

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE POTASIO Y NÍQUEL EN LA REACCIÓN DE GASIFICACIÓN DE COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO CON VAPOR DE AGUA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Meneses E. Albany J,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE POTASIO Y NÍQUEL EN LA REACCIÓN DE GASIFICACIÓN DE COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO CON VAPOR DE AGUA

TUTOR ACADÉMICO: Profa. María Rodríguez (UCV)

TUTOR INDUSTRIAL: MSc. Omar Ocantó (PDVSA-Intevep)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Meneses E. Albany J,
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

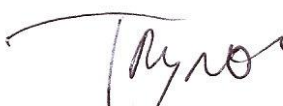
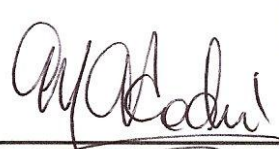
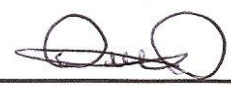
Caracas, Junio, 2015

Caracas, Junio, 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Albany José Meneses Echenique, titulado:

“ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE POTASIO Y NÍQUEL EN LA REACCIÓN DE GASIFICACIÓN DE COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO CON VAPOR DE AGUA”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**

 _____ Prof. Trino Romero Jurado		 _____ Profa. Alejandra Meza Jurado
 _____ Profa. María Rodríguez Tutor Académico		 _____ Msc. Omar Ocanto Tutor Industrial

DEDICATORIA

Principalmente dedico este trabajo a Dios y a mis padres, a quienes pertenece este logro, sin ellos no hubiera sido posible concluir esta etapa.

A mi hermano, quien ha sido un apoyo incondicional.

A la UCV, por todos los conocimientos, amigos y vivencias brindadas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de grado me fue posible realizarlo gracias a Dios primeramente, a mi mamá Ana de Meneses quien ha sido mi fortaleza personal y mi papá José Meneses que siempre me ha motivado a lo mejor, a ellos les debo todo esto y mucho más, gracias infinitas por todo el apoyo, los regaños y el amor que me han brindado a lo largo de mi vida. A mi hermano favorito Jesús Meneses, a su esposa Jorlette y a mi sobrinita Astrid por su ayuda y apoyo en todo lo que me he propuesto.

A mis tutores Omar Ocanto y María Rodríguez, quien fueron una gran guía para este trabajo. Una mención muy especial a mi tutor Omar Ocanto, que siempre estuvo presente en cualquier momento donde necesité sus soluciones. También quiero agradecer a PDVSA-Intevep y su personal, particularmente a: María Valera, Luis F. D'Elia, Zogehil Puentes y Blas Delgado. Una mención muy especial a Luis Aguilera, con quien entablé una gran amistad.

Quiero agradecer a mi prima Fanny, quien considero una hermana, a mi primo Kevin que es como ese hermanito menor, mi tía Dina y mi tía Isabel porque he contado con ellos en momentos difíciles.

A mi amiga Jormary, con quien viví muchos momentos graciosos y difíciles durante todo este trabajo. Quiero agradecer mucho a mis mejores amigas Astrid y Emma, con quienes a partir del introductorio me volví inseparable.

Por otra parte de la Escuela quiero agradecer a mis amistades como lo son Rosmely, Omar por todos esos momentos y vivencias compartidas, también para Ammarith, Lai Wa, Mariangela, Diana y Sonia. De Medicina a Thais, quien ha sido mi amiga desde la infancia.

Por último aunque no menos importante, a mi casa de estudios, la UCV por formarme como profesional y persona íntegra. A todos los profesores del básico de ingeniería y la Escuela de Ingeniería Química, quienes fueron las primeras guías en la realización de esta meta. Al profesor Humberto Kum de quien siento un gran respeto y admiración por su calidad de persona.

Meneses, E. Albany J

**ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DE POTASIO Y NÍQUEL EN LA
REACCIÓN DE GASIFICACIÓN DE COQUE DE PETRÓLEO
VENEZOLANO CON VAPOR DE AGUA**

**Tutor académico: Profa. María Rodríguez. Tutor industrial: Msc. Omar
Ocanto. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. 2015, 98 pp.**

Palabras claves: Modelos cinéticos, modelo decreciente del núcleo sin reaccionar, modelo volumétrico modificado, gasificación, vapor de agua, potasio, níquel.

Resumen. Se estudiaron los factores cinéticos de la reacción de gasificación con vapor de agua de coques de petróleo venezolanos al incorporarles específicamente sales de potasio o níquel. Para fines comparativos, se utilizaron tres métodos para aditivar el coque de petróleo, a saber: tratamiento térmico, mezcla mecánica e intercambio iónico. Las cantidades añadidas de metal estuvieron comprendidas entre 1,3 y 2,4 % m/m. El montaje experimental para evaluar la reactividad consistió en una Termobalanza (TGA) acoplada a un cuadrupolo de masa (QMS), registrándose la pérdida de masa en línea con la producción de los principales gases de reacción. Los datos experimentales fueron ajustados con tres modelos cinéticos comúnmente empleados para estudios de gasificación. Al incorporar el metal (K o Ni) por tratamiento térmico, existe un adelanto significativo de la temperatura de gasificación en comparación al caso del coque sin aditivar. Mientras más alta sea la cantidad de metal añadido mayor es el aumento de la velocidad de reacción y disminuyen en consecuencia los tiempos de reacción. Las velocidades de reacción fueron más altas en las muestras preparadas con tratamiento térmico e intercambiado, en comparación con la mezcla mecánica, presumiblemente por una mejor distribución de los elementos activos. El níquel requiere alcanzar una temperatura de reacción más alta y además una manera de aditivar específica (tratamiento térmico) para catalizar la reacción de gasificación, por lo que el potasio constituye un aditivo mas apropiado. El mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con el modelo del núcleo decreciente sin reaccionar controlado por reacción. Las menores energías de activación se obtuvieron con la muestra aditivada con potasio por intercambio iónico y la de tratamiento térmico con 2,4 % m/m.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.2 ANTECEDENTES.....	3
I.2.1 Coque	4
I.2.2 Aditivo de potasio.....	4
I.2.3 Aditivo de níquel	7
I.2.4 Modelos cinéticos.....	10
I.3 OBJETIVOS	10
I.3.1 Objetivo general	10
I.3.2 Objetivos específicos	10
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	12
II.1 COQUE DE PETRÓLEO.....	12
II.1.1 Clasificación del coque de petróleo	13
II.1.1.1 Grado Esponja.....	14
II.1.1.2 Grado Aguja.....	14
II.1.1.3 Grado Perdigón	14
II.1.1.4 Grado Fluido	14
II.1.1.5 Flexicoque	14
II.2 GASIFICACIÓN	14
II.2.1 Reacciones químicas.....	16
II.2.2 Modelos cinéticos.....	19
II.3 GAS DE SÍNTESIS	22
II.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
II.4.1 Espectrometría de Masa con fuente de Plasma Inductivamente acoplado 23	
II.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido	24
II.4.3 Espectroscopía Foelectrónica de rayos X	24
II.4.3 Adsorción de N ₂ por medio del método Brunauer-Emmet-Teller.....	25
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	26

III.1	PREPARACIÓN DE MUESTRAS	26
III.1.1	Proceso térmico	26
III.1.2	Mezcla mecánica	29
III.1.3	Intercambio iónico	30
III.2	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	32
III.3	GASIFICACIÓN CON VAPOR DE AGUA	34
III.4	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	40
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		43
IV.1	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	43
IV.1.1	Rendimiento	43
IV.1.2	Espectrometría de Masa con fuente de Plasma Inductivamente acoplado 44	
IV.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido	46
IV.1.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X	52
IV.1.5	Adsorción de N ₂ por medio del método Brunauer-Emmet-Teller.....	56
IV.2	GASIFICACIÓN	57
IV.2	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	68
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		79
V.1	CONCLUSIONES	79
V.2	RECOMENDACIONES	80
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA.....		81
[ANEXO 1] Termogramas		86
[ANEXO 2] Señal de los gases		89
[ANEXO 3] Arrhenius		103
[ANEXO 4] Tabla y Cálculos Tipo		109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1 Mecanismo híbrido de la gasificación catalítica con vapor de agua (M: potasio).....	6
Figura N° 2 Representación de la formación de coque a partir de estructuras poliaromáticas con cadenas parafínicas (Silva, 2013)	12
Figura N° 3 Procedimiento experimental para tratamiento térmico	27
Figura N° 4 Procedimiento experimental para tratamiento térmico (Microcarbón Conradson)	28
Figura N° 5 Procedimiento experimental para mezcla mecánica en fase sólida	29
Figura N° 6 Procedimiento experimental para intercambio iónico	32
Figura N° 7 Termobalanza acoplada al cuadrupolo de masa	34
Figura N° 8 Esquema para obtener el porcentaje de humedad.....	35
Figura N° 9 Tipos de portamuestras (a) De copa (b) De plato.....	36
Figura N° 10 Condiciones del calentamiento de las muestras	37
Figura N° 11. Esquema de procedimiento experimental para la reacción de gasificación.....	40
Figura N° 12 Esquema de procedimiento experimental para la determinación de parámetros cinéticos usando como ejemplo el modelo NSRD con la etapa de reacción	42
Figura N° 13 Micrografía y análisis de EDX para CS.....	47
Figura N° 14 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: CS1,3K y CS2,4K.....	48
Figura N° 15 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: CS1,3Ni y CS2,4Ni.....	49
Figura N° 16 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: CSM2,4Ni y CSM2,4K.....	51
Figura N° 17 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: A4 y B4.....	52
Figura N° 18 Espectros del XPS para potasio y nitrógeno (a) CS y CS2,4K (b) B4 y CS1,3K.....	56

Figura N° 19 (a) Termograma, (b) conversión en función del tiempo y (c) conversión en función de la humedad a tiempo constante.....	58
Figura N° 20 Pérdida de masa de CS1,3K en función del tiempo con las isotermas .	59
Figura N° 21 Termograma de coques intercambiados con potasio	60
Figura N° 22 Termograma de las muestras aditivadas con potasio (a) 755 °C y (b) 830 °C	61
Figura N° 23 Señal de metano para todas las muestras en función de la temperatura	63
Figura N° 24 Señales del QMS para (a) H ₂ , (b) CO, (c) H ₂ O y (d) CO ₂ para CS1,3K	64
Figura N° 25 señal de O ₂ para CS1,3K a 755 °C	65
Figura N° 26 (a) Termograma, (b) señal de CO y (c) señal de H ₂ para las muestras CSM2,4Ni y CS	66
Figura N° 27 (a) Termograma, (b) señal de H ₂ O y (c) señal de CO ₂ para el calentamiento de K ₂ CO ₃ con y sin vapor de agua	67
Figura N° 28 Aplicación de las ecuaciones de los modelos cinéticos para la muestra CS1,3K a 755°C (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t ² , (c) volumétrico modificado t ³ y (d) NSRD con difusión.	70
Figura N° 29 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS1,3K (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t ² , (c) volumétrico modificado t ³ y (d) NSRD con difusión.....	72
Figura N° 30 Termograma de CS a las diferentes condiciones isotérmicas.	86
Figura N° 31 Termograma de la muestra CS2,4K a las diferentes condiciones isotérmicas.....	86
Figura N° 32 Termograma de la muestra CS1,3Ni a las diferentes condiciones isotérmicas.....	87
Figura N° 33 Termograma de la muestra CS2,4Ni a las diferentes condiciones isotérmicas.....	87
Figura N° 34 Termograma de la muestra CSM2,4K a las diferentes condiciones isotérmicas.....	88

Figura N° 35 Termograma de la muestra B4 a las diferentes condiciones isotérmicas	88
Figura N° 36 Señal de H ₂ para la muestra CS en las isothermas.	89
Figura N° 37 Señal de CO para la muestra CS en las isothermas.	89
Figura N° 38 Señal de CO ₂ para la muestra CS en las isothermas.	90
Figura N° 39 Señal de H ₂ O para la muestra CS en las isothermas.....	90
Figura N° 40 Señal de H ₂ para la muestra CS1,3K en las isothermas.	91
Figura N° 41 Señal de CO para la muestra CS1,3K en las isothermas.....	91
Figura N° 42 Señal de CO ₂ para la muestra CS1,3K en las isothermas.	92
Figura N° 43 Señal de H ₂ O para la muestra CS1,3K en las isothermas.	92
Figura N° 44 Señal de H ₂ para la muestra CS2,4K en las isothermas.	93
Figura N° 45 Señal de CO para la muestra CS2,4K en las isothermas.....	93
Figura N° 46 Señal de CO ₂ para la muestra CS2,4K en las isothermas.	94
Figura N° 47 Señal de H ₂ O para la muestra CS2,4K en las isothermas.	94
Figura N° 48 Señal de H ₂ para la muestra CS1,3Ni en las isothermas.....	95
Figura N° 49 Señal de CO para la muestra CS1,3Ni en las isothermas.	95
Figura N° 50 Señal de CO ₂ para la muestra CS1,3Ni en las isothermas.	96
Figura N° 51 Señal de H ₂ O para la muestra CS1,3Ni en las isothermas.	96
Figura N° 52 Señal de H ₂ para la muestra CS2,4Ni en las isothermas.....	97
Figura N° 53 Señal de CO para la muestra CS2,4Ni en las isothermas.	97
Figura N° 54 Señal de CO ₂ para la muestra CS2,4Ni en las isothermas.	98
Figura N° 55 Señal de H ₂ O para la muestra CS2,4Ni en las isothermas.	98
Figura N° 56 Señal de H ₂ para la muestra CSM2,4K en las isothermas.	99
Figura N° 57 Señal de CO para la muestra CSM2,4K en las isothermas.	99
Figura N° 58 Señal de CO ₂ para la muestra CSM2,4K en las isothermas.....	100
Figura N° 59 Señal de H ₂ O para la muestra CSM2,4K en las isothermas.....	100
Figura N° 60 Señal de H ₂ para la muestra B4 en las isothermas.....	101
Figura N° 61 Señal de CO para la muestra B4 en las isothermas.	101
Figura N° 62 Señal de CO ₂ para la muestra B4 en las isothermas.	102
Figura N° 63 Señal de H ₂ O para la muestra B4 en las isothermas.....	102

Figura N° 64 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.	103
Figura N° 65 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS2,4K (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.	104
Figura N° 66 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS1,3Ni (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.	105
Figura N° 67 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS2,4Ni (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.	106
Figura N° 68 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CSM2,4K (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.	107
Figura N° 69 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra B4 (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.	108

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Análisis químico de coque Amuay (según PDVSA-INTEVEP).....	13
Tabla N° 2 Composición del gas de síntesis en función del agente gasificante (Aguilera, 2008).....	15
Tabla N° 3 Principales reacciones de la gasificación con vapor (Aguilera, 2008)	17
Tabla N° 4 Modelos cinéticos para la reacción gasificación.....	20
Tabla N° 5 Cantidades de compuestos, concentración de soluciones y % másico aditivado para tratamiento térmico.	29
Tabla N° 6 Cantidades de la sal y el coque sintético para mezcla mecánica.	30
Tabla N° 7 Muestras con acidez, cantidades utilizadas para la síntesis y concentración de las	32
Tabla N° 8 Condiciones experimentales de las reacciones de gasificación.....	36
Tabla N° 9 Temperaturas de isothermas y tiempo de duración utilizados en las reacciones de gasificación.	39
Tabla N° 10 Porcentaje de rendimiento obtenido para cada muestra en su preparación.	43
Tabla N° 11 Contenido de vanadio, níquel y potasio reportado por ICP-MS.....	45
Tabla N° 12 Análisis cualitativo y semicuantitativo elemental determinado por XPS.	53
Tabla N° 13 Áreas superficiales reportadas por BET.....	56
Tabla N° 14 Máximas velocidades de gasificación y tiempos de reacción	69
Tabla N° 15 Pseudo constantes de velocidad y energía de activación de las reacciones de gasificación.	75
Tabla N° 16 Factor preexponencial para todas las muestras, calculados en cada modelo cinético.....	78
Tabla N° 17 Máxima velocidades gasificación en todas las isothermas para las muestras.....	109
Tabla N° 18 R^2 para los ajustes de las pseudo constantes cinéticas para los modelos cinéticos.....	110

INTRODUCCIÓN

El progreso de una nación está asociado a la potencialidad y disponibilidad de la energía que ésta posea. Las múltiples fuentes de energía por las que ha transitado la sociedad van desde la madera, el carbón, energías alternativas (nuclear), renovables (solar, eólica, etc.) y el petróleo, éste último es insuperable en cuanto a calidad y versatilidad.

En Venezuela se encuentran una de las reservas de hidrocarburos líquidos más grandes en la actualidad conocidas como la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) constituida mayormente por crudos pesados y extrapesados. El procesamiento a altas temperaturas para mejora y refinación de estos crudos genera un residuo sólido carbonoso de color negro llamado coque de petróleo. Actualmente la producción de coque de petróleo en Venezuela se calcula alrededor de 20.000 toneladas por día (t/d) y se estima que en los próximos años esta cantidad se multiplique al considerar proyectos futuros de instalación de otros mejoradores para crudos extraídos de la FPO.

El coque de petróleo se puede emplear para la producción de electricidad, en sustitución del gas natural, recuperación de metales para las industrias de la siderurgia y catalizadores, en la industria del aluminio para la fabricación de ánodos, para la obtención de gas de síntesis con múltiples aplicaciones en la industria química y energética.

La cinética química permite estudiar la velocidad de una reacción química a través de las variables que la afecten. Todo esto permite diseñar el sistema a gran escala de manera satisfactoria.

En este trabajo se pretende estudiar la cinética de la reacción de gasificación al usar coque de petróleo venezolano, producido en las operaciones de la FPO, con vapor de agua mediante una activación catalítica con metales (potasio o níquel).

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La disminución de las reservas de crudos livianos y medianos mayormente empleados para la producción en grandes cantidades de naftas, gasolina, queroseno y diesel, está dirigiendo a las refinerías a procesar crudos cada vez más pesados para atender al mercado actual.

El coque de petróleo es un producto que se obtiene en los procesos de mejoramiento de crudo y se caracteriza por ser un material poco reactivo y de baja área superficial. Con el fin de producir la mayor cantidad de destilados de alto valor se extrae la totalidad de líquidos que contiene el crudo mediante tecnologías físicas y químicas, y en muchos esquemas al final de proceso se obtiene un producto sólido (coque de petróleo) que en una base seca consiste de aproximadamente 85 % carbón, 2 % de hidrógeno, 2 % de nitrógeno, 5 % volátiles y 5 % azufre, además de oxígeno, metales como vanadio y níquel y cenizas (Puig, 2005).

En Venezuela se producen grandes cantidades de coque de petróleo y se estima que la generación aumentará en los próximos años al considerar proyectos futuros. Estudios previos demuestran que no necesariamente las propiedades del coque producido a partir de crudo de la FPO son extrapolables o predecibles si se consideran coques de petróleo originados del procesamiento de otros crudos. De allí surge la necesidad de llevar a cabo estudios empleando coque de petróleo venezolano obtenido del complejo de mejoradores José Antonio Anzoátegui.

La gasificación básicamente consiste en convertir un combustible sólido en un gas limpio por medio de la adición de gases reactivos, generalmente vapor de agua. En esta reacción se produce principalmente monóxido de carbono e

hidrógeno (aproximadamente 90%), la mezcla de estos productos es conocida como gas de síntesis (Gonzales y Bravo, 2012). Es una alternativa limpia en principio aplicable para la disposición de grandes volúmenes de coque mediante la producción de combustibles, entre otros (Salazar, 2012).

Esta reacción ocurre aproximadamente a 1100 °C, lo cual implica una alta cantidad de energía en forma de calor para llegar a esta temperatura (Wu, Wang, Wu, Huang y Gao, 2011). Estudios realizados demuestran que agregando sales de níquel o potasio a la matriz carbonosa (Silva, 2013), las mismas actúan como una especie de catalizador disminuyendo la temperatura a la cual ocurre la reacción de gasificación.

La cinética química permite estudiar la velocidad de reacción y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma a otra, considerando todos los factores que influyen sobre la rapidez; entre ellos los más relevantes son: cantidad de reactivo, temperatura de reacción, presencia de catalizador y tamaño de partícula. Todos los procesos reactivos requieren de un reactor y para determinar las especificaciones de éste es necesario conocer el tipo de reacción, la cinética química, condiciones de operación, normas de seguridad impuestas, entre otras. Conociendo todo esto es posible diseñar el sistema a gran escala de manera satisfactoria.

Lo anterior sustenta el interés de llevar a cabo un estudio que permita definir aspectos fundamentales relacionados a la cinética de la reacción de gasificación, empleando vapor de agua, a partir de coque de petróleo venezolano considerando la presencia de níquel o potasio.

I.2 ANTECEDENTES

La gasificación consiste en convertir un combustible sólido carbonoso, en un gas limpio por medio de la adición de gases reactivos. Es destacado que la gasificación de carbón u otros combustibles fósiles alcanzan la máxima velocidad de reacción a 1000 °C o más (Wu et al., 2011). La investigación realizada fue de

carácter intensivo por lo que se presentan algunos estudios de gasificación de materiales carbonosos que son de interés.

I.2.1 Coque

Un trabajo especial de grado realizado en el año 2008 por Aguilera en INTEVEP-PDVSA, titulado Estudio de oxidación parcial y gasificación con vapor de coque de petróleo plantea un estudio cinético de la gasificación de varias muestras de coque Petrozuata usando vapor de agua. Los resultados más relevantes fueron que la reactividad es a partir de 700 °C y según dos ajustes de modelos cinéticos (mecanismo extendido y mecanismo de intercambio de oxígeno) la energía de activación estaba comprendida entre 168 y 253 KJ/mol.

I.2.2 Aditivo de potasio

Numerosos estudios, basados específicamente en la actividad de diversos aditivos, también han indicado que especies metálicas alcalinas y alcalino-térreos son eficaces para disminuir la temperatura de la reacción de gasificación de carbón.

