámetro comercial interno del tanque, (m)

Relación Largo-Diámetro comercial

$$L_{real}/D_{real} = 4$$

Capacidad volumétrica real del tanque

$$V_{real} = \frac{\pi(D_{real})^3}{12} \cdot (3(L_{real} / D_{real}) + 1) = 0.20m^3 \quad (\text{Ec.38})$$

Sistema de agitación del tanque T-01

Para el sistema de agitación que requiere el tanque T-01 se eligió un agitador de hélice, ya que proporciona fuertes corrientes verticales y trabaja a altas velocidades.

Los parámetros para el diseño del sistema de agitación son los siguientes:

$$S_1 = \frac{D_a}{D_t} = \frac{1}{3} \quad S_3 = \frac{L}{D_a} = \frac{1}{4} \quad S_5 = \frac{j}{D_t} = \frac{1}{12} \quad (\text{Ec. 39})$$

$$S_2 = \frac{E}{D_t} = \frac{1}{3} \quad S_4 = \frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$$

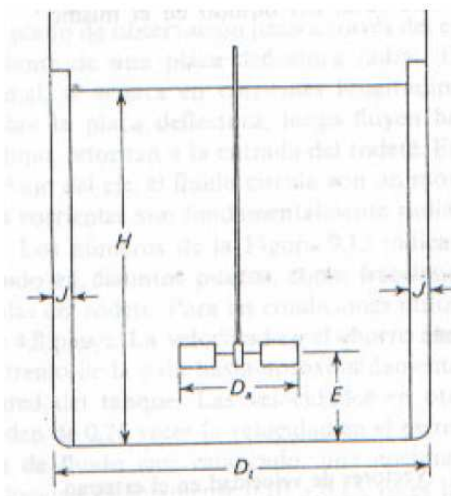


Fig. N° 44: Modelo de agitación en un tanque

H: altura del líquido + sólido

Dt: diámetro del tanque

Da: diámetro del agitador

J: ancho de la placa deflectora

E: altura desde el fondo del tanque hasta la hélice

Con los valores de S_1 , S_2 , S_5 , se tiene:

$$J = 0.0325 \text{ m}$$

$$E = 0.13 \text{ m}$$

$$D_a = 0.13 \text{ m}$$

Potencia del agitador

$$P = \frac{N_p \cdot n^3 \cdot D_a^5 \cdot \rho}{g_c} \quad (\text{Ec.40})$$

Donde:

P: Potencia suministrada (pie.lbf/s)

N_p : número de potencia

n : velocidad del agitador: 2 rps

Da: diámetro del agitador = 0.42 pie

ρ : densidad de la mezcla = 63.48 lb/pie³

g_c : 32.174 pie/s²

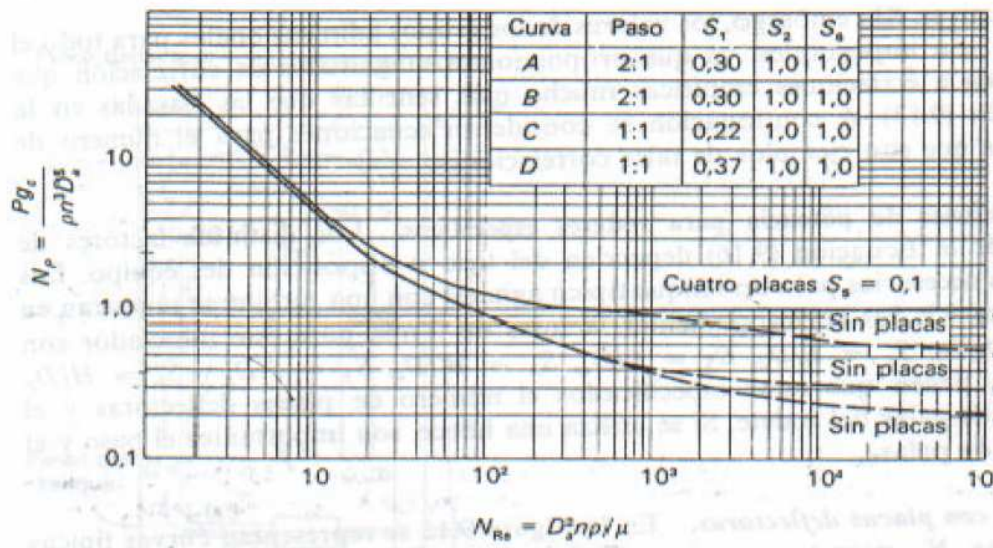


Figura 9.14. Número de potencia N_p frente a N_{Re} para rodetes de tres palas. (Según Rushton et al.³².) Para las porciones de trazos de las curvas B, C y D, el valor de N_p que se obtiene de la figura hay que multiplicarlo por N_{Re}^m .