En particular una investigación titulada *Modeling of catalytic gasification kinetics of coal char and carbon* presenta el efecto de más de cuarenta sustancias inorgánicas (aditivadas al 5 % m/m) en la gasificación de carbón con vapor de agua. Los experimentos se llevaron a cabo en dos unidades de reactores a escala de banco a 850 °C y el análisis de gases se hizo por espectrometría de masas y cromatografía de gases. Los autores reportan que K_2CO_3 , KCl y Li_2CO_3 son los compuestos más eficaces para la producción de gas de síntesis. Sin embargo, las sales de litio promovieron más la pirólisis y con ello la presencia de metano, mientras que con el cloruro de potasio existen problemas de corrosión asociados al anión cloruro (Haynes, Gasior y Fornet, 1974).

Suzuki y colaboradores (Suzuki, Mishima, Kitaguchi, Itoh y Watanabe, 1984) hicieron estudios en el trabajo titulado *The catalytic steam gasification of one australian and three japanese coals using potassium and sodium carbonates*

sobre la gasificación de carbón con vapor de agua añadiendo entre 5 y 10 % de carbonato de sodio y carbonato de potasio respectivamente, buscando obtener las menores temperaturas de reacción y la máxima producción de gas de síntesis. Utilizaron tres carbones japoneses y uno australiano, además de un reactor semicontinuo de lecho fluidizado y un cromatógrafo de gases. Para el Na_2CO_3 hubo un carbón en el cual la cantidad de H_2 y CO producida a la misma temperatura sin catalizador era mayor en comparación a la muestra con la sal de sodio. Cuando utilizaron carbones aditivados con K_2CO_3 , siempre obtuvieron mayor producción de gas de síntesis en comparación al carbón sin sales a la misma temperatura.

Adicionalmente existe una investigación donde usaron coque de petróleo (*petcoke*) de la petroquímica de Jinshan en China titulada *Potassium catalyzed steam gasification of petroleum coke for H_2 production: Reactivity, selectivity and gas release*. Se utilizó una solución de carbonato de potasio ($2,5 \cdot 10^{-5}$ M) como catalizador, la gasificación del *petcoke* con vapor la realizaron en un reactor de lecho fluidizado, las concentraciones de los gases generados fueron determinadas mediante un cuadrupolo de masas. Sugieren que las reacciones principales de la gasificación con vapor son:



Dependiendo del uso de catalizador o no, se presenta una selectividad por una de las dos reacciones. Plantean que en el caso de la gasificación catalítica, las dos reacciones podrían ser aceleradas por intermedios activos del potasio como catalizador incluyen: K, K_2O , K_2O_2 , K_2CO_3 y K-O-C. Sin embargo ha sido ampliamente aceptado que los intermedios activos para el metal son: $\text{K}_2\text{O-C}$ y $\text{K}_2\text{O}_2\text{-C}$. Sobre esta base proponen un mecanismo híbrido basado en sus estudios anteriores para la gasificación catalítica de potasio con vapor de agua, éste se presenta en la siguiente Figura N° 1.

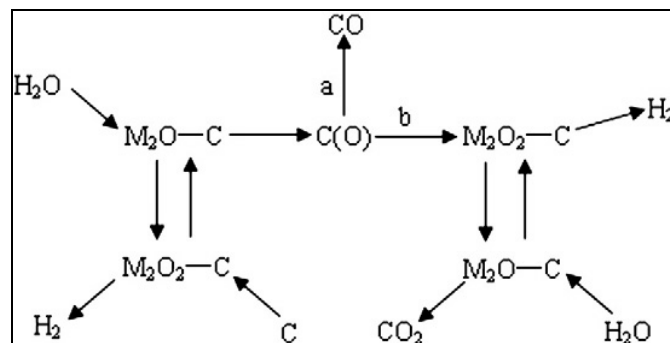


Figura N° 1 Mecanismo híbrido de la gasificación catalítica con vapor de agua (M: potasio)

De acuerdo con este mecanismo, consideran la selectividad de la gasificación hacia la formación de CO y CO₂ se rige por la competencia entre la desorción de C(O) produciendo la reacción entre C y H₂O (a) y la reacción de K₂O₂-C de producir CO₂ (b). Siendo C(O) una especie oxigenada en la superficie del material carbonoso. Sus resultados fueron que la muestra no catalítica alcanzó la mayor velocidad de reacción a una temperatura de 1000 °C, lo que sugirió que la gasificación no catalítica para coque de petróleo en general necesita al menos 1000 °C. En contraste, la acción catalítica permitió que el coque de petróleo formara gas de síntesis a una temperatura tan baja como 750 °C y el tiempo necesario para completar la reacción fue mucho menor que para la muestra sin catalizador a 1000 °C. La producción de CO fue menor para la gasificación catalítica. Esto evidenció que la muestra con potasio presenta una selectividad más alta hacia la producción del CO₂. (Wu, et al., 2011)

Sobre esta base Coetzee, Neomagus, Bunt y Everson (2013) realizaron un estudio denominado *Improved reactivity of large coal particles by K₂CO₃ addition during steam gasification* a partir de carbón de Sudáfrica y carbonato de potasio (0,83 % m/m K₂CO₃). Para los experimentos utilizaron un analizador termogravimétrico o termobalanza (TGA), la cual está constituida por un reactor de tubo vertical. Durante los experimentos de gasificación trabajaron isotermas de 800, 825, 850 y 875 °C. De las gráficas de conversión versus Tiempo claramente observaron que la adición de K₂CO₃ aumentó la velocidad de reacción y la conversión completa se alcanzó en menos tiempo. También concluyeron que

al agregar K_2CO_3 se disminuye la energía de activación, de 191 KJ/mol (carbón original) a 179 KJ/mol (carbón con la sal de potasio).

El reporte de otro estudio presentado como *K₂CO₃ catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere* hecho por Kopyscinski y colaboradores (Kopyscinski, Rahman, Gupta, Mims y Hill, 2014) con carbón sub-bituminoso canadiense, planteó investigar las interacciones entre el carbón libre de cenizas mezcladas con K_2CO_3 en la gasificación. Continuando con la parte experimental el catalizador de carbonato de potasio (K_2CO_3) y se generaron muestras con 0, 10, 20, 33 y 45 % con la sal. El cambio de masa fue monitoreado en una balanza termogravimétrica. La muestra con 45 % de K_2CO_3 presentó la velocidad más rápida y a temperaturas superiores a 800 °C sublima el potasio.

I.2.3 Aditivo de Níquel

Los primeros ensayos con metal como activador catalíticos en la gasificación se realizaron con níquel.

Takarada y colaboradores (Takarada, Tamai y Tomita, 1986) realizaron un estudio presentado como *Effectiveness of K₂CO₃ and Ni as catalysts in steam gasification* donde evaluaron la gasificación catalítica con vapor de agua en 34 carbones japoneses usando una termobalanza a 1023 K para ver la diferencia de las reactividades agregando o no catalizador y así determinar su eficacia. Para ello usaron hexamina de níquel (II) mezclada por medio de una emulsión, con una proporción másica de 5% aproximadamente. Los resultados indicaron que la eficiencia del níquel tiene una fuerte dependencia con el tipo de carbón. Los casos menos eficaces fueron aquellos en los cuales el contenido de azufre era más alto. Análisis de rayos X de las muestras indicaron que mientras mejor fue la distribución del níquel en la superficie del carbón, más rápido se dio la gasificación.

En el año 1988 se realizó una investigación llamada *Low temperature nickel catalysed gasification of indian coals* con carbones hindúes aditivados con

níquel para evaluar los efectos de la temperatura, el porcentaje másico del catalizador en el rendimiento y la calidad de gas obtenido durante la reacción de gasificación. Se utilizaron relaciones másicas de 4 y 10 % de catalizador (nitrato de níquel) a 400 y 500 °C. La mayor producción de H₂ se obtuvo para las muestras con níquel al 10 % y a una temperatura de gasificación de 500 °C, en el caso del CO fue con 4 % de níquel. Sin embargo para una muestra en particular la presencia de 0 o 4% en peso de Ni a 400 °C no mostró un aumento considerado en el rendimiento total de gas y en otra ocurrió la misma situación pero con los porcentajes de 4 y 10 a 500 °C, por lo que concluyeron que se requería más trabajo para determinar la cantidad de catalizador óptima en un carbón en particular (Srivastava, Srivastava y Rao, 1988).

En el año 2003 Srivastava y colaboradores (Srivastava, Sinha, Srivastava y Tripathi) en el estudio *Nickel catalysed steam gasification of chars obtained from coal-alkali reaction at 600 °C* experimentaron con diferentes carbones minerales tales como: lignita Kutch, carbón Assam, carbón JK Nagar, carbón Godhar y carbón Bhanora. Éstos carbones se pasaron por una pirólisis previa a 600 °C obteniéndose varios “char”, los cuales se impregnaron con solución acuosa de Ni(NO₃)₂ y se dejaron secar obteniendo diversas muestras en presencia de 10 % en masa de níquel. Las reacciones se realizaron a 500 °C y en general obtuvieron que la adición de catalizador (Ni(NO₃)₂) aumentó el rendimiento a H₂ y CO₂ en comparación a las muestras que no contenían níquel. Adicionalmente establecieron que la presencia de grupos funcionales oxigenados en el carbón mejora el rendimiento de gas de síntesis.

En la mayoría de las investigaciones sobre las reacciones de gasificación de materiales carbonosos se emplea carbón mineral como materia prima sin embargo durante un tiempo existió la duda acerca de si había relación entre el mecanismo de gasificación para el carbón mineral y el carbón pirolizado (*char*). En el año 1993 Pereira y otras personas en su artículo *Catalytic Steam Gasification* (1993; citado por Lobo, 2013) compararon la reactividad del carbón pirolizado con la del carbón mineral y reportaron que la composición del gas producido es muy similar, por lo que

llegaron a la conclusión que el mecanismo de reacción es similar. Con respecto a la gasificación catalítica de níquel con vapor de agua, Lobo propone un mecanismo basado en varios estudios, como lo es:

-Disolución del carbono $C(G) \longrightarrow C(Ni, Sc)$

-Difusión del carbono $C(Ni, Sc) \longrightarrow C(Ni, Sg)$

-Disociación del hidrógeno (“promotor de catalizador”) $H_2 \longrightarrow 2H$ (Ec. 3)

-Reacción de gasificación: $H_2O + (2H) + C \xrightarrow{Ni, Sg} CO + 2H_2$ (Ec. 4)

La fase para la transferencia de masa se indica (S). Sc es la superficie de contacto de catalizador de coque o grafito; Sg es la superficie del catalizador-gas.

Lobo explica que según otros autores la gasificación con vapor de agua catalizada por Fe, Co y Ni en el rango de 600-1000 °C es requerida la presencia de hidrógeno para una reacción más rápida. Los resultados pueden ser explicados debido a que la presencia de H_2 mantiene reducida la superficie. Cuando el hidrógeno no está presente la superficie del catalizador es un óxido de metal y ocurre una reacción mucho más lenta. Adicionalmente el H_2 puede trabajar como promotor en la actividad del catalizador. La presencia de suficientes protones en la superficie pueden abrir camino a la reacción de gasificación.

Un trabajo especial de grado hecho por Silva en el 2013 en la empresa de INTEVEP-PDVSA, titulado *Estudio de la reactividad de coques de petróleo venezolanos en atmósfera saturada con vapor de agua* evaluó el efecto catalítico de los metales níquel y vanadio sobre la gasificación de flexicoque (F) proveniente del Complejo Refinador Paraguaná (CRP). Se utilizó F de alto vanadio (F-V-Ni) proveniente del CRP y se sometió a un proceso de lixiviación básica para extraer la mayor cantidad de V y obtener un flexicoque de mayor contenido de níquel (F-Ni) y luego lixiviación ácida para eliminar el Ni y parte del V y así poder trabajar con un F libre de estos metales. Para el proceso de gasificación se trabajaron las tres muestras (F, F-V-Ni y F-Ni) con la técnica de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas hasta 1100 °C. Los resultados más importantes fueron que la presencia del níquel en la muestra F-Ni adelantó la reacción en

aproximadamente 100 °C y con vanadio (F-Ni-V) observó el menor tiempo de reacción.

I.2.4 Modelos cinéticos

Para la reacción de gasificación se han formulado modelos cinéticos específicos en términos de la conversión de carbón con el tiempo (Molina y Mondragón, 1998). Los modelos cinéticos que pueden emplearse para describir la gasificación del carbón son principalmente: el de reacción volumétrica, volumétrico modificado y el del núcleo decreciente sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente. Los más utilizados son el núcleo decreciente sin reaccionar y el volumétrico modificado por su sencillez matemática (Gil, Ruiz y Mondragón, 2007).

Hasta ahora no se ha realizado un estudio cinético sobre la actividad catalítica del níquel o potasio en la reacción de gasificación de coques de petróleo venezolanos en atmósfera de vapor de agua.

I.3 OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos establecidos para el trabajo a desarrollar.

I.3.1 Objetivo general

Determinar parámetros cinéticos del efecto de potasio o níquel sobre la reacción de gasificación con coque de petróleo venezolano y vapor de agua para establecer las mejores condiciones de operación.

I.3.2 Objetivos específicos

- (a) Sintetizar coques aditivados con metales (níquel o potasio) en diferentes proporciones máxicas comprendidas entre 0 % y 5 % por medio de tratamiento térmico, mezcla mecánica de sólidos e intercambio iónico.

- (b) Caracterizar las muestras sintetizadas a través de técnicas analíticas como: ICP-MS, MEB-EDX, XPS y por isoterma de BET.
- (c) Establecer las condiciones de temperatura, cantidad de metal y de vapor de agua en la reacción de gasificación de coque de petróleo para obtener la data de los análisis termogravimétricos y del cuadrupolo de masa.
- (d) Determinar parámetros cinéticos tales como velocidad de reacción, constante cinética, energía de activación, factor pre-exponencial a partir del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente en la reacción de gasificación de coque de petróleo con vapor de agua.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

II.1 COQUE DE PETRÓLEO

El coque de petróleo es un producto sólido que se origina del proceso de mejorar o refinar petróleo pesado y extra pesado (gravedad API menor a 22°) en procesos de conversión profunda tales como: coquización retardada, coquización en lecho fluidizado y flexicoquización. En general estos procesos consisten en descomponer térmicamente los hidrocarburos de alto peso molecular que proceden de residuales de la destilación atmosférica y al vacío, con el fin de extraer la mayor cantidad de destilados medios y livianos.

Las reacciones de la coquización son primordialmente de craqueo, las cuales ocurren a temperaturas de 450 a 500 °C y presiones entre 100-6000 KPa (Aguilera, 2008). Las moléculas de alto peso molecular (asfaltenos y resinas) son consideradas promotoras de formación de coque de petróleo. La Figura N° 3 representa de manera general la formación de coque de petróleo a partir de estructuras poliaromáticas con cadenas parafínicas, en la cual el craqueo térmico rompe los enlaces para formar radicales libres que reaccionan entre sí para formar compuestos de mayor peso molecular, formando el coque (Silva, 2013).

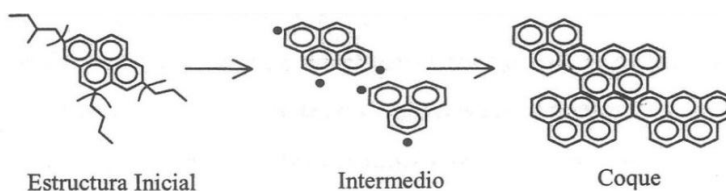


Figura N° 2 Representación de la formación de coque a partir de estructuras poliaromáticas con cadenas parafínicas (Silva, 2013)

El coque de petróleo es un producto sólido de alto contenido energético, alto índice de pulverización, bajo en volátiles. Su composición aproximada es mayoritariamente carbón y otros heteroátomos como azufre, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y trazas de metales como vanadio y níquel, los cuales se cree están presentes en su forma oxidada. Se reporta el análisis químico del coque Amuay en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1 Análisis químico de coque Amuay (según PDVSA-INTEVEP)	
Elemento	Amuay (% m/m)
Ceniza	0,47
Azufre	4,38
Hidrógeno	3,82
Carbono	88,01
Nitrógeno	2,28
Oxígeno	0,95
Humedad total	0,83
Materia volátil	11,98

La Tabla N° 1 refleja que el coque Amuay está constituido básicamente de carbono, además de tener un alto contenido de materia volátil, azufre, hidrógeno y nitrógeno. En general tiene tendencia a formar bajo contenido de cenizas y contiene poca cantidad de humedad total en su matriz.

El petróleo en las refinerías se procesa en las unidades de destilación atmosférica y al vacío, donde se separan las fracciones ligeras como nafta, gasolina, queroseno y diesel. De la destilación al vacío se obtiene un producto residual sólido (residuo de vacío), el cual representa normalmente entre un 20 y 30 % del volumen del crudo (Silva, 2013). Este sólido es trasladado a las unidades de coquización, en donde se craquean o rompen las moléculas de hidrocarburos para obtener otros destilados y a través de la recombinación y condensación de estructuras poliaromáticas formar coque de petróleo.

II.1.1 Clasificación del coque de petróleo

El coque de petróleo retardado se puede clasificar en tres tipos según la morfología: Grado Esponja, Aguja y Perdigón. Los procesos de coquización

fluida y flexicoquización, dan origen a un tipo de coque cada uno como lo son: coque fluido y flexicoque.

II.1.2.3Grado Esponja

Este tipo de coque es duro, poroso, con formas irregulares muy similares a una esponja (Silva, 2013).

II.1.2.4Grado Aguja

Es un coque con una estructura similar a las agujas (aciculares) y un bajo nivel de impurezas (Silva, 2013) y la cantidad de azufre de este tipo de coque es menor al 1 %.

II.1.2.5Grado Perdigón

Son esferas estrechamente empaquetadas que muestran una capa lisa y brillante (Silva, 2013).

Los procesos de coquización fluida y flexicoquización, dan origen a un tipo de coque cada uno.

II.1.2.6Coque fluido

Se obtiene de la coquización fluida y está formado por pequeños granos esféricos, tiene muy bajo contenido de volátiles (Silva, 2103).

II.1.2.7Flexicoque

Se produce en la flexicoquización y son pequeños granos esféricos con aspecto de polvo. Es el coque con mayor contenido de metales.

II.2 GASIFICACIÓN

La gasificación consiste en convertir, por medio de energía térmica y un agente oxidante, cualquier material con alto contenido de carbono en un gas limpio, cuya composición es principalmente H_2 y CO .

Este proceso inicia cuando la materia volátil reacciona en fase homogénea con los agentes oxidantes y la parte no volatilizada permanece en forma sólida

(carbonizado) inmediatamente el carbonizado se encuentra en contacto con los gases oxidantes dando lugar a una reacción heterogénea (sólido-gas). Durante el proceso de gasificación, los gases reactivos deben difundirse a través de los poros del sólido a los sitios activos. La reacción en estos sitios produce gases que también se difunden en los poros, por lo tanto la estructura del poro afecta la accesibilidad a los sitios activos y la velocidad de reacción (Malekshahian y Hill, 2011).

Esta reacción generalmente produce una mezcla de gases conformada por 85 % en volumen de gas de síntesis (H_2 y CO) y el resto gases como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), sulfuro de hidrógeno (H_2S), monóxido de azufre (SO), dióxido de azufre (SO_2), entre otros. La relación másica de la formación de estos gases depende de ciertas variables físicas como temperatura, presión y caudal del agente oxidante. La temperatura en la que se lleva a cabo la gasificación depende de las características de la materia prima, el rango que se establece es de 800 a 1200 °C. Las altas temperaturas aumentan la velocidad de las reacciones involucradas lo que reduce el tiempo de residencia y así el tamaño del reactor (a nivel industrial) (Silva, 2013).

La materia prima más utilizada para la gasificación es el carbón mineral, sin embargo la alimentación puede ser cualquier material con alto contenido de carbono, recientemente se ha utilizado coque de petróleo.

Los agentes gasificantes más utilizados comercialmente son: aire, oxígeno, vapor de agua y mezclas de estos. Dependiendo del agente oxidante, se obtiene una composición de gas de síntesis (*syngas*) específica, por lo que la selección de éste depende del uso al que se destinará el *syngas* (Aguilera, 2008). En la Tabla N° 2 se presentan la composición del gas de síntesis en función del agente gasificante.

Tabla N° 2 Composición del gas de síntesis en función del agente gasificante (Aguilera, 2008)

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

La Tabla N° 2 señala que en el caso de usar aire, se produce un gas con 50 % de nitrógeno (N_2), siendo apropiado usarlo para la producción de amoníaco. Si se utiliza vapor de agua u oxígeno, se mejora el rendimiento global del gas de síntesis y en específico con vapor de agua la proporción de hidrógeno es la mayor, por lo que es el más apropiado para la producción de metanol, gasolina sintética, entre otros (Silva, 2013).

A la planta de gasificación se integra un tratamiento posterior para la purificación del gas de síntesis (remoción de partículas y eliminación de compuestos azufrados), todo esto debido a que las aplicaciones del *syngas* requieren la menor cantidad de contaminantes (Aguilera, 2008).

II.2.1 Reacciones químicas

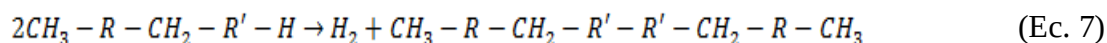
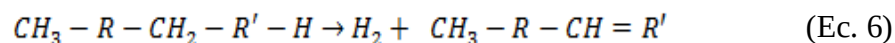
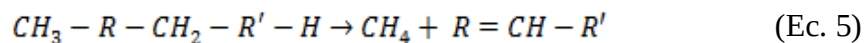
La gasificación de carbón se puede dividir en dos etapas, siendo la primera una pirólisis que ocurre por la acción de las altas temperaturas. La segunda etapa consta de la gasificación como tal donde el sólido reacciona con el agente oxidante dando origen a una serie de reacciones entre reactantes y parte de los productos para generar el gas de síntesis (Silva, 2013).

Durante la transformación del carbón se generan una serie de gases, por lo que en la Tabla N° 3 se presentan las principales reacciones asociadas al proceso de gasificación.

Tabla N° 3 Principales reacciones de la gasificación con vapor (Aguilera, 2008)

Nombre	Reacción química	ΔH (KJ/mol)
Pirólisis	$CH_3 - R - CH_2 - R' - H \rightarrow R'' + H_2 + CH_4$	
Gasificación con Vapor	$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$	$\Delta H_{800K}=135,6$
Conversión agua-gas (wáter-gas shift)	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	$\Delta H_{800K}=-36,9$
Equilibrio de Boudouard	$C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$	$\Delta H_{800K}=172,5$
Metanación	$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow CH_{4(g)}$	$\Delta H_{800K}=-83,7$
Reformación del metano	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$	$\Delta H_{800K}=206,6$
Combustión	$C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$	$\Delta H_{800K}=-394$

Durante una pirólisis se produce una formación y reajuste de radicales libres, es una descomposición orgánica en ausencia de oxígeno por acción del calor. En este paso se desprenden componentes volátiles, produciendo un residuo carbonoso pirolizado que generalmente se denomina “char”. Es una etapa en la cual los enlaces químicos débiles se rompen al elevar la temperatura, obteniéndose radicales libres que se recombinan aleatoriamente (Silva, 2013). En las siguientes ecuaciones se muestra un ejemplo de las formas en las que se produce la reacción.



Donde:

R y R': Estructuras poliaromáticas

Como se observa en las Ecuaciones 5, 6 y 7 en las recombinaciones puede ocurrir dealquilación (Ec. 5), deshidrogenación (Ec. 6) y polimerización (Ec. 7).

En la dealquilación la cadena pierde el ión $-\text{CH}_3$ junto con un H^+ para recombinarse y formar metano además de la aparición de dobles enlaces en la estructura poliaromática. La ecuación 6 es muy parecida a la dealquilación sólo que se libera hidrógeno pero de igual manera se forman alquenos. Con respecto a la polimerización, ésta sucede cuando dos cadenas dispersas pierden iones y se recombinan formando estructuras poliaromáticas más largas. En general la reacción es endotérmica debido a la ruptura de los enlaces C-H y C-C exigen temperaturas elevadas.

La gasificación (Ec. 1) ocurre cuando el residuo carbonoso de la pirólisis reacciona con el vapor (agente oxidante) para producir H_2 y CO . Esta reacción primordial es endotérmica por lo que se favorece a altas temperaturas.

En el caso de la reacción de conversión agua-gas (Ec. 2) también conocida como “*water gas shift*”. Algunos autores (Wu, et al., 2011) señalan su importancia principalmente en la gasificación catalítica, debido a la afinidad del monóxido de carbono (CO) con el agua, formando dióxido de carbono que no es un producto deseado. Esta reacción es exotérmica, por lo que a altas temperaturas no es favorecida.

La reacción de Boudouard disminuye la cantidad de dióxido de carbono CO_2 formando CO , que es un producto deseado. Esta reacción se favorece a altas temperaturas.

En la gasificación se puede obtener metano también conocido como gas natural sintético. La reacción de reformación de metano se favorece a bajas temperaturas y altas presiones.

La combustión ocurre cuando el producto volátil y parte del residuo carbonoso pirolizado reacciona con el oxígeno que pueda contener el agente gasificante, por lo que implica una oxidación. Esta reacción es exotérmica y aunque genere calor, la producción de CO_2 la convierte en una reacción indeseada. Al

trabajar con vapor de agua como agente oxidante se busca tener la menor cantidad de oxígeno para evitar esta reacción.

El contenido de otros elementos como azufre, nitrógeno en la materia carbonosa pueden dar lugar a otras reacciones donde se produce sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de azufre (SO_2), monóxido de azufre (SO), además las altas temperaturas pueden favorecer la conversión del nitrógeno formando amoníaco (NH_3) y pequeñas cantidades de cianuro de hidrógeno (HCN) (Silva, 2013).

En la Tabla N° 3 se observa que los calores (ΔH) de las reacciones involucradas varían siendo positivos o negativos, sin embargo se ha encontrado que el proceso global es endotérmico (Aguilera, 2008).

II.2.2 Modelos cinéticos

Para la reacción de gasificación se han planteado muchos modelos cinéticos sin embargo los que generalmente se utilizan por la sencillez para encontrar sus variables son los que no toman en cuenta los cambios estructurales del carbón. Si un modelo se ajusta al comportamiento real y puede emplearse sin excesivas complicaciones matemáticas es posible predecir y describir el proceso real mediante una expresión cinética (Levenspiel, 2005).

En la Tabla 4 se presentan los modelos cinéticos que habitualmente se emplean para describir la gasificación de carbón o un material a fin. (Gil, et al., 2007).

Tabla N° 4 Modelos cinéticos para la reacción gasificación.

MODELO CINÉTICO	ECUACIÓN
(a) Modelo de reacción volumétrica	$-Ln(1 - X) = k_v * P_A^n * t$
(b) Modelo volumétrico modificado	$-Ln(1 - X) = k * t^b$
(c) Modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente con difusión como etapa controlante	$1 - (1 - X)^{2/3} = k_D * t$
(d) Modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente con reacción como etapa controlante	$1 - (1 - X)^{1/3} = k_A * t$

A continuación una breve explicación de los presentados en la Tabla N° 4:

(a) Modelo de reacción volumétrica: en este caso las moléculas internas del sólido (carbón) interactúan con moléculas que se incrustan en la superficie de éste. Generalmente este modelo se aplica en reactores donde la inyección de vapor es por carga y su presión parcial se evalúa en función del tiempo, lo cual está basado en los modelos homogéneos en donde se determinan las concentraciones de los reactantes a medida que se consumen.

$$-Ln(1 - X) = K_v * P_A^n * t \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde

X: Conversión del material carbonoso

k_v : Pseudo constante cinética

P_A : Presión parcial del gas

n: pseudo orden.

t: tiempo de reacción

(b) Modelo volumétrico modificado: esta basado en la reducción de la reacción heterogénea gas-sólido por una homogénea suponiendo que el gas está reaccionando en todos los lugares posibles del carbón, externa e

internamente. Este modelo fue desarrollado por Kasaoka (1985 citado por Molina et al., 1998) y adiciona un parámetro llamado la potencia de tiempo (b), el cual supone ser un pseudo orden de la reacción lo que contribuye a un mejor ajuste e incluye cambios estructurales del carbón. Este modelo puede predecir la conversión del material carbonoso como una función del tiempo de reacción para la gasificación, es un ajuste aceptable para rangos de conversión menores a 75 % y su ecuación es la siguiente:

$$-\ln(1 - X) = k * t^b \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

X : Conversión del material carbonoso

k : Pseudo constante cinética

b : Potencia del tiempo (pseudo orden)

(c) Modelo de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente: para este modelo en primer lugar la reacción ocurre en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando el material completamente convertido y un sólido inerte (comúnmente denominado cenizas). De este modo existirá un núcleo del material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción. Este modelo que fue desarrollado por Yagi y Kunii (1955 citado por Levenspiel, 2005) considera cinco etapas sucesivas en la reacción como son:

- Etapa 1. Difusión del reactante gaseoso A , hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.
- Etapa 2. Penetración y difusión de A , a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
- Etapa 3. Reacción del reactante gaseoso A con el sólido en la superficie.

- Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.
- Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

Cuando una etapa presenta mayor resistencia constituye la etapa controlante de la velocidad. Si la reacción es irreversible las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia. Si no hay formación de ceniza se considera que las partículas reactivas del sólido son granos esféricos cuyo radio disminuye hasta su desaparición total a medida que la reacción avanza. Al no haber cenizas, no puede ofrecer alguna resistencia por lo que el modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente sólo ofrece las etapas 1 y 3 como controlantes (Levenspiel, 2005).

Por lo que cuando controla la difusión se tiene la siguiente ecuación:

$$1 - (1 - X)^{2/3} = k_D * t \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

X: Conversión del material carbonoso

k_D : Pseudo constante cinética

Cuando la etapa controlante es la reacción se rige por la siguiente ecuación:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_A * t \quad (\text{Ec. 11})$$

Dónde:

X: Conversión del material carbonoso

k_A : Pseudo constante cinética

Los modelos de núcleo sin reaccionar y el modelo volumétrico modificado son los más utilizados por su sencillez matemática y se ajustan muy bien al comportamiento real.

II.3 GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis es una mezcla de gases en las que predomina H_2 y CO con un contenido más o menos elevado de CO_2 e hidrocarburos. Se denomina gas de síntesis, por ser una importante materia prima en la síntesis química. Su poder calorífico oscila entre los 5,0 y los 10,9 MJ/m³, el valor de esta propiedad no es excesivamente alto comparado con otros combustibles gaseosos convencionales (gas natural, propano, butano, etc.). Sin embargo lo interesante de este gas es su posibilidad de transformarlo en combustibles líquidos (metanol y gasolina) (Jarabo, 1998).

Del *syngas* se obtiene hidrógeno, un reactivo esencial en las refinerías para los procesos de hidrocrackeo e hidrotratamiento, y además es empleado en celdas combustibles. A pesar de tener condiciones supercríticas para su almacenamiento, se perfila como el combustible del futuro por tener el mínimo impacto ambiental (Aguilera, 2008).

Una aplicación para el gas de síntesis muy utilizada es la generación de energía eléctrica a través del ciclo combinado o IGCC (gasificación integrada en ciclo combinado), en donde se emplean una turbina de combustión y vapor.

II.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.4.1 Espectrometría de masas con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS)

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS, del nombre en inglés (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). El plasma es una mezcla de gases que contiene una alta concentración de iones, electrones y átomos neutros, los cuales coexisten a altas temperaturas (8000 °C) (Silva, 2013). La fuente de ICP convierte los átomos de

los elementos de la muestra en iones. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados. Una de las grandes ventajas es que posee bajos límites de detección para la mayoría de los elementos (pocas ppb – ppt). Se realizan análisis de la mayoría de los elementos de la tabla periódica bajo la norma ASTM D5600 exceptuando elementos inferiores al Na, salvo Li, B, y Be.

II.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX)

El microscopio electrónico de barrido (MEB), acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía (EDX, del inglés Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) crea una imagen ampliada (escalas de nanómetros y micrómetros) de la superficie de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos, explorando la imagen punto por punto en las tres dimensiones.

Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz de electrones finamente enfocado. Los tipos de señales producidas de la interacción del haz con la muestra, incluye electrones secundarios, electrones electrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de varias energías. Con estas señales se examinan muchas características del material como la morfología, composición, entre otros.

II.4.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se emplea para realizar análisis semicuantativos y cualitativos de todos los elementos (excepto H y He) de la superficie de las muestras y distinguir el estado químico de los elementos analizados. Este método se basa en irradiar un sólido con una fuente de rayos X de energía conocida, para medir la energía cinética con que los electrones característicos abandonan una muestra. Cada elemento posee una intensidad, energía característica y un espectro cuyos picos están directamente relacionados con la distribución de la densidad de los electrones en sus orbitales (Silva, 2013). La energía cinética se mide de aquellos electrones que abandonan la muestra y que finalmente contribuyen a la formación de los picos de los espectros del XPS.

II.4.4 Adsorción de N₂ por medio del método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Las técnicas de adsorción para la determinación de superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de un material sólido se basan en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido y el fluido que se adsorbe. El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido (Instituto de Catálisis y Petroquímica, 2014). La determinación de la superficie específica se realiza mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K, en la que se mide el volumen de moléculas de nitrógeno que cubren una superficie ($S_{B.E.T.}$, m²g⁻¹). El método BET es una extensión de la teoría de Langmuir, que se basa en la adsorción molecular monocapa.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

Para cumplir con los objetivos propuestos se realizaron una serie de procedimientos experimentales tales como: preparación de muestras de coque aditivadas con Ni o K, análisis para la caracterización de muestras, reacciones de gasificación con vapor de agua y finalmente para evaluar el efecto de factores asociados a la reacción de gasificación se realizó la determinación de parámetros cinéticos. Todo esto se llevó a cabo en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP ubicado en la ciudad de Los Teques, Edo Miranda (Sur 2, PB-05), específicamente en el laboratorio de Microactividad, de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación.

III.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras aditivadas con metal ya sea potasio o níquel se obtuvieron a través de tres vías diferentes: tratamiento térmico, mezcla mecánica de sólidos e intercambio iónico.

III.1.1 Tratamiento térmico

Las muestras obtenidas por tratamiento térmico se sintetizaron a partir de residuo de vacío de crudo Carabobo (RVC), al cual se le adicionaba la sal precursora de Ni o K mediante la preparación de una emulsión agua/aceite. Posteriormente, las emulsiones formadas fueron introducidas en un equipo comercial para determinación de carbón conradson, donde producto de la descomposición térmica en condiciones controladas se generan de manera reproducible muestras de coques de petróleo sintético aditivadas con valores nominales de los elementos Ni y K, que fueron corroborados por ensayos analíticos. Los reactivos utilizados en este caso fueron:

- Acetato de níquel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 98 % de marca Aldrich.
- Carbonato de potasio (K_2CO_3) al 98 % de marca Analytical Reagent.

- Surfactante Z-Troll.
- Tolueno (C_7H_8) al 98,7 % de marca Sigma Aldrich.

En los portamuestras de vidrio del equipo de microcarbón se agregaron 0,50 g de RVC junto con 0,50 g de Tolueno, y se llevaron al ultrasonido durante 10 minutos para acelerar la disolución del RVC, que es un sólido a condiciones ambientales. Posteriormente, se añadieron 0,25 g de una solución concentrada con la sal de potasio (K_2CO_3) o de níquel ($Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), junto con 0,020 g del surfactante para facilitar la generación de la emulsión. Las muestras se agitaron a 500 rpm durante 5 minutos y después fueron llevadas al equipo de Microcarbón Conradson, marca Tanaka modelo ACR-M3, tal como se esquematiza en la Figura N° 3.



Figura N° 3 Procedimiento experimental para tratamiento térmico

El Microcarbón opera según la norma ASTM D4530, y las muestras fueron sometidas a 500 °C en atmosfera inerte de N_2 , según las condiciones experimentales descritas en la Figura N° 4.

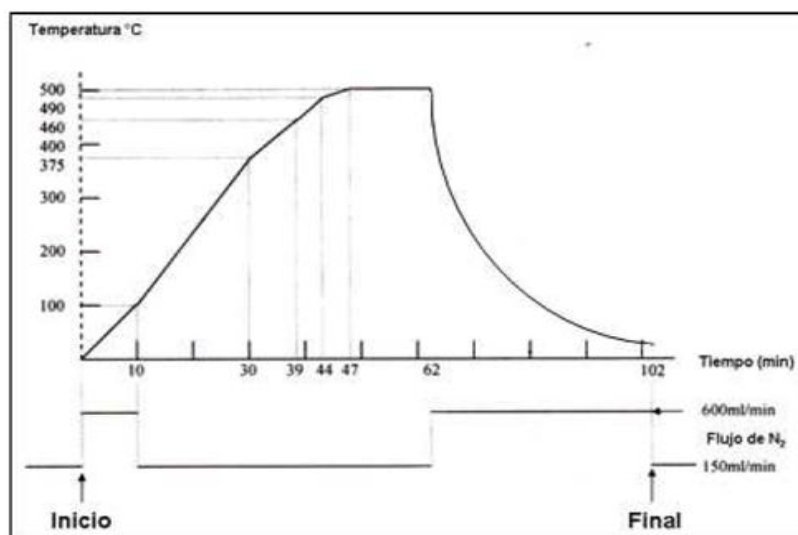


Figura N° 4 Procedimiento experimental para tratamiento térmico (Microcarbón Conradson)

Las concentraciones de la sal en solución acuosa dependieron de la relación másica de metal final deseada en el coque sintético, y en el presente estudio se decidió trabajar con los valores de concentración en masa de 1,3 % y 2,4 % para K o Ni en el coque final obtenido.

Una vez obtenidas, las muestras en el equipo de microcarbón presentan un alto grado de compactación, por lo que en todos los casos se procedió a pulverizar las muestras para lograr homogeneidad, seleccionando específicamente el tamaño de partículas en el rango comprendido entre 125 y 250 μm . Los nombres de las muestras fueron designados colocando siglas que representan la forma de aditivar seguido del porcentaje másico y el tipo de metal. Así, por ejemplo, la muestra obtenida a partir de RVC sometida a tratamiento térmico para obtener un coque sintético (CS) aditivado con 1,3 % de potasio (K) se le llamó CS1,3K. Los porcentajes másicos fueron verificados a través del análisis elemental por ICP-MS. En la Tabla N° 5 se presentan las cantidades utilizadas de cada compuesto y las concentraciones de las soluciones utilizadas.

Tabla N° 5 Cantidades de compuestos, concentración de soluciones y % másico aditivado para tratamiento térmico.

Muestra	Masa de RVC (g)	Masa de Tolueno (g)	Concentración de la solución (mg/L metal)	Masa de la solución (g)	Masa del surfactante (g)	% másico del metal*
CS	0,5045	0,5048	0	0,2750 ^(a)	0,0206	≈0
CS1,3K	0,5025	0,5073	15360	0,2606	0,0178	1,30
CS2,4K	0,5049	0,5123	27500	0,2648	0,0204	2,40
CS1,3Ni	0,5032	0,5093	4800	0,2573	0,0189	1,18
CS2,4Ni	0,5035	0,5099	12000	0,3129	0,0216	2,34

*: Estos valores fueron obtenidos por ICP-MS.

(a): Se usó agua destilada

III.1.2 Mezcla mecánica

Otra manera de adicionar los metales que se tomó en cuenta para ampliar el estudio de la actividad catalítica de los coques resultantes, es aquella en donde se prepararon mezclas mecánicas a partir del coque sintético (CS) directamente con las sales precursoras de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y carbonato de potasio (K_2CO_3) y este procedimiento se ilustra en la Figura N° 5.

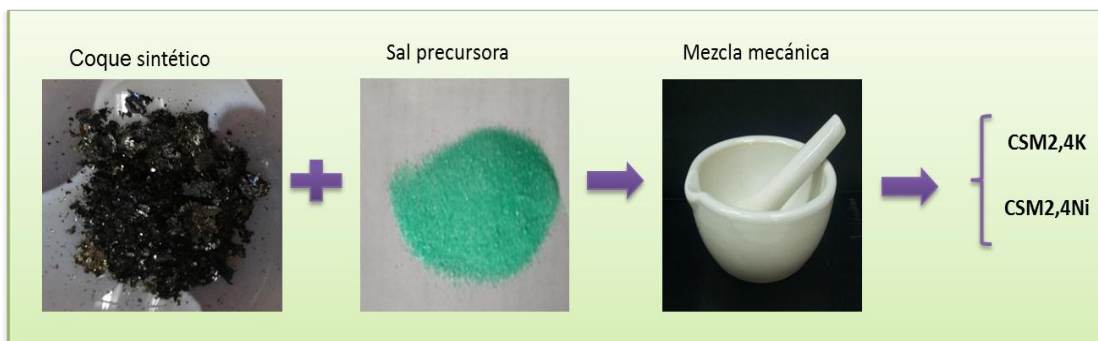


Figura N° 5 Procedimiento experimental para mezcla mecánica en fase sólida

Las cantidades de la sal fueron agregadas de tal forma de obtener finalmente un porcentaje másico de níquel o potasio de 2,4 % m/m. Las muestras se tamizaron y los tamaños de partículas obtenidos fueron de 125 a 250 μm . Los nombres de las muestras en este caso fueron asignados incorporando la letra M representando el caso de mezcla mecánica. Por ejemplo, la muestra obtenida a partir de CS mezclada

mecánicamente con K_2CO_3 de forma de obtener 2,4 % de potasio (K) se le llamó CSM2,4K.

En la Tabla N° 6 aparecen las cantidades de sal y coque sintético empleadas para preparar las dos mezclas mecánicas con valores nominales de 2,4%.

Tabla N° 6 Cantidades de la sal y el coque sintético para mezcla mecánica.			
Muestra	CS (g)	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (g)	K_2CO_3 (g)
CSM2,4K	0,4000	-	0,0174
CSM2,4Ni	0,4000	0,04170	-

III.1.3 Intercambio iónico

Un tercer método de adición de los metales activos ensayado en el presente estudio consistió en la realización de un intercambio iónico entre los cationes metálicos de las sales precursoras y los sitios activos presentes en una muestra de coque de petróleo previamente funcionalizado con grupos ácidos susceptibles al intercambio, como se especifica más abajo. Los reactivos empleados para este método fueron:

- Nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ al 98 % de marca Aldrich.
- Hidróxido de potasio (KOH) al 98 %

Para el caso de intercambio iónico, se partió de un coque producido en los mejoradores ubicados en el Complejo José Antonio Anzoátegui (específicamente Petrocedeño), este coque fue funcionalizado previamente con ácidos (HNO_3 y H_2SO_4), la forma en que llevaron a cabo este tratamiento fue colocando en contacto el coque de petróleo con solución del ácido a diferentes temperaturas, tiempo de contacto y agitación, posteriormente el material fue filtrado, lavado y secado (Castellano, 2013). De esto resultaron varias muestras con tamaños de partículas comprendidos entre 212 μm y 300 μm . Para este trabajo se escogieron cuatro muestras, funcionalizadas con ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y la

mezcla de estos (1:1), las cuales fueron seleccionadas por mostrar en estudios anteriores una alta acidez y una eficiente captura de iones (Ca^{+2} y Mg^{+2}).

Para la síntesis vía intercambio iónico con potasio, se colocaron en contacto 4 g de coque funcionalizado, con 200 mL de solución de hidróxido de potasio (KOH) de concentración aproximada 0,10 M. Luego se agitó por 24 horas, posteriormente se realizó el filtrado y un lavado con agua destilada hasta pH neutro. Esto último se realizó para garantizar que el potasio en la muestra correspondiera a intercambio químico y no a exceso de la sal (KOH). Seguidamente, se secó en una estufa a 75 °C durante dos días. Las muestras funcionalizadas se denominaron A1, A2, A3, A4 y las intercambiadas con potasio B1, B2, B3, B4 (ver figura N° 6).