Fig N° 45: Número de potencia N_p frente a N_{Re} (McCabe, 2002)

En la figura anterior se representa una curva de N_p vs Re , por lo cual calculando en número de Re se obtiene el Número de potencia.

Número de Re

$$Re = \frac{D_a^2 \cdot n \cdot \rho}{\mu} \quad (\text{Ec. 41})$$

Donde

Re : número de Reynolds

μ : viscosidad (lb/pie.s)

$$Re = \frac{0.42 \cdot 2 \cdot 63.48}{0.87} = 61.29$$

De acuerdo a la curva representada en la figura anterior con Re, el $N_p \sim 1,0$

$$P = \frac{2^3 * 0.42 * 63.48}{32.174} = 6.62 \frac{pie.lbf}{s} = 8.98W$$

Reactor de lecho fluidizado R-01

Cálculo de la velocidad de fluidización

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{1 + V_p \cdot \rho_s} = \frac{0.73}{1 + 0.0003 * 0.73} = 0.73g / cm^3 \quad (Ec.42)$$

Donde:

ρ_p : densidad de partícula, (g/cm³)

ρ_s : densidad del sólido, (g/cm³)

V_p : volumen de poro, (cm³/g)

$$V_p = \frac{1}{6} \pi \cdot D_p^3 \Rightarrow D_p = 0.083cm \quad (Ec.43)$$

$$S_p = \pi \cdot D_p^2 \Rightarrow S_p = 2.16 * 10^{-2} cm^2 \quad (Ec.44)$$

$$\phi_s = \frac{6 \cdot V_p}{S_p \cdot D_p} = 1 \quad (Ec.45)$$

Donde:

Φ_s : esfericidad, (adim)

S_p : área de la superficie de una sola partícula, (cm²)

D_p : diámetro de partícula, (cm)

Datos:

Φ_s : 1

ϵ_M : 0.4

$D_p: 0.083 \text{ cm}$

$\rho : 0.0016 \text{ g/cm}^3$

$\rho_s: 0.73 \text{ g/cm}^3$

$\mu: 7 \cdot 10^{-4} \text{ P}$

$g: 980 \text{ cm/s}^2$

$$\frac{150 \cdot \mu \cdot \bar{V}_{0M}}{\phi_s^2 \cdot D_p^2} \cdot \frac{(1 - \epsilon_M)}{\epsilon_M^3} + \frac{1.75 \cdot \rho \cdot \bar{V}_{0M}^2}{\phi_s \cdot D_p} \cdot \frac{1}{\epsilon_M^3} = g(\rho_p - \rho) \quad (\text{Ec.46})$$

Donde:

\bar{V}_{0M} : Velocidad mínima de fluidización, (cm/s)

ϵ_M : porosidad mínima de fluidización, (adim)

μ : viscosidad, (P)

$$\frac{150 \cdot 7 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{V}_{0M}}{0.083^2} \cdot \frac{0.6}{0.4^3} + \frac{1.75 \cdot 0.0016 \cdot \bar{V}_{0M}^2}{0.083} \cdot \frac{1}{0.4^3} = 980.0,728$$

$$142.89 \bar{V}_{0M} + 0.53 \bar{V}_{0M}^2 = 713.83$$

$$\bar{V}_{0M} = 4.9 \text{ cm/s} = 0.49 \text{ m/s}$$

$$\bar{V}_o = 1.5 \cdot 0.49 = 0.74 \text{ m/s} \quad (\text{Ec.48})$$

BLIOGRAFÍA.