De manera similar, para la síntesis vía intercambio con níquel, se ensayaron dos vías: intercambio de Ni^{+2} con el coque ácido original e intercambio en el coque previamente intercambiado con K^{+} . Así, se colocaron en contacto 4 g de A4 y B4 cada una con 200 mL de solución de nitrato de níquel concentrada (0,10 M), se agitaron durante 24 h, se filtraron y lavaron con agua destilada hasta lograr ausencia de níquel en el agua de lavado, lo que se determinó por la desaparición de color verde característico del Ni^{+2} en solución y por la ausencia de precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ al basificar con KOH las aguas de lavado. La muestra intercambiada a partir del coque funcionalizado se denominó C4 y la sintetizada a partir del coque post intercambio con potasio se designó C4B. En la Figura N° 6 se presenta un esquema del procedimiento experimental.

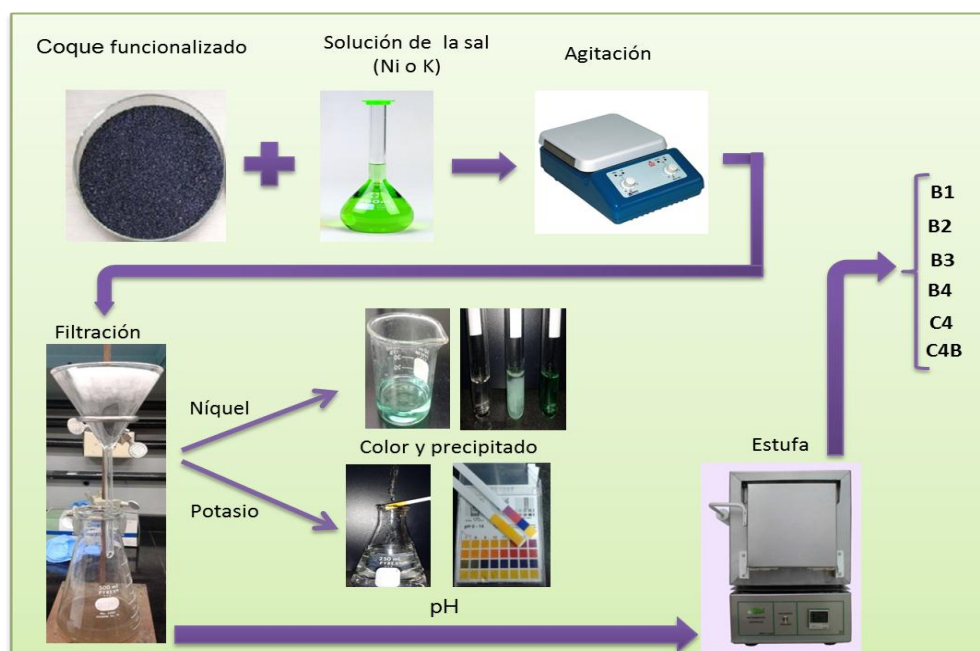


Figura N° 6 Procedimiento experimental para intercambio iónico

En la Tabla N° 7 se observan las muestras de coque funcionalizado utilizadas, su acidez determinada por el método de titulaciones Boehm y la concentración de las soluciones de potasio y níquel utilizadas.

Tabla N° 7 Muestras con acidez, cantidades utilizadas para la síntesis y concentración de las Soluciones

Muestra	Acidez (μmol/g)	Captura de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} (%)	Muestra intercambiada	Masa de coque funcionalizado (g)	Masa de la sal (g)	Concentración de la solución (M)
A1 ^(a)	543	2,3	B1	4,0023	1,2096	0,1080
A2 ^(b)	400	4,1	B2	4,0009	1,1934	0,1065
A3 ^(c)	328	11,0	B3	4,0039	1,1963	0,1060
A4 ^(d)	1383	9,0	B4	4,0036	1,1542	0,1030
			C4	4,0044	5,9320	0,1019
			C4B	1,0857	5,8184	0,1000

(a): ácido: H_2SO_4 , temperatura: 90°C, tiempo: 2 horas, agitación: 100 rpm

(b): ácido: $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{HNO}_3$, temperatura: 25°C, tiempo: 6 horas, agitación: 200 rpm

(c): ácido: H_2SO_4 , temperatura: 90 °C, tiempo: 6 horas, agitación: 200 rpm

(d): ácido: HNO_3 , temperatura: 90 °C, tiempo: 6 horas, agitación: 100 rpm

III.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Para evaluar el rendimiento de los coques según la forma como se aditivaron los metales, se calculó el porcentaje de material obtenido luego del proceso al que fueron sometidos, considerando la cantidad de muestra inicial y final, se utilizó la Ecuación 12. Para el caso de los coque aditivados vía térmica la masa inicial correspondió al RVC.

$$\frac{m_o - m_f}{m_o} = \% \text{ Rendimiento} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde:

m_o : masa inicial de RVC, CS ó CP (g).

m_f : CS_, CSM_, B# restándole la cantidad de K ó Ni (g).

Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas analíticas de ICP-MS, MEB, XPS y área BET, las cuales fueron realizadas por el personal de INTEVEP-PDVSA.

El contenido de metales en los coques aditivados fue evaluado por análisis elemental a través de la técnica de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) mediante el equipo ICP Varian. Esta técnica se aplicó a todas las muestras excepto las aditivadas por mezcla mecánica, debido a que las masas de los compuestos son conocidas y no existe ningún tratamiento a la mezcla que pueda alterar las relaciones másicas.

También se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB-EDX) para realizar el análisis de la distribución del metal (níquel o potasio) en la superficie del coque de petróleo obtenido.

Igualmente la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en el Specs, se empleó para realizar el análisis semicuantitativo y cualitativo elemental de la superficie de las muestras. También se estudió las especies del metal formadas en cada manera de aditivar el coque de petróleo.

La determinación de la superficie específica se realizó mediante la adsorción-desorción de N_2 a una temperatura de 77 K y el análisis de las isothermas a través del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a través del Micromeritics modelo Tristar 3000. Esta técnica se empleó para evaluar si existe relación entre el área y la velocidad de reacción.

III.3 GASIFICACIÓN CON VAPOR DE AGUA

Para la evaluación de la reactividad de las muestras de coque de petróleo en modo gasificación con vapor de agua, se empleó un sistema de reacción marca Netzsch, constituido por un analizador termogravimétrico o termobalanza (TGA) modelo Júpiter acoplado a un cuadrupolo de masas modelo 403 C Aëolos (QMS), conjuntamente con un generador de humedad RHG40000A01. En la Figura N° 7 se presenta el TGA acoplado al QMS junto con el sistema de calentamiento de la termobalanza y el generador de vapor.

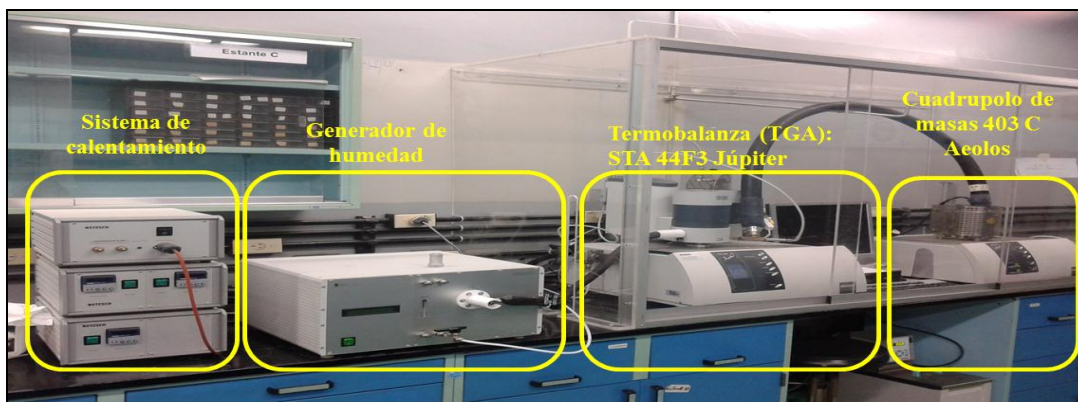


Figura N° 7 Termobalanza acoplada al cuadrupolo de masa

El manejo de vapor de agua resulta complicado por la tendencia del mismo a quedar condensado en los puntos más fríos del montaje experimental, así que se requiere explorar con cuidado las condiciones más apropiadas para un manejo reproducible de esta corriente dentro del sistema de reacción. Para obtener la cantidad optima de vapor de agua que se requiere suministrar a lo largo de todas las experiencias, se tomó como referencia una de las muestras de manera aleatoria (CS1,3K) y se evaluó la conversión de ésta en función de los porcentajes de

humedad. La idea principal fue hallar el punto de equilibrio termodinámico y cinético, es decir cuando la conversión se mantiene constante independientemente de la cantidad de vapor, esto para eliminar indeseables efectos de difusión externa en los experimentos.

En la Figura N° 8 se refleja el procedimiento para obtener el valor adecuado de porcentaje de humedad. El primer paso consistió en analizar la muestra a diferentes porcentajes de humedad para obtener los TGA, seguidamente se eligió un tiempo dentro de la isoterma antes de que la conversión llegara a 100 % y se graficaron las conversiones alcanzadas en función de los porcentajes de humedad. Luego se seleccionó la cantidad de vapor de agua, en la cual se alcanzara el equilibrio termodinámico y el cinético (con el cambio de flujo) y se estableció este valor en el humidificador en todas las posteriores reacciones de gasificación.

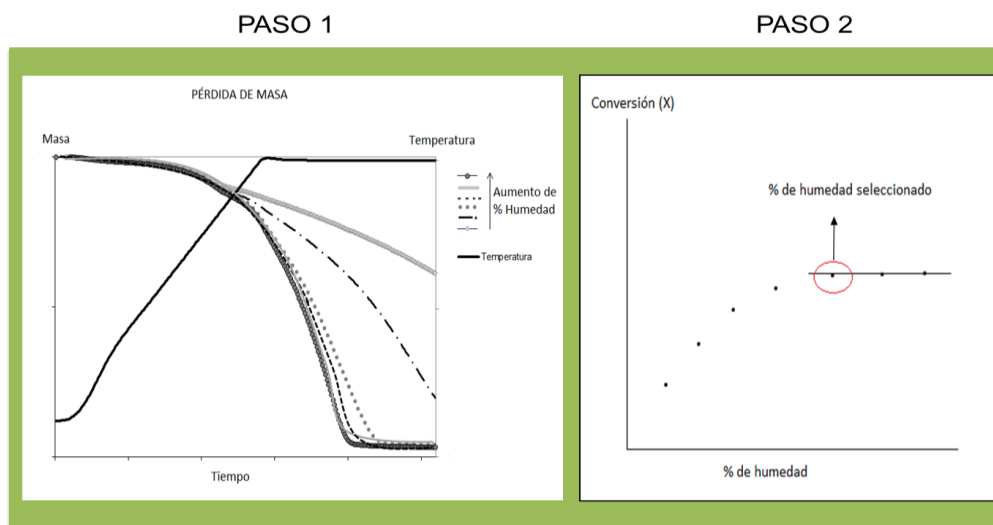


Figura N° 8 Esquema para obtener el porcentaje de humedad

Continuando con la idea de minimizar los efectos de difusión se utilizó un portamuestra tipo plato dentro del reactor de la termobalanza. La otra opción era utilizar uno de tipo copa, sin embargo existe mayor área de contacto en el de plato. En la Figura N° 9 se muestran los dos tipos de portamuestra que se pueden emplear en el equipo.

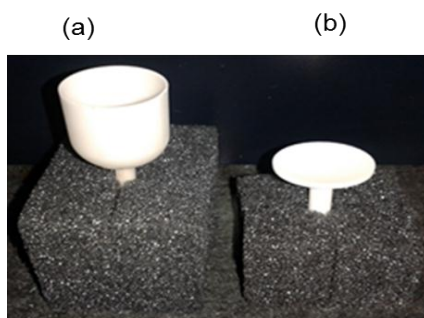


Figura N° 9 Tipos de portamuestras (a) De copa (b) De plato

El calentamiento se realizó en atmósfera de argón como gas inerte de arrastre. Para los fines del presente estudio se consideraron principalmente las señales de monóxido de carbono e hidrógeno suministrada por el cuadrupolo de masas, lo cual permitió comprobar que la pérdida de masa registrada por la termobalanza estaba asociada efectiva y exclusivamente a la esperada reacción de gasificación. Los valores mostrados en la Tabla N° 8 presentan las condiciones experimentales para las reacciones de gasificación que se utilizaron en el TGA-QMS, los cuales fueron definidos de acuerdo a estudios previos realizados en la empresa (Silva, 2013).

Tabla N° 8 Condiciones experimentales de las reacciones de gasificación	
Porcentaje de O ₂	<0,1 %
Flujo de gas argón (mL/min)	50
Rampa de etapa no isotérmica (°C/min)	10
Cantidad de muestra (mg)	10
Tipo de portamuestra	alúmina, tipo plato

Cabe destacar que el porcentaje de O₂ siempre se mantuvo por debajo de 0,1 % molar para minimizar la ocurrencia en paralelo de la reacción de combustión del coque, que interferiría con la deseada reacción de gasificación, lo cual fue determinado constantemente por medio del seguimiento de las señales del cuadrupolo de masas, en donde está comprobado que ese porcentaje equivale a menos de 9×10^{-9} u.a. (unidades arbitrarias) (Valera, 2012). El flujo de gas argón se estableció en 50 ml/min y la rampa de calentamiento se estableció en 10 °C/min ambas se definieron en base a las condiciones óptimas de operación del sistema basadas en estudios anteriores (Valera, 2012). Aproximadamente se utilizaron 10 mg, cantidad apropiada

de muestra que garantizó un mínimo efecto difusional permitiendo a su vez observar la evolución de gases de reacción de manera más clara y definida. El portamuestra utilizado es de alúmina, el cual es un material resistente a las altas temperaturas con las que se trabajó y adicionalmente es de plato para tener el mejor contacto muestra-vapor.

Para todas las muestras se hizo un calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la temperatura (dependiendo del metal) en la cual se mantuvo un intervalo isotérmico entre 1 y 3 horas. Todos los experimentos de gasificación se trataron de llevar a cabo hasta que se consumió todo el coque. En la Figura N° 10 se presenta de manera gráfica las condiciones del calentamiento en que se realizaron los experimentos.

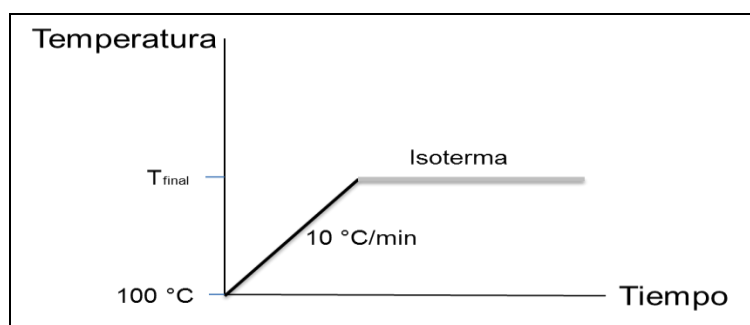


Figura N° 10 Condiciones del calentamiento de las muestras

La duración de la isoterma fue tal que siempre se asegurara que la reacción alcanzó la máxima velocidad de gasificación, aunque en algunos casos no necesariamente culminó completamente la reacción. Por otra parte, los termogramas (TG) obtenidos presentan el llamado efecto buoyancy, que consiste en un aumento virtual de la masa del portamuestra debido al empuje generado por el aumento de presión generado por el calentamiento del gas, que se manifiesta en la práctica como si la muestra estuviera ganando masa al comienzo de la rampa de calentamiento. Para corregir esto es necesario hacer un blanco en las mismas condiciones experimentales pero en ausencia de muestra. Una vez obtenido el termograma de la muestra se realiza

la corrección mediante la resta entre la TG de la muestra y el blanco, así se obtiene una curva coherente, sin aumento de masa en todo el proceso.

Cabe acotar que para cada muestra se trató en lo posible de obtener el comportamiento cinético fijando entre cuatro y seis el número de experiencias, por razones de tiempo. En la Tabla N° 9 se presentan las muestras con las temperaturas y el tiempo de duración del intervalo isotérmico.

Tabla N° 9 Temperaturas de isotermas y tiempo de duración utilizados en las reacciones de gasificación.

MUESTRA	Temperatura (°C)	Tiempo de isoterma (hh:min)
CS	925	02:20
	940	02:00
	955	02:20
	970	01:10
CS1,3K	755	01:30
	770	01:30
	785	01:00
CS2,4K	800	01:10
	815	00:40
	830	00:40
CS1,3Ni	840	02:20
	855	02:00
CS2,4Ni	870	01:50
	885	01:50
	900	01:10
CSM2,4K	755	02:20
	770	02:00
	785	01:50
	800	01:20
	815	01:00
	830	01:20
CSM2,4Ni	840	02:20
	900	01:30
B1	1100	00:30
B2	1100	00:30
B3	1100	00:30
B4	1100	00:30
B4	755	01:30
	770	01:30
	785	01:00
	800	01:10
	815	00:40
	830	00:40

De manera general, para empezar las reacciones se necesitó ajustar el flujo de vapor de agua en el generador de humedad (Figura N° 11.Paso 1), se pesó la cantidad de muestra establecida anteriormente (Figura N° 11.Paso 2), y se colocó en la termobalanza. Una vez hecho esto se programó la rampa de calentamiento y el tiempo

de la isoterma (parámetros de la reacción) posteriormente se inició la reacción (Figura N° 11. Paso 3 y 4).

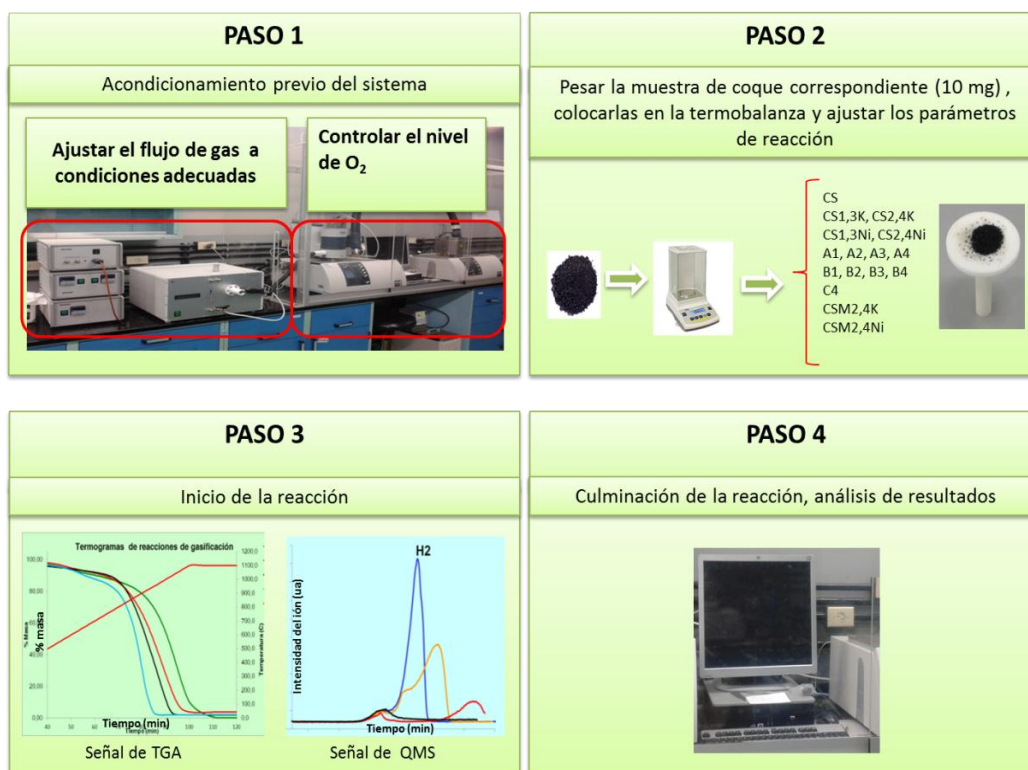


Figura N° 11. Esquema de procedimiento experimental para la reacción de gasificación

III.4. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

A partir de la respuesta del cuadrupolo de masa, de los compuestos gaseosos (en este caso H₂ y CO) en función del tiempo, se obtuvo un estimado del intervalo en el cual la pérdida de masa de la muestra estaba intrínsecamente relacionada con la reacción de gasificación.

Con la pérdida de masa de la muestra se obtuvieron las conversiones de la gasificación en cada instante, con la siguiente ecuación:

$$X_B = \frac{m_o - m_f}{m_o} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde:

X_B : conversión del carbón en función del tiempo (adim)

m_o : masa inicial del coque (g).

m_f : masa final del coque (g).

Una vez calculadas las conversiones, se procedió a graficarlas en función del tiempo, el conjunto de estos puntos se ajustaron a una recta o un polinomio de grado 2, se seleccionó el mejor en cada experimento ($R^2 > 0,998$). Posteriormente se procedió a sustituir la conversión y tiempo en la ecuación del modelo cinético. Los modelos cinéticos usados fueron el volumétrico modificado y el de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente (NSRD) en el caso de que la reacción sea la etapa controlante y cuando lo es la difusión.