1. Albert, P. (1980) **Carbón activado a partir de desechos agrícolas nacionales**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
2. Bandosz, T (2006). **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. [libro en línea] Interface Science and technology. Academic Press. Disponible: <http://books.google.co.ve/books?id=dn3taQeh6uMC&printsec=frontcover&dq=bandosz#PPP1,M1> [Consulta: 2008, octubre 6]
3. Barrow, G. (1985). **Química física**. V2 4ª edición. Editorial Reverté, S.A. Barcelona. 1006 p.
4. Benito, A.(1979) **Factibilidad técnica económica de producción de carbón activado a partir de cáscara y concha de coco**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
5. Bohórquez, N., Giraldo, L. y. Moreno, J. (2008). **Entalpías de Inmersión de Carbones Activados en soluciones Séricas de Carbamazepina**. Información Tecnológica Vol. 19 N°.1, p. 105-118. [Revista en línea]. Disponible: http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-07642008000100013&script=sci_arttext. [Consulta:2009, enero 9]
6. Centro tecnológico forestal de Cataluña. (1998) Las micorrizas: “hongo-raíz”, una simbiosis muy importante. Disponible: <http://labpatfor.udl.es/plantmicol/micorrizacast.html>. [Consulta: 2008, diciembre 1]
7. Contreras, E., Ferro, A., Urriza, M., Bertola, N. y Zaritzky N. **Cinética de remoción de Cr(VI) con carbón activado**. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) - CONICET - Fac. de Cs.Exactas - UNLP. Disponible:

- <http://www.ingenieroambiental.com/4014/contreras.pdf>. [Consulta: 2009, enero 9]
8. Corripio, S.(2006). **Control Automático de Procesos**. Editorial Limusa, México, 717 p.
 9. Coulson, J. y Richardson, J. (2006). **Chemical Engineering Desing. V 6**. 4^a edición. Coulson & Richardson`s Chemical Engineering series. 1038 p.
 10. Croce, C. (1970) **Obtención de carbón activado a partir de materia prima nacional**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
 11. Cuenca, G., Cáceres, A., Oirdobro, G., Hasmy, Z y Urdaneta C. (2007). **Las micorrizas arbusculares como alternativa para una agricultura sustentable en áreas tropicales**. Interciencia. [Revista en línea] Vol. 32 N° 1. Disponible: http://www.interciencia.org/v32_01/23.pdf. [Consulta: 2008, noviembre 26]
 12. Deiana, A. Petkovic, L. Noriega, S.(1998) Carbón activado a partir de materias primas regionales. Información Tecnológica [Revista en línea] Vol 9 N° 5. Disponible: <http://books.google.es/books?id=cVoQPdZ4Ra4C&pg=PA90&dq=carbon+activado+estructura#PPA89,M1> [Consulta: 2008, noviembre 28]
 13. Delgado L. (2001) **Estudio de la Obtención de Adsorbentes a partir de Carbones Venezolanos Bituminosos y Coque Retardado de Petróleo**. Trabajo de ascenso. Inédito. Universidad Simón Bolívar. Caracas
 14. Edgerwort, R. y Wooldridge, M. (1957). **Pilot plants, models and scale up Methods in Chemicals engineering** Editorial Mc Graw Hill. Nueva York. 307 p.
 15. Ferrera, R., Rojas, N., Poggi, H., Alarcón, A. y Cañizares, R. (2006). **Procesos de biorremediación de suelo y agua contaminados por hidrocarburos del petróleo y otros compuestos orgánicos**. Revista