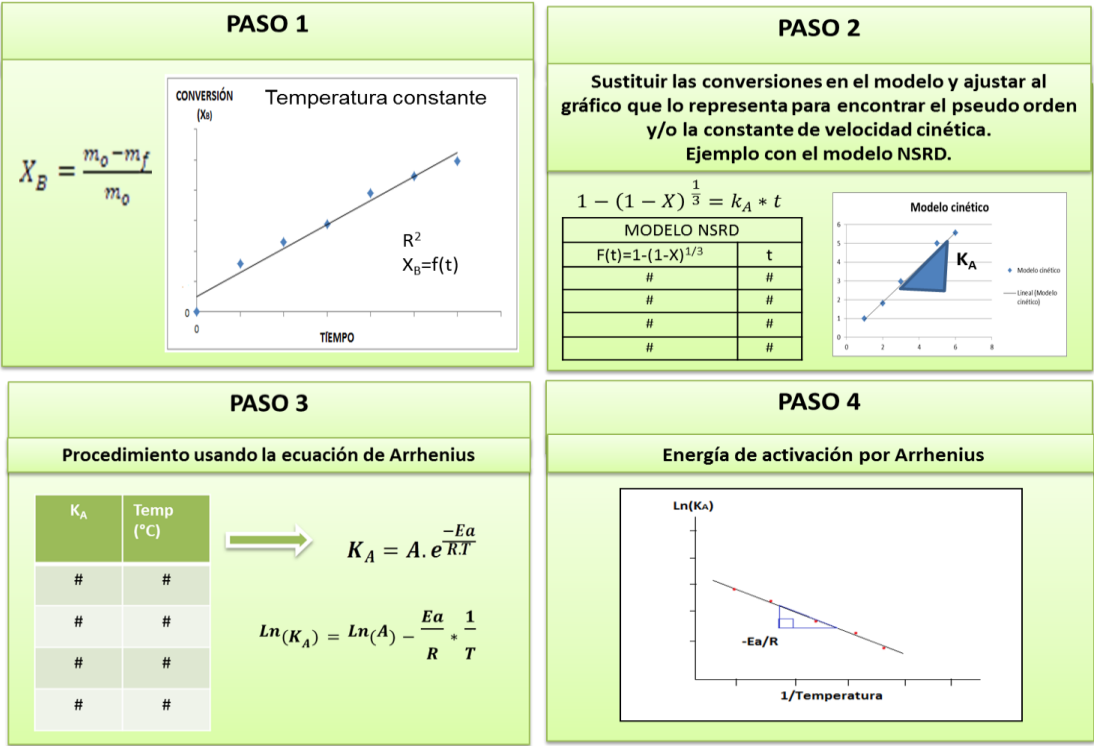
Debido a que no se contó con un dispositivo para medir la presión (manómetro) no se evaluó el modelo de reacción volumétrica.

Los valores de conversión y tiempo sustituidos en los modelos cinéticos se graficaron y ajustaron a una recta, en la cual la pendiente es la pseudoconstante cinética. En este paso se consideró que si el factor de correlación al cuadrado (R^2) era mayor a 0,900 el ajuste fue aceptable. Esta condición fue tomada de acuerdo a Keat y Young (2004).

Una vez estimadas las pseudoconstantes de velocidad de reacción a las diferentes temperaturas estudiadas, se aplicó la ecuación de Arrhenius y el procedimiento gráfico para obtener la energía de activación y el factor preexponencial tomando en cuenta que la reacción se ajustó a una recta.

La velocidad de reacción se determinó con los deltas de las conversiones entre el intervalo de tiempo ($dX_B/dt = \Delta X_B/\Delta t$), de esta manera se obtuvieron las velocidades a cualquier instante. Con las señales de H_2 y CO proporcionadas por el cuadrupolo, se observó el instante que comenzaba la gasificación y además coincidía con la isoterma, por lo que se consiguió la máxima velocidad de reacción en la gasificación.

En la Figura N° 12 se presenta un esquema general de los pasos a seguir para la obtención de los parámetros cinéticos, usando como ejemplo el modelo NSRD en modo de reacción.



CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan cada uno de los resultados obtenidos, para el cumplimiento de los objetivos.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

IV.1.1 Rendimiento

El rendimiento a coque según la forma de aditivar con metales, se calculó con las masas iniciales y finales de cada muestra (ver ec. 12) y los resultados se presentan en la Tabla N° 10.

Tabla N° 10 Porcentaje de rendimiento obtenido para cada muestra en su preparación.

Muestra	Rendimiento (% m/m)
CS	24
CS1,3K	27
CS2,4K	27
CS1,3Ni	27
CS2,4Ni	30
CSM2,4K	100
CSM2,4Ni	100
B1	87
B2	95
B3	88
B4	86
C4	90
C4B	89

En la Tabla N° 10 se observa como dentro de la serie de muestras obtenidas mediante tratamiento térmico del RVC, el caso sin aditivo CS produce una cantidad de coque de un 24 %, lo cual coincide con lo producido de un residual de vacío de una refinería. Cabe destacar que el rendimiento a coque para la mayoría de las muestras de RVC aditivadas con K y Ni es de un 27 %, un valor aceptable.

Solamente para el caso de la muestra preparada con un valor de 2,4 % de Ni se alcanzó un valor de coque significativamente mayor (30 %), lo que se presume pueda ser debido a que una alta concentración de Ni origina reacciones colaterales que inducen la producción indeseable de carbón y en consecuencia aumentan la generación de coque de petróleo.

Para el caso de las dos muestras de mezcla mecánica de la serie CSM se reportan valores de 100 %, debido a que no fueron sometidas a ningún tratamiento posterior luego de la preparación en el mortero.

Las muestras intercambiadas de las series B y C, muestran valores que están alrededor de 90 %, lo que se atribuye a pérdidas de finos en el proceso de preparación.

IV.1.2 Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)

El contenido de metales en las muestras se determinó por ICP-MS, las cantidades reportadas de vanadio, níquel y potasio se presentan en la Tabla N° 11, conjuntamente con la relación V/Ni en las muestras.

De la Tabla N° 11 cabe destacar que la muestra de coque sintético (CS) es el punto de referencia para evaluar la incorporación efectiva de los metales Ni y K en el resto de la serie de coques aditivados por tratamiento térmico. Las cantidades de V y Ni se corresponden muy cercanamente con los valores reportados para coques de petróleo obtenidos de los mejoradores de la FPO (6,00), y la relación V/Ni de 5,58 es la esperada. Cabe destacar la baja cantidad de K presente en el material sin aditivar (< 5 mg/L). En este orden de ideas, las muestras aditivadas con 1,3% y 2,4% de K no afectan significativamente la relación V/Ni. Los valores reportados por ICP para la concentración final de K y Ni coinciden cercanamente con los valores nominales colocados en las preparaciones de tratamiento térmico.

Tabla N° 11 Contenido de vanadio, níquel y potasio reportado por ICP-MS.

MUESTRA	Vanadio(mg/L)	Níquel(mg/L)	V/Ni (at.)	Potasio (mg/L)
CS	3010	621	5,58	<5
CS1,3K	2833	544	6,00	130000
CS2,4K	2588	521	5,72	240000
CS1,3Ni	2617	11800	0,26	103
CS2,4Ni	1911	23400	0,09	1364
CSM2,4K	ND	ND	ND	ND
CSM2,4Ni	ND	ND	ND	ND
A1	2432	627	4,47	22
A2	2356	527	5,15	28
A3	2464	580	4,89	26
A4	1780	433	4,74	32
B1	2099	258	9,37	369
B2	2196	443	5,71	1225
B3	2252	399	6,50	369
B4	1434	324	5,10	29800
C4	1612	438	4,24	55
C4B	1824	2624	0,80	3107

ND: No determinado

Por otra parte el análisis químico de metales por ICP-MS para las muestras de la serie CSM no se realizó, debido a lo mencionado anteriormente, en su síntesis no hay un proceso que pueda afectar las relaciones másicas y se considerará por tanto que el valor de porcentaje metálico es el nominal.

Con respecto a las muestras obtenidas por intercambio iónico, las nombradas con A representan los materiales de partida originales, para los cuales según se muestra en la Tabla N° 11 los valores de la relación V/Ni presentan una alta dispersión. Esto se cree es debido a la desmetalización parcial que ocurre durante el tratamiento ácido que conduce a la funcionalización de los coques de petróleo. Las muestras aditivadas a partir de los coques funcionalizados se denominan como B y C, y se observa que la muestra a la cual se le pudo intercambiar mayor cantidad de potasio fue la denominada B4 (2,98 %), lo cual era de esperarse ya que resulta ser la muestra con la acidez más alta entre todas las muestras funcionalizadas. Sin embargo, se esperaba por los cálculos estequiométricos una incorporación máxima de 5,39 % K

(ver Tabla N° 7 y Anexo 4) , la cual no se pudo alcanzar probablemente por la presencia de grupos funcionales no intercambiables.

Por la alta cantidad de potasio incorporado en B4, se seleccionó en principio la muestra A4 para intentar el intercambio químico directo con níquel en solución. Sin embargo, los resultados para el caso C4 dónde el Ni^{+2} debería haberse intercambiado directamente con los H^+ del coque ácido funcionalizado, no evidenciaron intercambio químico alguno, por lo que se realizó una prueba empleando B4 de manera que el potasio incorporado en esta se pudiera en teoría intercambiar con el níquel, con lo que se consiguió generar C4B.

En la muestra C4B la cantidad inicial de potasio disminuyó en 90 % con relación a B4, y a pesar de ello solamente fue posible intercambiar un 0,26 % de Ni. Cabe destacar que si se hubiera intercambiado estequiométricamente el potasio faltante con el níquel en solución se tendría que haber obtenido una muestra con 2,24 % de Ni. En cualquier caso, la cantidad de Ni presente en la muestra C4B no es suficiente para que exista catálisis en la reacción de gasificación, como ya se ha comprobado en estudios anteriores (Urdaneta, 2013 y Ocanto, 2014) por lo que la misma se descarta para el estudio de gasificación. Quedará para estudios futuros determinar las razones por las cuales el Ni^{+2} no resultó intercambiable en los coques funcionalizados directamente por H^+ o indirectamente por K^+ .

IV.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB-EDX)

La técnica MEB-EDX se realizó para detallar la dispersión del metal en la superficie de las muestras los resultados son micrografías en donde resalta la distribución de los elementos de mayor numero atómico como zonas más brillantes o claras, por ejemplo níquel ($Z=28$) en comparación con la matriz liviana de carbono ($Z=6$). Con los resultados de EDX se obtiene para una zona determinada un análisis cuantitativo, suministrado con una relación másica de cada elemento. A continuación se presentan los resultados proporcionados por medio del análisis MEB-EDX.

En la Figura N° 13 se presentan para CS, la imagen del microscopio con una magnificación de 200x y el resultado del EDX para un área de un grano de coque.

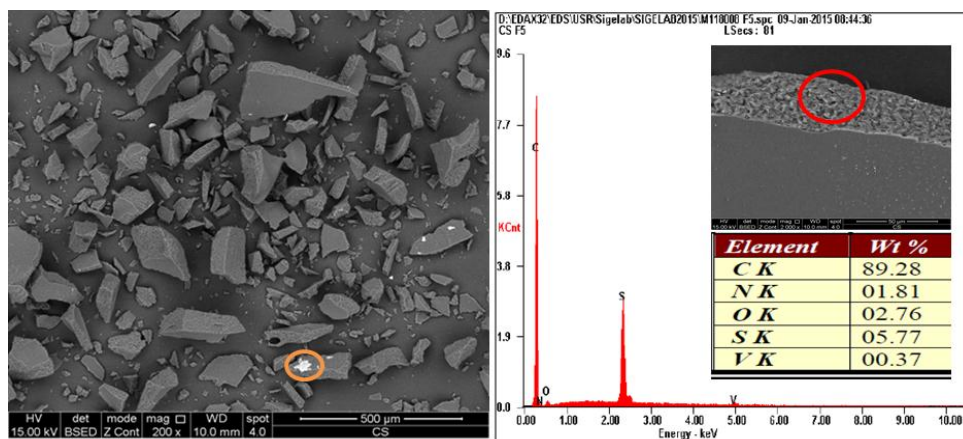


Figura N° 13 Micrografía y análisis de EDX para CS

En la micrografía para el coque sintético (CS) no se observa una diferencia marcada en el contraste de la muestra por lo que se dice que es homogénea en su composición y los tamaños de partículas son menores a 500 μm . El resultado del EDX señaló que el coque sintético sin aditivar está constituido mayormente por carbono y azufre, junto con trazas de nitrógeno, oxígeno y vanadio. Conjuntamente se realizó otro EDX para la zona señalada en el círculo color naranja, en la cual resalta una partícula brillante en el grano de coque que se comprobó era silicio.

Los resultados de MEB-EDX para los coques aditivados por tratamiento térmico con potasio se presentan en la Figura 14, y cabe destacar que se realizaron en la misma magnificación (200x), por lo que son comparables las micrografías.

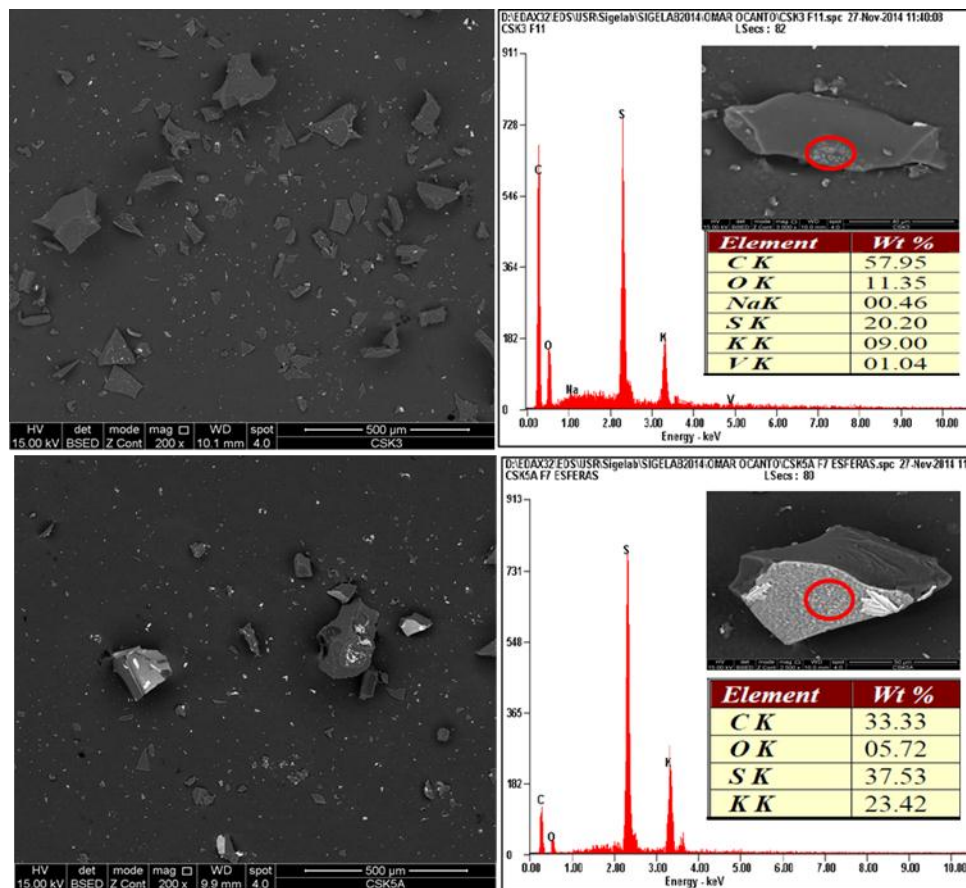


Figura N° 14 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: CS1,3K y CS2,4K

Las micrografías presentadas en la Figura N° 14 revelan una dispersión no uniforme del potasio en la superficie del coque sintético, los tamaños de partículas son menores a 500 μm . Para CS1,3K se observa poco potasio impregnado en el coque y con el EDX se confirma (9 %). El análisis de EDX revela cierta cantidad de sodio (Na), lo cual debe provenir del residuo de vacío. El potasio encontrado siempre estaba acompañado del azufre, lo que puede sugerir que en el tratamiento térmico se forman especies azufradas con potasio.

En la muestra con 2,4 % de K se observa un poco más el cambio de brillo en la superficie del coque de petróleo, indicativo de presencia de potasio sin embargo no es una dispersión homogénea. En algunas zonas de las superficies más externas del coque sintético aditivado el potasio se distribuye como una capa y en otras como partículas dispersas. El EDX confirma el aumento de la cantidad de K en la muestra

(23 %). De igual forma que el caso anterior donde se encuentra el potasio hay una alta cantidad de azufre.

A continuación se presentan las micrografías y EDX para las muestras de tratamiento térmico con níquel y al igual que en los casos anteriores la magnificación utilizada fue de 200x (Figura 15).

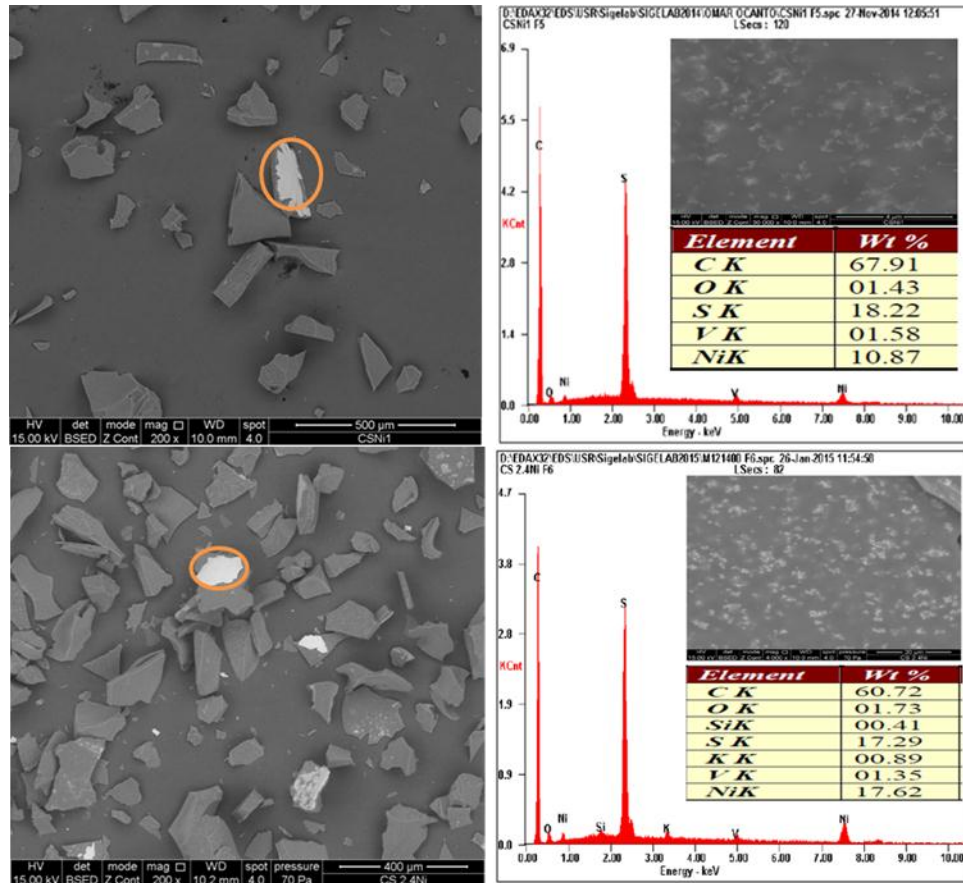


Figura N° 15 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: CS1,3Ni y CS2,4Ni

La micrografía correspondiente a CS1,3Ni, no muestra una diferencia de contraste notable en sus partículas, sólo se observan algunas zonas claras por lo que en general se presenta una dispersión muy pobre del metal añadido. Los tamaños de partícula son menores a 500 μ m. Se realizó un EDX para esas zonas brillantes y efectivamente poseían níquel (10,8 %), mayormente estaba constituida por carbono y azufre con trazas vanadio y oxígeno (alrededor de 1 % cada uno). Con respecto a la

partícula señalada en el círculo naranja, se le realizó un EDX y es mayormente es silicio, esto se atribuye al residuo de vacío utilizado.

Para la muestra CS2,4Ni son más notables las zonas claras, sin embargo no se observa una gran uniformidad a lo largo de toda la muestra, donde igualmente se observan capas que recubren la superficie sólo de algunos granos de coque (se señala una de ellas con el círculo naranja y corresponde mayormente a silicio). Los tamaños de granos son inferiores a 400 μm . Con el análisis EDX en las zonas brillantes se obtuvo la composición de carbono y azufre principalmente, junto con níquel y trazas de oxígeno, silicio, potasio y vanadio. Las zonas brillantes en algunos granos de igual manera son de silicio principalmente.

Las imágenes (micrografía y EDX) de las mezclas mecánicas se muestran en la Figura N° 16, la magnificación se realizó en 200x, los tamaños de partículas son menores a 500 μm . En el caso de CSM2,4K no se observa diferencia de contraste. Al realizar el EDX se observó en el grano de coque poca cantidad de potasio (0,15 %), vanadio y oxígeno contrario al carbono y azufre.

La muestra con níquel presenta en los bordes de las partículas un contraste más claro que dan la impresión de la unión entre partículas de coque. Con el análisis de EDX se comprobó que este contraste más claro se debía a níquel (47,76 %) también se observó carbono, oxígeno y azufre propios del coque de petróleo. La dispersión del metal en la muestra es uniforme, ya que en casi todos los bordes de las partículas se observa la diferencia de contraste debido al níquel.

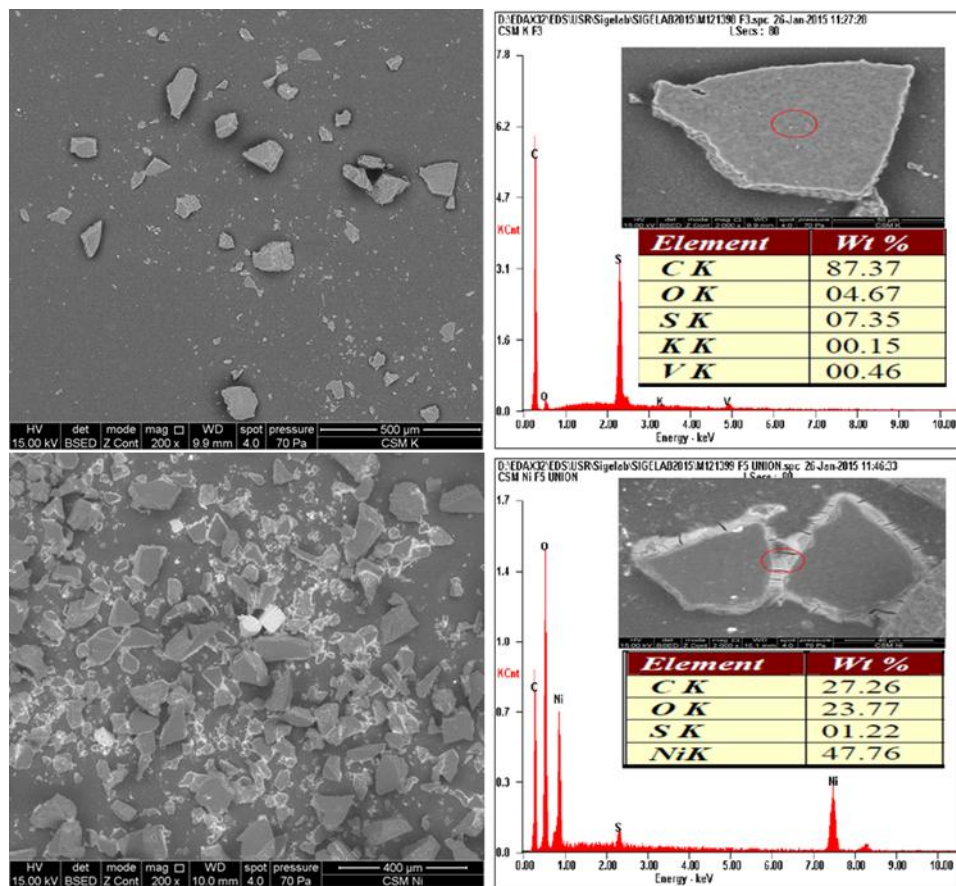


Figura N° 16 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: CSM2,4Ni y CSM2,4K

En la Figura N° 17 se muestran las micrografías para B4 y A4 con magnificaciones de 100x y 200x, como se persigue resaltar la composición elemental mediante el brillo igualmente son comparables. Para el coque funcionalizado (A4) se observa un contraste uniforme lo que indica homogeneidad en la composición elemental de toda la muestra, el tamaño de partícula en general es menor a 0,5 mm, existen algunas aberturas como “grietas” en la superficie de las partículas. Con el análisis de EDX se obtuvo que efectivamente la muestra está constituida por carbón principalmente, oxígeno, azufre y nitrógeno, éste último debido al proceso de funcionalización al que fue sometido.

El coque funcionalizado post intercambio (B4) presenta un brillo homogéneo, lo cual expone que el potasio estaría uniformemente disperso en toda la superficie de

la muestra. Esto es ratificado al realizar el análisis de EDX en donde se observa que la muestra está constituida por carbono mayormente, azufre y potasio (20 %). Aún después del intercambio se observa cierta cantidad de nitrógeno (3 %). Los tamaños de partículas son menores a 500 μm y se siguen presentando las grietas.

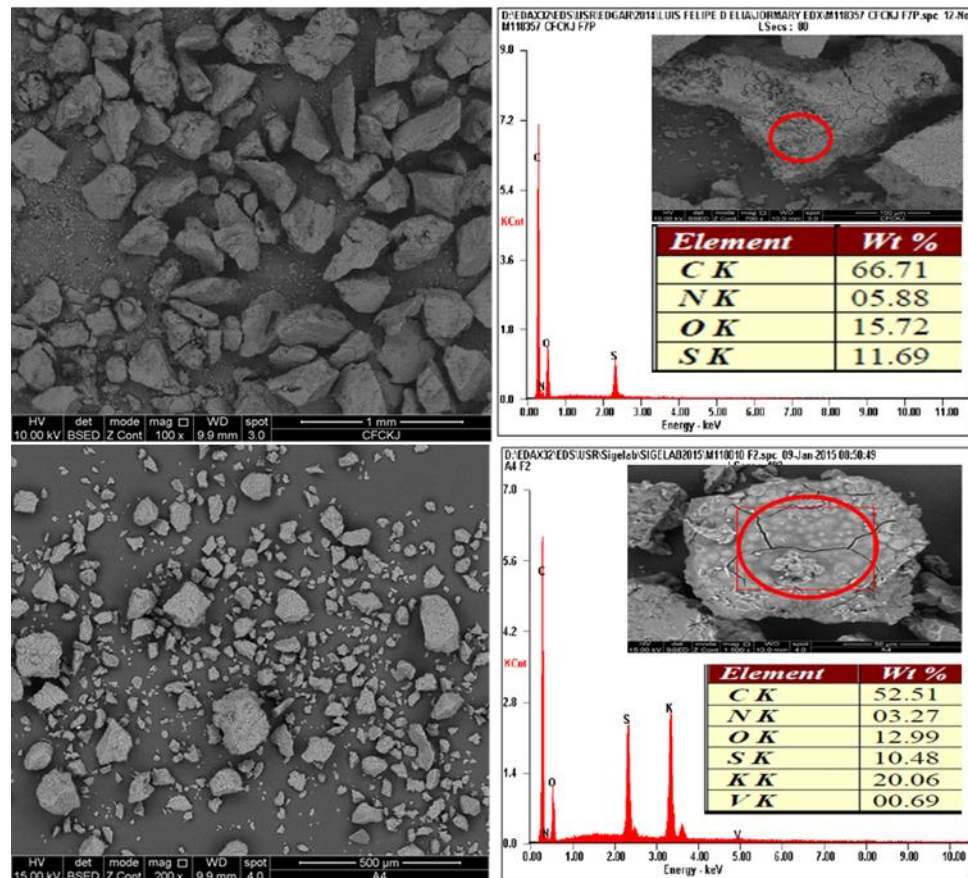


Figura N° 17 Micrografías y análisis de EDX. De arriba hacia abajo: A4 y B4

IV.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Tabla N° 12 se presentan los resultados del análisis semicuantitativo y cualitativo proporcionado por la técnica de XPS.

Tabla N° 12 Análisis cualitativo y semicuantitativo elemental determinado por XPS.

Muestra	Concentración elemental superficial (% m/m)									
	C 1s	O 1s	K 2p	Ni 2P	N 1s	N 1s	S 2p	S 2p	V 2P	Na 1s
CS	82,10	13,65	0,00	0,10	0,79	0,00	2,00	0,83	0,41	0,12
CS+60Ar	89,69	3,45	0,00	0,00	0,82	0,00	2,00	0,99	0,36	0,14
CS1,3K	68,77	17,89	17,86	0,00	1,32	0,00	3,73	9,26	0,26	0,97
CS1,3K+60Ar	72,19	12,54	19,69	0,00	1,28	0,00	6,42	6,76	0,33	0,95
CS1,3K+60Ar+60Ar	74,21	11,28	18,36	0,00	0,96	0,00	6,38	5,73	0,31	0,97
CS2,4K	70,71	19,77	12,13	0,00	1,12	0,00	3,03	6,12	0,33	0,98
CS2,4K+60Ar	76,37	11,63	13,78	0,00	1,05	0,00	5,64	3,89	0,29	0,76
CS2,4K+60Ar+60Ar	76,82	10,93	14,55	0,00	0,97	0,00	5,72	3,57	0,28	0,75
CS1,3Ni	84,57	7,87	0,00	0,10	1,65	0,00	4,17	1,62	0,35	0,19
CS1,3Ni+60Ar	88,63	3,54	0,00	0,42	1,09	0,00	3,12	1,63	0,28	0,21
CS1,3Ni+60Ar+60Ar	88,80	3,23	0,00	0,44	1,29	0,00	2,85	1,61	0,33	0,19
CS2,4Ni	80,71	13,52	0,00	0,14	1,02	0,00	4,02	1,84	0,34	0,42
CS2,4Ni+60Ar	86,89	4,99	0,00	0,30	1,04	0,00	4,81	1,13	0,34	0,71
CSM2,4K	78,69	12,25	10,91	0,04	1,27	0,00	3,30	1,47	0,38	0,10
CSM2,4K+60Ar	77,81	11,02	17,57	0,03	1,06	0,00	3,99	0,61	0,39	0,09
CSM2,4Ni	80,46	14,51	0,00	3,97	0,95	0,00	2,24	0,82	0,28	0,09
CSM2,4Ni+60Ar	85,99	5,44	0,00	10,00	0,84	0,00	2,30	0,90	0,31	0,05
B4	73,44	18,37	4,80	0,00	2,44	2,03	2,72	1,57	0,39	0,05
B4+60Ar	85,02	5,69	1,43	0,00	3,18	0,00	2,98	1,62	0,34	0,00
B4+60Ar+60Ar	86,16	4,90	0,83	0,00	2,90	0,00	2,65	1,47	0,46	0,05
A4	77,88	16,46	0,00	0,04	1,85	1,32	1,99	1,19	0,30	0,09
					Tipo N-C	Tipo N-O	Tipo S-C	Tipo S-O		

Las cantidades expresadas en la Tabla N° 12 representan la concentración másica que se obtiene a partir del área bajo la curva del espectro de cada elemento. Cabe destacar que no se incluye el porcentaje másico de hidrógeno debido a las limitaciones de la técnica, sin embargo las cantidades mostrada en la Tabla N° 12 probablemente no cambiarían en gran medida si se incluyera este elemento, ya que normalmente este representa entre 3 y 5 % de la masa (Silva, 2013) total de un coque de petróleo (ver tabla N° 1). Para el nitrógeno (N) y azufre (S) se presentan dos picos, donde el primero son especies de nitrógeno (N o S enlazados al carbón), el segundo máximo constituye a especies oxigenadas (por ejemplo -NO, -SO).

Por otra parte a las muestras se les realizó “decapado” lo cual consistió en someterlas a una corriente de iones de argón por 60 segundos (+60Ar), esto para eliminar capas del material en superficie y así observar en el interior de la matriz carbonosa. Estos decapados se realizaron en algunos casos hasta dos veces, si se notaba mucha variación en los porcentajes másicos del metal.

En todas las muestras se presenta que al realizar decapado el oxígeno disminuye y aumenta la concentración de carbón. Por lo que el O₂ posiblemente se encuentra superficialmente, ya sea propio de la muestra o por contacto con el aire antes de insertarlas en el Specs.

Para la muestra CS al realizarle el tratamiento con argón se observa que el níquel desaparece junto con una parte del vanadio. Los demás elementos mantienen su concentración.

Particularmente se observa en los coques sintéticos sometidos a tratamiento térmico con K (CS1,3K y CS2,4K), que el metal no sólo se encuentra en la superficie y que esta forma de aditivar incrusta al potasio en la matriz carbonosa, debido a que al realizar los decapados no hay mayor variación en el porcentaje másico. No fue posible identificar la especie del potasio, debido a que su banda (291-299 eV) en el espectro de XPS es amplia y según la bibliografía consultada (Wagner, Riggs, Davis, Moulder y Muilenberg, 1978) en este intervalo existen muchas energías asociadas a varias especies, por lo que es difícil relacionarla con una en particular, sin embargo es probable que sea óxido de potasio (ver Figura 18 a). Se reportan azufre enlazado al carbono y con grupos oxigenados, sin embargo éste último pareciera encontrarse en superficie. Tienen un bajo porcentaje de vanadio y sodio, que al realizarse decapado no desaparecen por lo que posiblemente sean propio del RVC.

Todo lo anterior se refleja en las muestras CS1,3Ni y CS2,4Ni con la particularidad del metal que en este caso es níquel, pero de igual forma al realizar el decapado aumenta su concentración atómica, lo que indica que este se encuentra

también en el interior de la matriz carbonosa. Para esta serie de muestras la región donde se aprecia el Ni corresponde a especies de Ni^{+2} .

En el caso de las muestras preparadas por mezclas mecánicas con la sal de potasio o de níquel, se observa un incremento del metal al realizar el decapado, este es atribuido a que partículas de la sal es rodeada por coque sintético el cual es eliminado de la superficie de la sal durante el decapado, causando el aumento del contenido del metal.

En la muestra por intercambio iónico (B4) se observa que al realizar el decapado se pierde parte del potasio, por lo que se encuentra superficialmente al igual que el oxígeno. Esta muestra presenta nitrógeno unido a grupos oxigenados esto se debe al tratamiento previo para funcionalizarla y se comprueba al observar que la muestra de coque funcionalizado sin intercambiar (A4) también contiene N-O, al realizar el decapado se pierden estos grupos oxigenados. Sin embargo el -N unido a las cadenas de carbono, pareciera encontrarse en la matriz carbonosa. El potasio se encuentra en los grupos ácidos (K^+).

Cabe destacar que todas las muestras contienen Na, el cual es parte de la materia prima que se utilizó, sea residuo de vacío o coque funcionalizado. Con respecto a los porcentajes máscicos de metal no coinciden con los reportados en ICP-MS (ver tabla 10). Esto se esperaba debido a que la técnica de XPS está especializada en análisis cualitativos elementales e identificación de especies, aunque proporciona información semicuantitativa no es su especialidad.

En la Figura N° 18 (a) se ilustran los espectros del XPS en la región de potasio tomando como ejemplo las muestras CS y CS2,4K y en la (b) se presenta la señal de nitrógeno en B4 y CS1,3K. Las unidades del eje X corresponden a electrón Voltio (eV) y el de las ordenadas está en cuentas por minuto (cps).

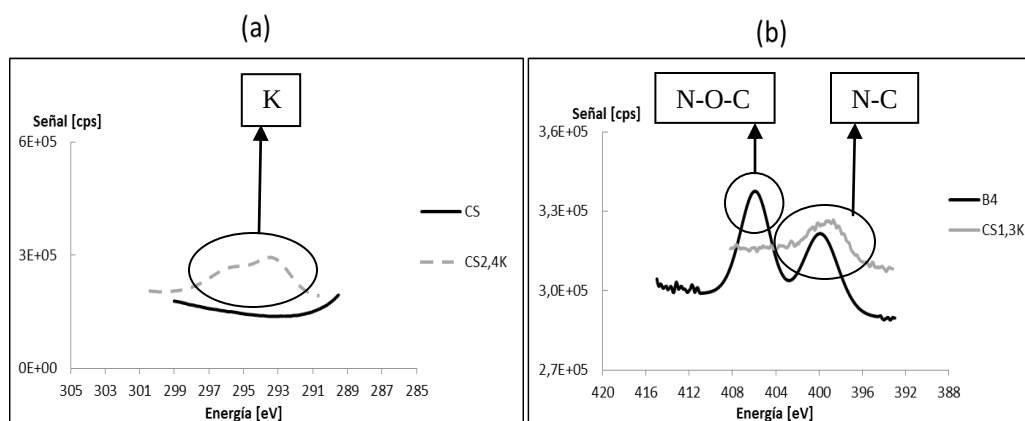


Figura N° 18 Espectros del XPS para potasio y nitrógeno (a) CS y CS2,4K (b) B4 y CS1,3K

Se eligió comparar CS con CS2,4K para enfatizar la diferencia entre las espectros, para el caso del potasio se presentan máximos mientras que la muestra de coque sintético no exhibe dichos máximos.

Por otra parte el gráfico de la parte (b) muestra la banda del nitrógeno y como se observa CS1,3K sólo posee un máximo, asociado a grupos –N-C, mientras que con B4 existen dos picos el de la izquierda pertenece a nitrógenos oxigenados y el de la derecha a –N-C.

IV.1.5 Área por BET

La determinación de la superficie específica se realizó mediante el análisis de las isothermas por BET por adsorción-desorción de N₂ a una temperatura de 77 K, los resultados están plasmados en la Tabla N° 13.

Tabla N° 13 Áreas superficiales reportadas por BET.

Muestra	Área de la superficie BET (m ² /g)
CS	3,3
CS1,3K	8,9
CS2,4K	1,3
CS1,3Ni	5,2
CS2,4Ni	0,9
CSM2,4K	2,9
CSM2,4Ni	5,0
B4	7,4
A4	4,8

Se observa en los resultados de la Tabla N° 13 que en general todas las muestras estudiadas poseen áreas bajas, menores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Lo cual indica que, los tratamientos utilizados para obtener el coque por tratamiento térmico, por intercambio y por mezcla mecánica no afectan el área superficial del material en comparación con el coque sintético sin aditivar.

IV.2 GASIFICACIÓN CON VAPOR DE AGUA

Los resultados al realizar los experimentos para definir la óptima cantidad de vapor de agua que se suministraría al sistema de gasificación se presentan en la Figura N° 19.

La muestra seleccionada para obtener el porcentaje de humedad fue CS1,3K y en la Figura N° 19 (a) se muestra la pérdida de masa en función del tiempo, variando el vapor de agua y manteniendo una isoterma de 800°C durante 1 hora. Posteriormente, se graficó la conversión de cada caso en función del tiempo como se muestra en la Figura 19 (b). De allí se seleccionó un tiempo de 38 minutos dentro de la isoterma, el cual fue seleccionado porque correspondía a un tiempo donde la reacción de gasificación ya estaba ocurriendo para todos los casos estudiados, y se graficó la conversión en dicho punto en función del porcentaje de humedad. Lo ideal era obtener este porcentaje en el punto de equilibrio tal como se comentó en la sección de metodología, resultando un gráfico como el de la Figura N° 14, paso2, sin embargo como se observa en la Figura 19 (c) no se llegó a alcanzar el equilibrio en el intervalo de humedad permitido por el equipo. Por lo que se decidió trabajar todas las reacciones con la máxima humedad (80%), tratando de que el agua actuara como reactivo en exceso y no limitante.

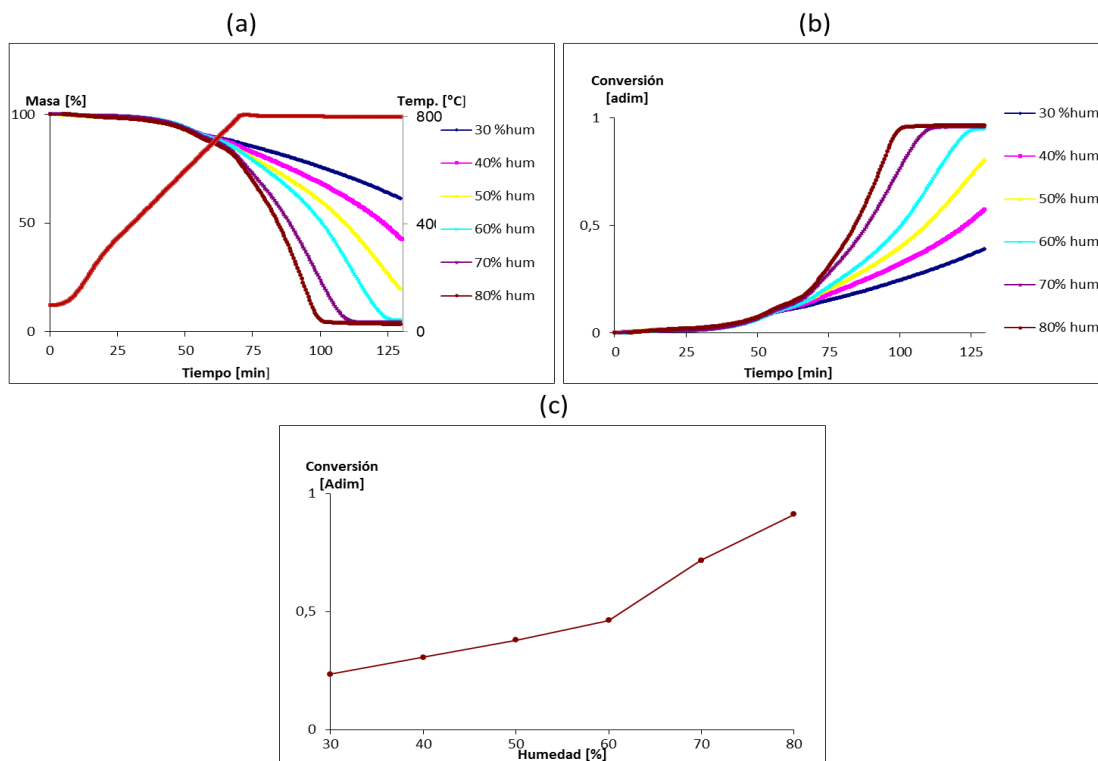


Figura N° 19 (a) Termograma, (b) conversión en función del tiempo y (c) conversión en función de la humedad a tiempo constante.

Los termogramas obtenidos y las señales de los gases suministradas por el QMS se muestran a continuación.

En la Figura N° 20 se observa el porcentaje de masa residual a través del tiempo, cada curva corresponde a una condición isotérmica diferente, se toma como ejemplo representativo para todas las muestras: CS1,3K. Los termogramas para las muestras restantes se encuentran en los anexos.

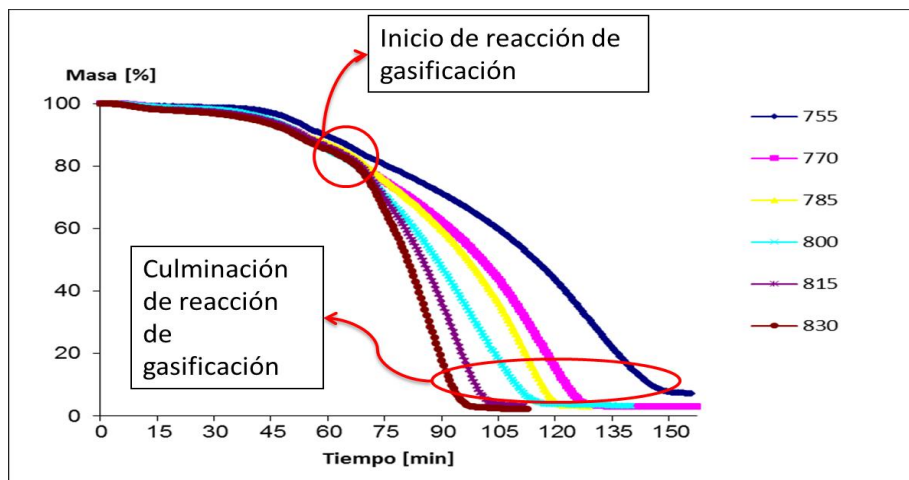


Figura N° 20 Pérdida de masa de CS1,3K en función del tiempo con las isoterma

Las curvas presentadas en la Figura N° 20 fueron normalizadas restándole a las masas los porcentajes de metal incorporado, de tal manera que el material remanente consta esencialmente de cenizas del coque. Conforme la temperatura aumenta, la pérdida de masa incrementa su velocidad. De 0 a 80 min la pérdida de masa se comporta igual en todos los casos, ya que éste es el calentamiento previo desde 100 °C hasta la Temperatura final (T_{final}) a 10 °C/min y esta disminución en la masa se asocia a pirólisis. En el intervalo de 80 min a 100 min se empiezan a diferenciar los comportamientos, cuando comienza para todos los casos la condición isotérmica. Los tiempos en que se mantuvo la temperatura se indican en la Tabla N° 7. Según estos resultados, 830 °C sería la mejor temperatura para conducir eventualmente un proceso catalítico en cuanto a la menor duración de la reacción de gasificación, sin embargo hay que considerar la inversión energética para llegar a esta temperatura.