- Latinoamericana de microbiología. [Revista en línea] Disponible: <http://new.medigraphic.com/cgi-bin/resumen.cgi?IDREVISTA=23&IDARTICULO=11470&IDPUBLICACION=1217&NOMBRE=Revista%20Latinoamericana%20de%20Microbiolog%C3%83%C2%ADa>. Vol. 48. N° 2, 179-187. [Consulta:2008, noviembre 26]
16. Ferrera, R. (2008). **Micorrizas**. Instituto forestal. [Publicación en línea] Disponible: http://www.ctpf.cl/documentos/3texto_micorrizas.pdf. [Consulta: 2008, noviembre 15]
17. Flores, J. (1971). **Obtención de carbón activado a partir de aserrín nacional**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
18. Gary, J. y Handwerk, G. (2001). **Petroleum refining**. 4ª edición. Editorial Marcel Dekker. USA 441p.
19. Gary, J. y Handwerk, G. (2003). **Refino de petróleo**. [Libro en línea] Editorial REVERTÉ. España. Disponible: <http://books.google.co.ve/books?id=M2M9Oe6xpOwC&printsec=frontcover&dq=gary+refino+de+petroleo&lr=> [Consulta: 2009, enero10]
20. Giraldo, L., García V. y Moreno (2008). Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados.. #27 revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.[Revista en línea] Disponible: <http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n27/n27a2.pdf> [Consulta: 2009, abril 5]
21. Gómez. Acedo, M. López, A. (1998). Tratamiento de un carbón activado con peroxido de hidrogeno. Efecto sobre la masa de muestra. Información Tecnológica vol. 9 N° 5. [Revista en línea] Disponible: <http://books.google.co.ve/books?id=BTMZu5vozvMC&pg=PA62&dq=estructura+carbon+activado&lr=#PPA62,M1> [Consulta: 2009, enero 10]
22. Gregg, S. y Sing, K. (1967). **Adsorption, surface area, and porosity**. Editorial Academic Press. Londres. 371 p.

23. Infante, C. (2006, abril 26-28). **Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos**. Simposio Internacional BIOTEC. Universidad de Carabobo.
24. Infante, C. (2003). **Contaminación de suelos y biorremediación en Venezuela**.
25. Instituto tecnológico. (2005). Hongos micorrícicos comestibles en plantaciones forestales. Disponible: http://www.infor.cl/centro_documentacion/documentos_digitales/hongos_micorrizicos_comestibles.pdf. [Consulta: 2008, noviembre 22]
26. Kum, H. (1996). **Plantas pilotos entre el laboratorio y la industria. Trabajo de ascenso**. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
27. Laine, J. Calafat, A. (1991). **Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalized by potassium**. 1991. *Carbón* Vol 29 N° 7, 949-953.
28. Laine, J., Calafat, A. y Labady M. (1989) **Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid** *Carbón* Vol. 27, N° 2, 191-195.
29. Laine, J. Simoni, S. y Calles, R. (1991). **Preparation of activated carbon from coconut shell in a small scale cocurrent flow rotary kiln** *Chem. Eng. Comm.* Vol. 99, 15-23.
30. López, M. (1995) **Preparación de carbón activado a partir de monolitos de madera**. Inédito Trabajo especial de grado. IVIC. Los Teques.
31. López J., Quintero, G., Guevara, A., Jaimes, D., Gutiérrez, S., Miranda J. **Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo**. NOVA-Publicación científica [Revista en línea] Vol 4 N°5. Disponible: http://www.ingenieroambiental.com/4030/ARTREVIS1_5.pdf [Consulta: 2008, noviembre 21]
32. Manahan, S. (2006) **Introducción a la Química Ambiental**. [Libro en línea] Editorial Reverté. Disponible:

- <http://books.google.co.ve/books?id=5NR8DIk1n68C&printsec=frontcover&dq=introduccion+a+la+quimica+ambiental&lr=#PPR28,M1>. [Consulta: 2008, noviembre 28]
33. Manual de Ingeniería de Diseño, Volumen 15. Procedimiento de Ingeniería. ***Preparación de Diagramas de Procesos***. 1991. PDVSA
34. Meyers, R. (2004). **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 3ª edición. Editorial McGraw-Hill. USA. 900 p.
35. Ministerio de energía y minas dirección de planificación y economía de hidrocarburos. (2004) **Petróleo y otros datos estadísticos (PODE)**. Caracas.
36. Molina, R. (2000) **Teoría de la clasificación de mostos y vinos y sus aplicaciones prácticas**. Mundi Prensa: AMV ediciones. Disponible: <http://books.google.es/books?id=PZC2rYkuCZQC&pg=PA238&dq=teoria+de+la+clasificacion+de+mostos+y+vinos+y+sus+aplicaciones+practicadas#PPA1,M1>. [Consulta: 2009, enero 10]
37. Mota, R. (1987) **Estudio preliminar para la obtención de carbón activado a partir de cáscara de arroz**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
38. Macabe, W. Smith, J. (1991). Operaciones unitarias en ingeniería química. 4ª edición. McGraw-Hill España.
39. Ortiz, T. (1968) **Carbón activado a partir de hulla nacional**. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
40. OPEC. **OPEC crude oil production ceiling allocations**. Disponible: <http://www.opec.org/library/Annual%20Statistical%20Bulletin/interactive/2003/FileZ/XL/CEILING.HTM> [Consulta: 2008, octubre 18]
41. Perry, R. (1999) **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7ma ed. McGraw-Hill.
42. Peter, M. y Timmerhaus, K. (1980) **Planta desing and economics for chemical engineers**. 3ª edición. Editorial Mc. Graw Hill Book. Nueva York. 511 p.