El gráfico que se muestra en la Figura N° 21 presenta las pérdidas de masa para las muestras funcionalizadas intercambiadas con potasio llevadas a una isoterma de 1100 °C.

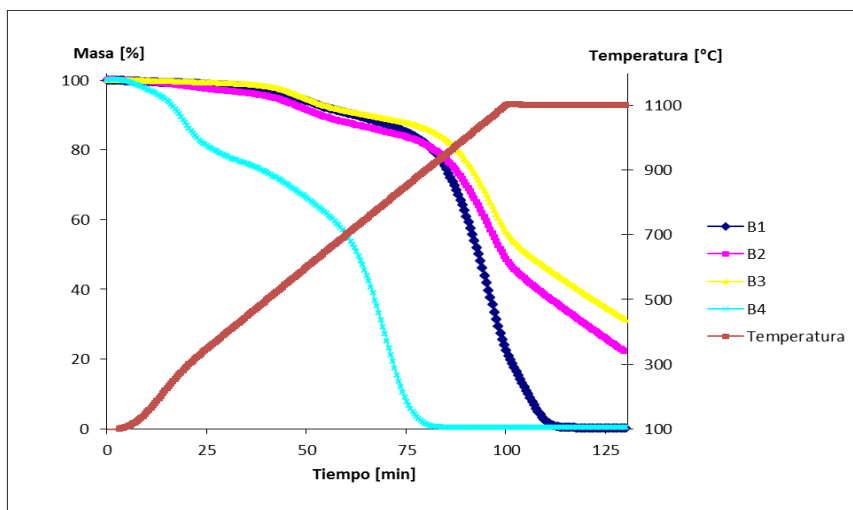


Figura N° 21 Termograma de coques intercambiados con potasio

Como se observa en la Figura N° 21 los coques intercambiados B1 y B4 se consumen completamente.

Al principio se refleja una pérdida de masa (de 0 min a 50 min), por la descomposición de los grupos funcionales, en las muestras B1, B2 y B3 esto sucede a la misma velocidad sin embargo con B4 se adelantan las reacciones notándose una diferencia marcada entre las curvas.

Para B1, B2 y B3 aproximadamente a 900 °C existe una pérdida de masa brusca, la cual está asociada a la reacción de gasificación. Para la muestra B4 la gasificación comenzó en 700 °C, por lo que se observó un adelanto en la temperatura de reacción, esto es un indicio de la existencia de catálisis en el proceso. Además, por los resultados de ICP-MS (Tabla N° 10) se esperaba de esta manera, debido al alto contenido de potasio incorporado, es por ello que ésta es la muestra seleccionada entre los coques funcionalizados intercambiados para gasificar y estudiar en detalle la cinética.

A continuación se presentan en la Figura N° 22 los termogramas para las muestras aditivadas con potasio en la menor y mayor condición isotérmica (755 y 830 °C).

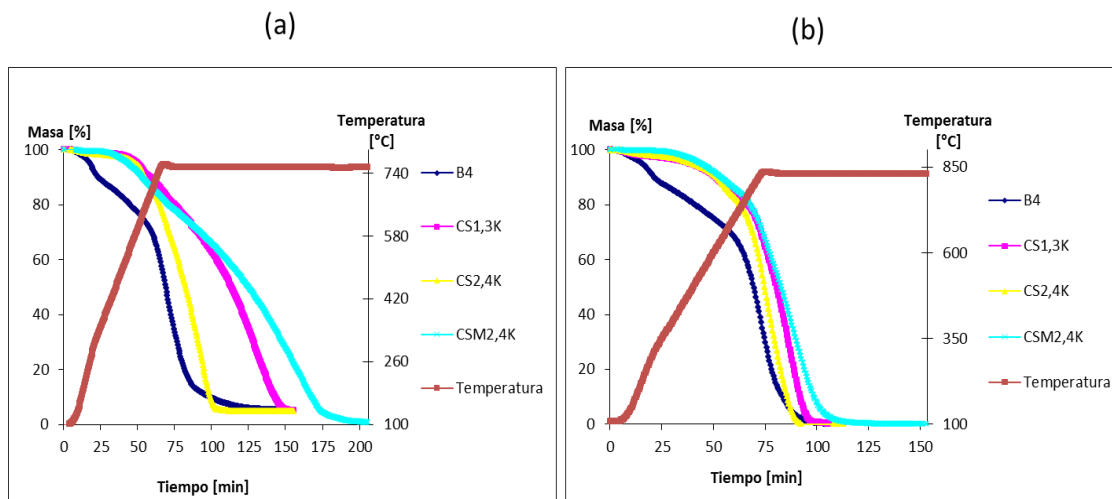


Figura N° 22 Termograma de las muestras aditivadas con potasio (a) 755 °C y (b) 830 °C

Se observa en los termogramas de la Figura N° 22 (a) las pérdidas de masa de las muestras con potasio en la isoterma de 755 °C. Estas curvas fueron normalizadas de tal manera que el material remanente estaba constituido por cenizas. Cabe destacar que al quedar menos del 20 % del reactante la pérdida de masa de B4 es más lenta, mientras que con CS2,4K finaliza rápidamente. Con esta pequeña diferencia el tiempo para gasificar B4 aumenta y a pesar que al principio la curva de la muestra intercambiada con potasio pareciera ser la más rápida, CS2,4K tarda menos en perder toda la masa.

Por otra parte, en las experiencias de gasificación las curvas de pérdida de masa presentan una linealidad, por lo que al distinguir las pendientes en la reacción es posible comparar de manera gráfica las velocidades del proceso de gasificación. Al detallar los termogramas se observa que las muestras de la pendiente con tendencia a infinito son el coque sintético con 2,4 % de potasio y B4, por lo que comparativamente son las muestras con las mayores velocidades de reacción a 755 y 830 °C.

Con estos resultados es posible observar la importancia del método que se seleccione para aditivar el potasio en una eventual ruta industrial. La muestra de coque sintético por mezcla mecánica no mostró una dispersión uniforme del potasio

en la superficie, tal como se reporta en la Figura N° 16, lo que justifica que a pesar de tener el mismo contenido del metal que la muestra CS2,4K su reacción sea más lenta. Incluso reacciona más lentamente que lo que se alcanza agregando apenas 1,3 % de potasio por tratamiento térmico. Con respecto a las muestras de CS1,3K y CS2,4K sus velocidades están regidas por la cantidad de potasio y por la dispersión del mismo en la superficie, siendo más uniforme para el caso de 2,4 %, como se muestra en la Figura N° 14.

La reacción de gasificación del coque funcionalizado intercambiado fue la más rápida hasta llegar al 20 % de masa residual a 755 °C, esto puede estar asociado a la forma de aditivar el potasio, ya que como se observa en la Figura N° 17 tiene una distribución uniforme del metal. Sin embargo, cuando se intercambié la muestra, se alcanzó un contenido de 2,98 % K (Tabla N° 10) por lo que la velocidad al principio puede estar asociada a la cantidad de metal más que al método de incorporación. Con respecto a la lentitud presentada luego del 20 % de material remanente posiblemente sea atribuible a que la reacción ocurre al principio en la superficie de las partículas de coque, las cuales están completamente impregnadas con potasio (catalizando la reacción) solo en la parte externa tal como se observó en el análisis de XPS (Tabla N° 12), en donde éste metal disminuye al realizar los decapados, luego al irse consumiendo el grano de coque la reacción tiene lugar en la parte interna donde solo existe material carbonoso, por lo que la reacción se ralentiza.

Los termogramas de las muestras presentan el mismo comportamiento para 830 °C, en cuanto a los tiempo de reacción. A esta condición isotérmica las curvas se encuentran más cercanas entre sí y con pendientes en la gasificación más verticales, por lo que la temperatura de gasificación tiene un efecto para todas las vías de síntesis.

Se graficó en la Figura N° 23 la producción de metano para todas las muestras en función de la temperatura.

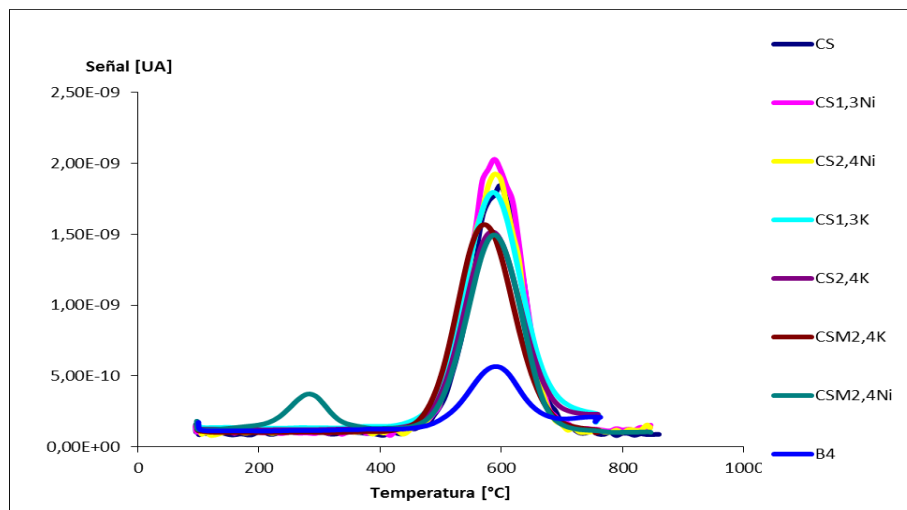


Figura N° 23 Señal de metano para todas las muestras en función de la temperatura

El CH_4 junto con el H_2 son productos reportados para la reacción de pirólisis de los coques de petróleo. La mayor producción de metano se alcanza a 600 °C con ligeras variaciones de intensidades a lo largo de las diferentes muestras. Estas diferencias se asocian en principio a cambios en la sensibilidad del cuadrupolo, y por lo tanto no serán analizadas a profundidad en el presente informe.

En el caso de CSM2,4Ni se observan dos picos, el primero a 300 °C asociado a la descomposición del ión acetato y el segundo a la reacción de pirólisis.

Esta gráfica muestra que el metal o la forma de aditivar el coque de petróleo no afectan esencialmente la reacción de pirólisis. Con estos resultados se puede obtener información sobre el tiempo y la temperatura para la máxima producción de CH_4 e H_2 en esta reacción.

Siguiendo con las señales del QMS, se presentan en la Figura N° 24 los gráficos de la formación de los productos asociados a la reacción de gasificación con vapor de agua: H_2 , CO , H_2O y CO_2 tomando como ejemplo la muestra CS1,3K en la isoterma de 755 °C.

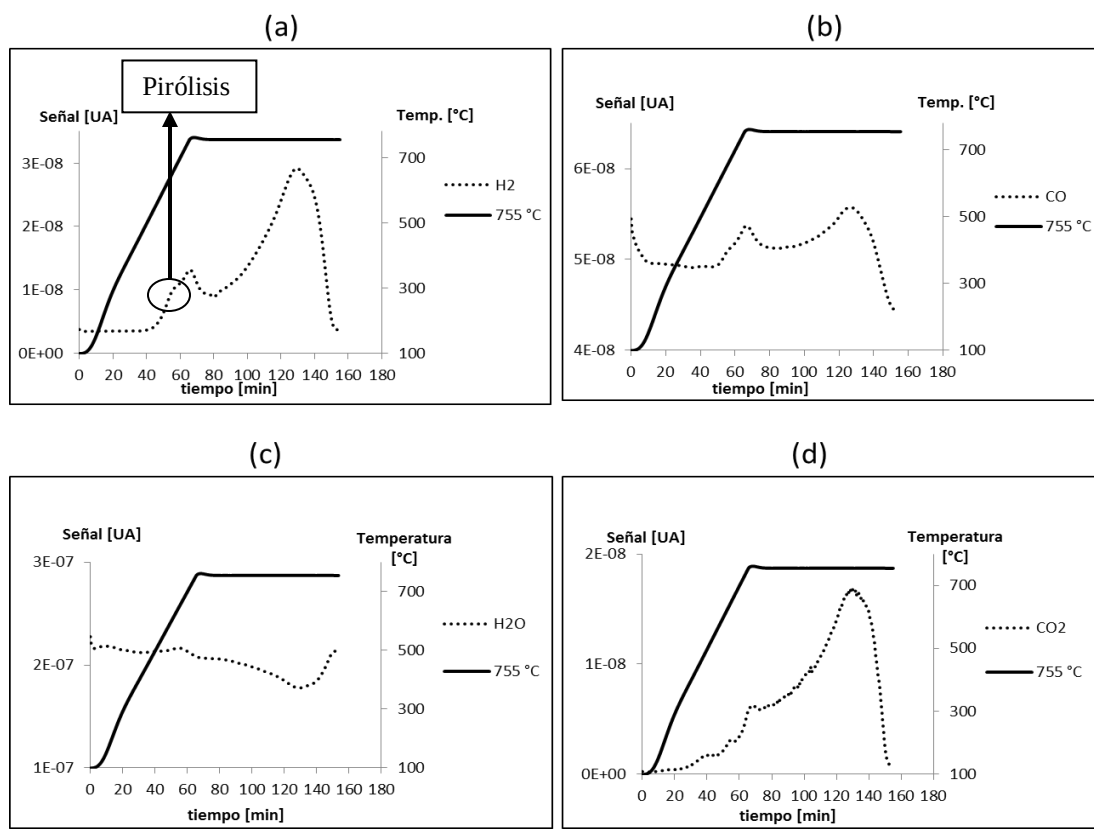


Figura N° 24 Señales del QMS para (a) H₂, (b) CO, (c) H₂O y (d) CO₂ para CS1,3K

En la Figura N° 24 (a) se observa la señal del H₂, en donde son notables 3 máximos, el primero corresponde a la reacción de pirólisis, el segundo es debido al cambio de velocidad de 10 °C/min hasta la región isotérmica (no cambia la temperatura a través del tiempo), lo cual es un efecto instrumental. El tercero se asocia a la producción de gas de síntesis. Las dos últimas inflexiones para el hidrógeno son comunes en los casos de CO y CO₂.

A partir de 80 min (en este caso) aproximadamente se observa La generación de gas de síntesis hasta llegar a una máxima intensidad, y en todos los casos esta región fue seleccionada para realizar el estudio cinético. Una vez que la intensidad es la más alta, las señales de H₂ y CO decaen, lo que indica que culminó la reacción de gasificación, esto es esperado ya que se reduce la cantidad de material carbonoso hasta que se acaba y en consecuencia no se produce más *syngas*.

Con respecto a la señal de CO_2 se observa el mismo comportamiento, es decir, la gasificación comienza (80 min) y llega al máximo (130 min para este ejemplo) al mismo tiempo que el CO , por lo que el dióxido es producto secundario de la gasificación tal como lo indica Wu en el 2011 y estaría ocurriendo en paralelo la reacción planteada en la Ecuación 2.

En la señal del agua se observa un consumo, justo cuando empieza la producción de H_2 , CO y CO_2 por lo que es posible corroborar que está ocurriendo la reacción de gasificación de la matriz carbonosa con la participación del vapor de agua.

Por otra parte, con estos gráficos es posible obtener el tiempo de la reacción de gasificación entre cada muestra. Sin embargo una de las limitaciones de la data, se debe a que el equipo no está calibrado, por lo que no se puede extraer información cuantitativa de la producción de los gases.

En el gráfico expuesto en la Figura N° 25 se representa la señal del oxígeno, tomando como ejemplo la muestra CS1,3K a $755\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observa un consumo de O_2 despreciable (ver figura 25), lo cual es conveniente debido a que así se comprueba que no ocurre en paralelo la reacción de combustión.

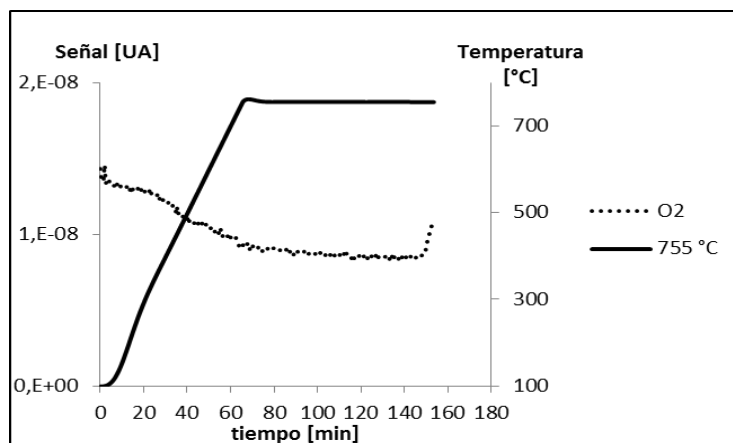


Figura N° 25 señal de O_2 para CS1,3K a $755\text{ }^\circ\text{C}$

En la Figura N° 26 se refleja el termograma junto con las señales del gas de síntesis para las muestras CSM2,4Ni y CS con la condición isotérmica de 900 °C.

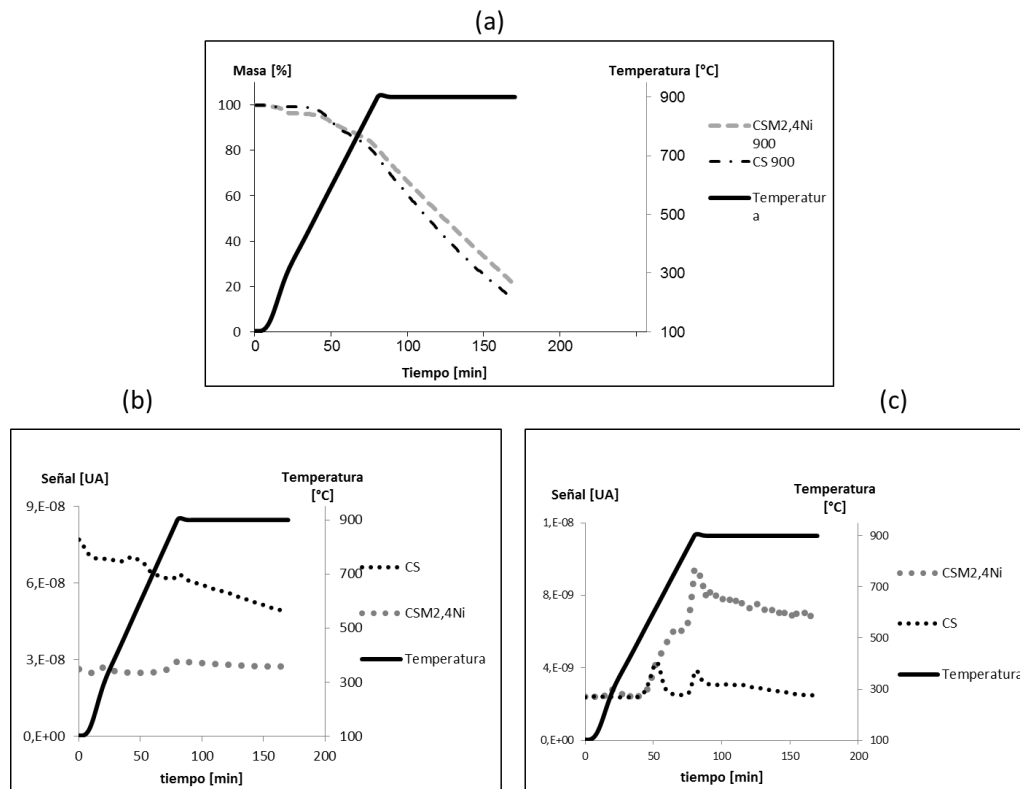


Figura N° 26 (a) Termograma, (b) señal de CO y (c) señal de H₂ para las muestras CSM2,4Ni y CS

La pérdida de masa no reporta diferencia notable entre las muestras, se observa que a los 150 min, CS ha perdido más del 80 % de su masa inicial al igual que el CSM2,4Ni aproximadamente. Los termogramas son similares y además cercanos por lo que es posible asegurar que no existe catálisis, es decir, no es visible un adelanto ni un aumento de velocidad en la reacción con la sal de níquel utilizada mezclando mecánicamente y además que la muestra CSM2,4Ni se comporta esencialmente como un coque sintético sin aditivo.

Por otra parte al revisar los gases producidos en la isoterma, a pesar que no se formó CO si se produce H₂ y CO₂ (No se muestran) por lo que la gasificación aunque

muy lenta, ocurre para ambas muestras con la particularidad que todo el CO formado reacciona con el agua para formar CO_2 (ver ec. 2).

Adicionalmente se realizó el termograma y el análisis de los gases producidos para K_2CO_3 con el paso de vapor de agua y sin éste a una condición isotérmica de 800 °C durante 100 minutos, esto a fin de observar si existe la sublimación del potasio y si la producción de CO y CO_2 es considerable con respecto a lo generado en la gasificación, todo esto es mostrado en la Figura N° 27.