43. Rodríguez, F. (2003). **Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización**. [Libro en línea] Editorial Diez de Santos Disponible:
http://books.google.co.ve/books?id=xAvNbixFFpcC&pg=PA182&dq=carb%C3%B3n+activado+estructura&lr=&ei=_B4gSdO5KojiNM621J8H#PPA170,M1 [Consulta: 2008, diciembre 01]
44. Ramos, L. y Criollo, R. (1989). **Catálisis Heterogénea**. Editorial Universitaria. Quito. 439 p.
45. Sanchez, M. **Eliminación de contaminantes aromáticos de las aguas mediante ozonización catalizada por carbón activado**. Universidad de Granada. Disponible: <http://iq.ua.es/~gec/viigec/Sanchez-Polo.pdf>. [Consulta: 2009, febrero 10]
46. Santos, A. y Silva, R. (2008) **Análisis del Consumo de Coque de Petróleo en Algunos Sectores Industriales**. Información tecnológica. [Revista en línea]. Disponible:
<http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S071807642008000200011&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764 Vol.19, N°. 2 p.93-101. [consulta: 2009, enero 5]
47. Seoanez, M. (1996). **Ingeniería del medio ambiente aplicada al medio natural continental**. 2ª ed. Editorial Mundi. Madrid. 702 p.
48. Serrano, R., Díaz, Y., Castro, G., Barrios, E., Albornoz, A., Brito, J. y Arenas, B. (2008) **Síntesis por carbonitruración térmica de nitruros refractarios**. Rev. LatinAm. Metal. Mater. Vol.28 N°.2. [Revista en línea]. Disponible:
http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S025569522008000200007&script=sci_arttext. [Consulta: 2009, febrero 9]
49. Smisek, M. y Cerny S. (1970). **Active carbon**. Editorial Elsevier publishing company Amsterdam. Londres y Nueva York. 580 p.
50. Speiht, J. (2006). **The Chemistry and technology of petroleum**. [Libro en línea] 4ta ed. Editorial CRC Press. USA. Disponible:

<http://books.google.co.ve/books?id=ymL2S9RWzx4C&printsec=frontcover&dq=Speight&lr=#PPA235,M1>. [Consulta: 2009, enero 6]

51. Subero, J. Lyon, L. Betancourt, R. (2006) **Evaluación de la influencia microestructural del coque de petróleo calcinado sobre el choque térmico del ánodo utilizado en el proceso de reducción electrolítica del aluminio.** *Inf. tecnol.* [Revista en línea]., Vol.19, N°39 Disponible: http://www2.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212006000300013&lng=es&nrm=iso [Consulta: 2008, noviembre 04].
52. Toral, M. (1973). **Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos.** Editorial Urmo. España. 304 p.
53. Toro, M. (2008). **Evaluación de Desechos de Crudos Pesados como Productos Agrícolas para Restauración Vegetal.** Proyecto LOCTI. Facultad de Ciencias. UCV. Disponible: http://www.ciens.ucv.ve/locti/info_proyecto.php?id=241. Consulta: [2008, agosto 20]
54. Ulrich, G.(1984). **A Guide to Chemical Engineering process desing and economics.** Copyright. 472 p.
55. Venesuelos. [Revista en línea].Vol. 11. N° 1 y 2. Disponible: http://www.redpav.avepagro.org.ve/venesuel/v11_12/VENESUELOS%20%20VOL%2011.pdf. [Consulta: 2008, noviembre 24].
56. WALAS, S (1990). **Chemical Process Equipment, Selection and Design.** Buttherworth-Heinemann, USA.