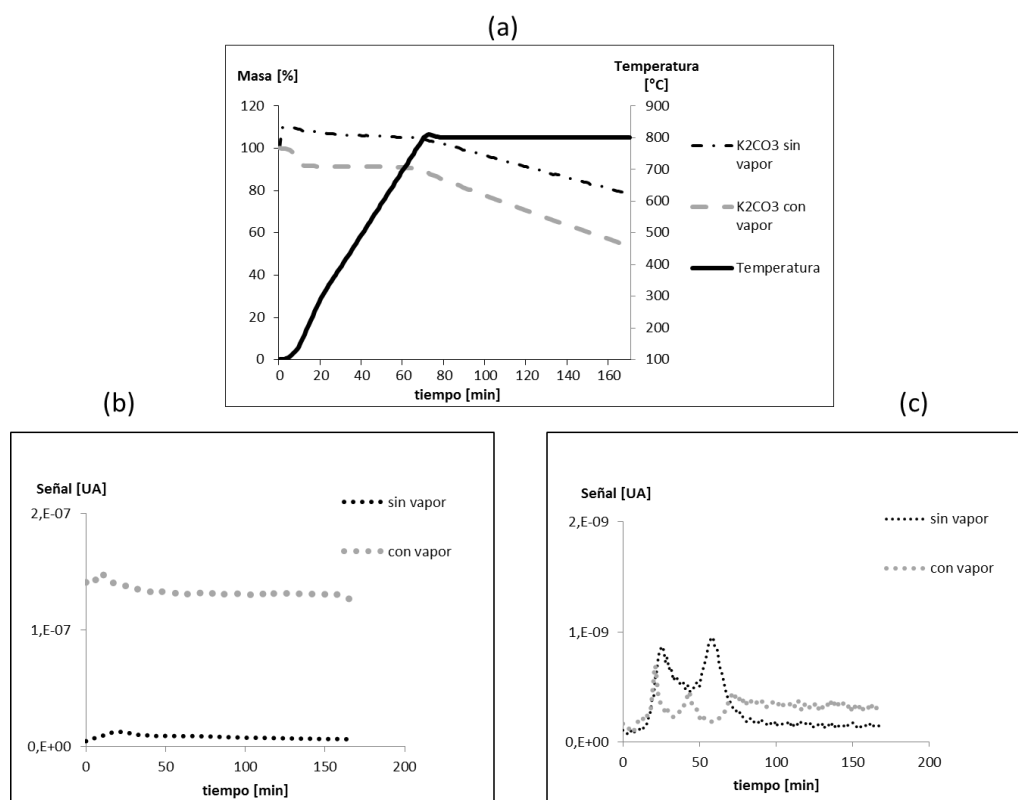
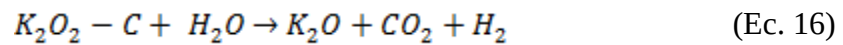
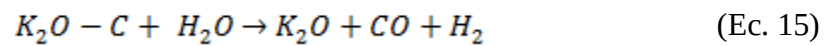
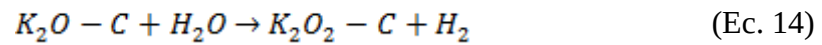


Figura N° 27 (a) Termograma, (b) señal de H_2O y (c) señal de CO_2 para el calentamiento de K_2CO_3 con y sin vapor de agua

En el caso de la muestra sin vapor al principio se nota un aumento de masa, esto es debido a que es un material higroscópico, por lo que absorbió agua del ambiente y aumentó su masa, a medida que aumentó la temperatura el H_2O se evaporó hasta que se eliminó completamente del material. Es por ello que en la Figura N° 27 las señales del agua en el QMS al principio aumentan y luego se mantienen

constante (cuando se eliminó del compuesto), con vapor lógicamente son más altos los valores. Se graficó la masa 39 (no se muestra), que está asociada al potasio y no se observó un cambio en la señal que indicara evaporación en ninguno de los dos casos (con y sin vapor).

Se muestran los QMS para el CO₂ debido a que fue el gas en el que se observó variaciones. Por lo que se confirma que el material remanente es el óxido de potasio y con ello se puede estimar que ocurre el mecanismo de la gasificación catalítica con vapor planteado por Wu en el 2011. Las reacciones que se involucran durante este proceso son las siguientes:



IV.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

A continuación se presentan los resultados de los cálculos cinéticos para las reacciones evaluadas.

En la Tabla N° 14 se presentan las velocidades máximas de gasificación para una de las isotermas en cada muestra, adicionalmente el tiempo total de la reacción y el instante en que se alcanzó la velocidad máxima. Las velocidades máximas de las temperaturas restantes se encuentran en los anexos.

Tabla N° 14 Máximas velocidades de gasificación y tiempos de reacción

Muestra	Máxima velocidad de gasificación (conversión/min)	Tiempo total de la gasificación (min)	Instante al alcanzar la velocidad máxima (min)	Temperatura de la isoterma (°C)
CS	0,007	127	25	925
CS1,3K	0,038	40	26	830
CS2,4K	0,041	31	13	830
CS1,3Ni	0,018	107	36	885
CS2,4Ni	0,018	90	28	885
CSM2,4K	0,028	40	27	830
CSM2,4Ni	0,013	>100*	34	900
B4	0,034	33	15	830

*: No culminó la reacción

Para hallar el tiempo en el cual ocurre la reacción de gasificación se utilizaron las señales de H₂ y CO proporcionadas por el QMS, donde el ancho de las señales de estos gases representa el tiempo de la reacción. Se observa que al incorporar el metal (Ni o K) por tratamiento térmico, existe un adelanto de la gasificación en cuanto a la temperatura de reacción con respecto a la muestra CS. El coque sintético tardó en gasificar 127 minutos, la temperatura a la cual se llevó a cabo fue 925 °C, al aditivar con potasio se disminuyó la temperatura de gasificación alrededor de 200 °C (Ver tabla N° 9) y además la reacción se llevó a cabo a mayores velocidades. En el caso de las muestras aditivadas con níquel se logra disminuir la temperatura de reacción en aproximadamente 100 °C.

Se observa que al aumentar la cantidad de metal aditivado en las muestras de tratamiento térmico se incrementa la máxima velocidad de gasificación y disminuyen los tiempos de reacción.

Las muestra con los mejores resultados según la Tabla N° 14, fueron CS2,4K y B4 debido a que presentaron las mayores velocidades de gasificación en el menor instante de tiempo y además la reacción tardó menos. Los datos de la Tabla N° 14 corroboran lo observado en los termogramas (ver figura N° 22).

Con las mezclas mecánicas las velocidades de reacción son menores en comparación a las muestras de tratamiento térmico para cada metal. Se observa que la muestra que tardó más tiempo para gasificar (incluso la reacción no terminó) corresponde a CSM2,4Ni siendo un tiempo mayor de 100 min a una temperatura de 900 °C, sin embargo si se observa CS tardó 127 min pero a 925 °C. Desde el punto de vista de la reactividad estas dos muestras se comportan de manera similar por lo que CSM2,4Ni no presenta catálisis.

En la Figura N° 28 se observan los gráficos para tres modelos cinéticos de gasificación mencionados en el marco teórico.

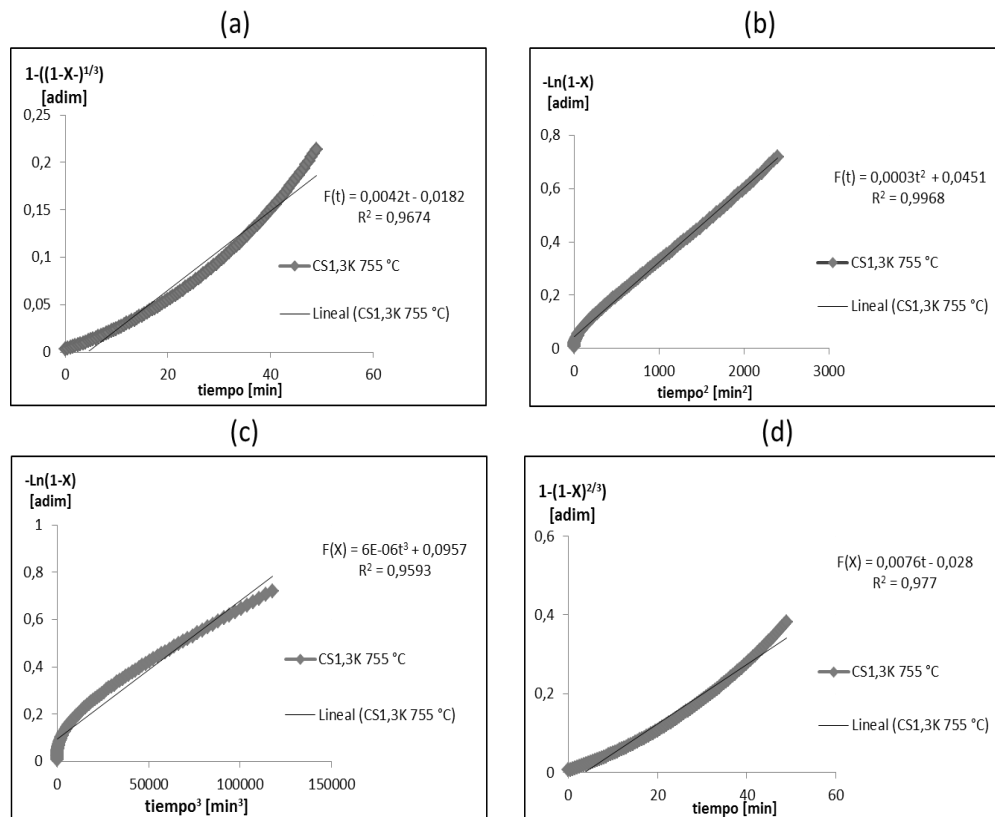


Figura N° 28 Aplicación de las ecuaciones de los modelos cinéticos para la muestra CS1,3K a 755°C (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

El modelo del núcleo decreciente sin reaccionar para partículas esféricas (NSRD) se evaluó con las dos etapas controlantes como lo son: la reacción y la

difusión. En el caso del modelo volumétrico modificado se evaluó con los pseudo-orden dos y tres, esto para determinar el mejor ajuste. Se utilizó como ejemplo en la Figura N° 28, la muestra CS1,3K en la condición isotérmica de 755 °C. Los puntos se ajustaron de manera lineal, debido a que los modelos así lo establecen para encontrar la pendiente de dicha recta que representa la constante cinética de velocidad (k_a). El único ajuste que presentó un factor de correlación menor a 0,90 repetidas veces fue el modelo volumétrico modificado con el pseudo-orden de tres, lo que indica que no representa adecuadamente los datos (Ver Anexos).

En general las muestras se ajustaron mejor al modelo NSRD sea la etapa controlante la reacción o la difusión, por lo que sus pendientes (k_a) tendrán más validez.

Para obtener la energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (A) se linealizó la ecuación de Arrhenius (ver figura 12) y se obtuvieron gráficos como los mostrados en la Figura N° 29, donde se utilizó como ejemplo CS1,3K. En los anexos se presentan los gráficos para las muestras restantes.

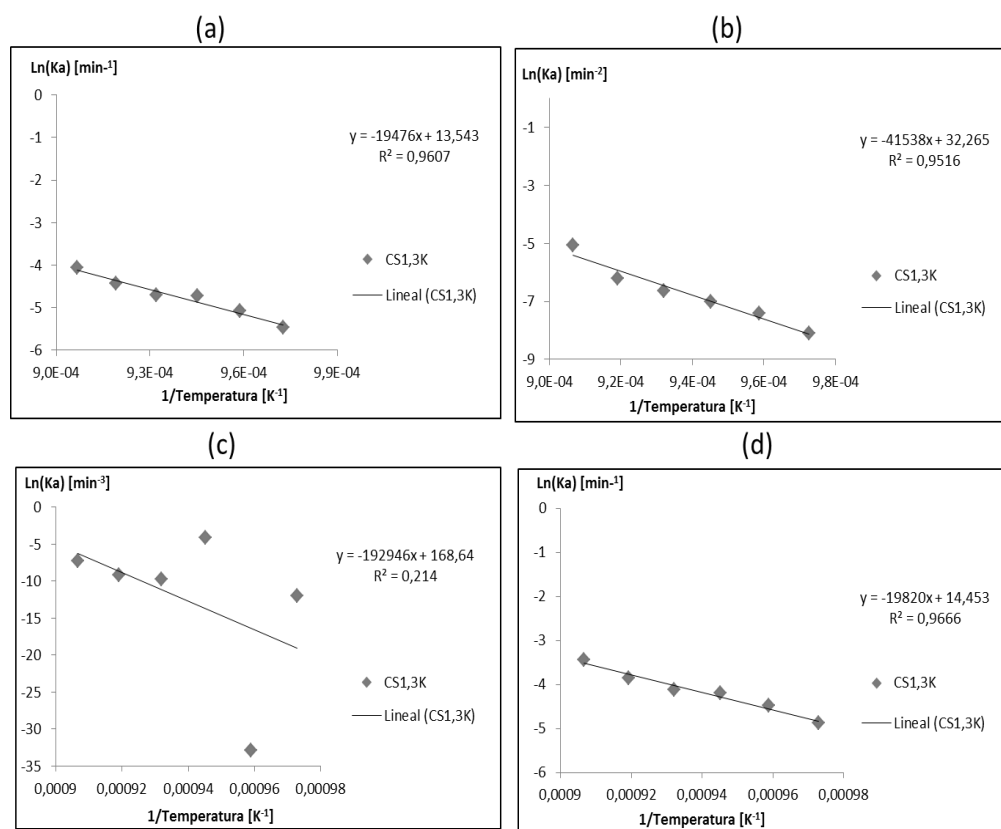


Figura N° 29 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS1,3K (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

En la Figura N° 29 se presentan las gráficas de $\ln(k_a)$ en función del inverso de la temperatura, basando en la ecuación de Arrhenius, tomando como ejemplo la muestra CS1,3K donde se observa que los modelos se ajustan a una línea recta con excepción del modelo volumétrico modificado con pseudo orden tres. La cantidad de potasio en esta muestra no es elevada y como se observó en los resultados del XPS (Tabla N° 12) este valor se mantiene relativamente constante tanto en la superficie como en el interior. La reacción comienza en el exterior y luego se desplaza hacia las zonas internas (las cuales deben ser pocas ya que como mostró el análisis BET el área superficial de las muestras es pequeña lo que implica baja porosidad), esto sucede a las mismas velocidades ya que la cantidad del metal se mantiene en todas las zonas de la muestra y por la acción del potasio el consumo de material carbonoso es

acelerado y aplica que el vapor de agua está reaccionando en todas las zonas posibles (que mayormente es de superficie), lo que implica que se ajusten los modelos NSRD y volumétrico modificado (t^2).

Para CS todos los ajustes obtuvieron un R^2 mayor a 0,90 y el modelo con el valor más alto de este factor fue con NSRD de reacción. Esto se asocia igualmente que el caso anterior con la diferencia que el coque sintético no tiene aditivo por lo que la reacción ocurre en la superficie y se desplaza en lo posible (por las bajas áreas reportadas por BET) hacia el interior del sólido, por lo que el vapor de agua está reaccionando en todas las zonas posibles por acción de la alta temperatura que también es constante y los basamentos teóricos de todos los modelos se aplican.

Para CS2,4K los factores de correlación más altos se dieron entre los modelos de NSRD con reacción y difusión. En este caso la cantidad de potasio mayormente se encuentra en la superficie (Figura N° 20) por lo que en la parte más superficial la reacción ocurre muy rápido y a medida que disminuye el potasio esta velocidad disminuye, por lo que pareciera que se da por zonas, primero en el exterior y luego pasa a la parte interna, tal como lo explica NSRD.

Todos los modelos se ajustaron para el caso de las muestras aditivadas por tratamiento térmico con 1,3 % níquel (ver Anexos). Sin embargo conforme aumentó la cantidad de metal (2,4 %) los mejores valores de R^2 (0,99), fueron para los modelos de NSRD controlado por difusión y volumétrico modificado con pseudo orden dos. Igualmente el hecho que se ajustara a los dos modelos se asocia a las bajas áreas superficiales.

La mezcla mecánica con potasio se ajustó a todos los modelos cinéticos y sus factores de correlación más cercanos a uno fueron con los dos pseudo órdenes del volumétrico modificado. El potasio en esta muestra presenta una dispersión muy desordenada, por lo que en algunas zonas el metal concentrado puede contribuir al consumo acelerado en esas zonas y pareciera que no se distinguen etapas (primero en el exterior y luego al interior) sino que el vapor reacciona en todas las partes posibles.

El coque intercambiado con potasio (B4) sólo presentó un ajuste aceptable ($R^2 > 0,90$) con el modelo del núcleo decreciente controlado por reacción, se esperaba de esta manera debido a que el potasio se encuentra superficialmente lo que acelera la reacción en la parte superficial y cuando el vapor de agua se desplaza a la matriz carbonosa disminuye la velocidad de reacción, por lo que la gasificación ocurre por zonas, el cual es el basamento de este modelo.

En la Tabla N° 15 se presentan las pseudo-contantes de velocidad cinética de las muestras y la energía de activación para cada uno de los modelos cinéticos utilizados.

Tabla N° 15 Pseudo constantes de velocidad y energía de activación de las reacciones de gasificación.

Muestra	Temp (°C)	k _{m1}	Ea _{m1}	k _{m2}	Ea _{m2}	k _{m3}	Ea _{m3}	k _{m4}	Ea _{m4}
CS	925	0,0038		0,0001		1,0*10 ⁻⁶		0,0062	
	940	0,0077	508	0,0005	1038	8,0*10 ⁻⁶	1353	0,0120	490
	955	0,0192		0,0030		1,0*10 ⁻⁴		0,0299	
	970	0,0217		0,0036		1,0*10 ⁻⁴		0,0329	
CS1,3K	755	0,0042		0,0069		6,0*10 ⁻⁶		0,0038	
	770	0,0063		0,0006		5,0*10 ⁻¹⁵		0,0113	
	785	0,0088	162	0,0009	346	1,5*10 ⁻²	1604	0,0152	228
	800	0,0090		0,0013		6,0*10 ⁻⁵		0,0163	
	815	0,0118		0,002		1,0*10 ⁻⁴		0,0211	
	830	0,0174		0,0064		7,0*10 ⁻⁴		0,0323	
CS2,4K	755	0,0109		0,0012		4,0*10 ⁻⁵		0,0185	
	770	0,0140		0,0001		2,3*10 ⁻³		0,0246	
	785	0,0141	130	0,0022	367	1,0*10 ⁻⁴	626	0,0246	143
	800	0,0203		0,0083		1,1*10 ⁻³		0,0377	
	815	0,0259		0,0123		1,9*10 ⁻³		0,0476	
CS1,3Ni	840	0,0046		0,0002		3,0*10 ⁻⁶		0,0076	
	855	0,0062		0,0004		7,0*10 ⁻⁶		0,0104	
	870	0,0100	248	0,0009	517	2,0*10 ⁻⁵	630	0,0160	250
	885	0,0125		0,0017		4,0*10 ⁻⁵		0,0211	
CS2,4Ni	840	0,0079		0,0005		8,0*10 ⁻⁶		0,012	
	855	0,0094		0,0007		1,0*10 ⁻⁵		0,0145	
	870	0,0112	195	0,0010	261	2,0*10 ⁻⁵	382	0,0168	124
	885	0,0125		0,0016		5,0*10 ⁻⁵		0,0203	
	900	0,0266		0,0020		5,0*10 ⁻⁵		0,0239	
CSM2,4K	755	0,0048		0,0002		3,0*10 ⁻⁶		0,0081	
	770	0,0051		0,0002		3,0*10 ⁻⁶		0,0084	
	785	0,0057	175	0,0005	413	1,0*10 ⁻⁵	614	0,0102	182
	800	0,0117		0,0013		4,0*10 ⁻⁵		0,0195	
	815	0,0131		0,0019		8,0*10 ⁻⁵		0,0223	
	830	0,0167		0,0043		3,0*10 ⁻⁴		0,0301	
B4	755	0,0159		0,0031		2,0*10 ⁻⁴		0,0275	
	770	0,0174		0,0033		2,0*10 ⁻⁴		0,0292	
	785	0,0213	90	0,0039	132	2,0*10 ⁻⁴	175	0,0332	72
	800	0,0220		0,0049		2,0*10 ⁻¹¹		0,0363	
	815	0,0316		0,0093		8,0*10 ⁻⁴		0,0505	
	830	0,0301		0,0069		4,0*10 ⁻⁴		0,0435	

m: modelo

m1: NSRD con reacción [min⁻¹]. m2: volumétrico modificado con t² [min⁻²]. m3: volumétrico modificado con t³ [min⁻³]. m4: NSRD con difusión [min⁻¹]. Ea: [KJ/mol].

En la Tabla N° 15 se observa que las energías de activación de los modelos 2, 3 y 4 no presentan una tendencia lógica al comparar con los resultados del TGA. Por ejemplo en el modelo 3 la muestra CS1,3K presenta una E_a de 1604 KJ/mol y CSM2,4K de 613 KJ/mol, es decir que la muestra por tratamiento térmico necesitó el doble de energía para llevar a cabo la reacción y al observar los tiempos de reacción (Tabla N° 14) tardaron lo mismo e incluso la mezcla mecánica alcanzó velocidades de reacción más bajas. De igual manera en el modelo 2, donde aumenta la E_a al pasar de 1,3 a 2,4 % de K por tratamiento térmico. En el modelo 4 esto se observa en la mezcla mecánica al comparar la E_a con CS1,3K. Por esto se tomarán como certeros los valores del modelo del núcleo decreciente sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente controlada por reacción.

El coque sintético presenta la energía de activación más alta, lo cual se esperaba. Con respecto a la energía de activación del coque según otras investigaciones (Aguilera, 2008) ésta se encuentra alrededor de 160-250 KJ/mol, esto no coincide con los intervalos mostrados en la Tabla N° 15 se atribuye a que se aplicaron los modelos cinéticos diferentes.

Como las muestras CS1,3K y CS2,4K se trabajaron a igualdad de condiciones isotérmicas es posible comparar los valores de las pseudoconstantes cinéticas y las energías de activación. Al aplicar los modelos cinéticos se observa que se disminuye la E_a y las k aumentan conforme se agrega más cantidad de metal. El valor de la constante cinética depende de la reacción como tal, temperatura y presencia de un catalizador, mientras mayor sea el valor de ésta, más rápido tendrá lugar la reacción (Gomez, s.f.). Por lo que al incorporar mayor cantidad de potasio en los coques de tratamiento térmico aumentó la velocidad de reacción.

En los coques aditivados por tratamiento térmico con níquel, igualmente que con el potasio, cuando aumentó la cantidad de metal disminuyeron las energías de activación y aumentaron las pseudo constantes cinéticas.

El coque aditivado con potasio vía mezcla mecánica con 2,4 % necesitó mayor energía de activación que la muestra vía tratamiento térmico con 1,3 % del

metal. Lo que indica que la forma de incorporación por tratamiento térmico mejoró la catálisis de la gasificación en comparación a la mezcla mecánica.

Para la muestra CSM2,4Ni a las condiciones extremas (840-900 °C), no se observó producción de gas de síntesis, por lo que la muestra no gasificó. Aparte se comparó con el coque sintético y se observó que además no hubo catálisis, por lo que no se realizaron experimentos para calcular los factores cinéticos (ver figura N° 26).

El coque intercambiado con potasio presentó las energías de activación más bajas con las pseudo-constantes cinéticas más altas en todos los modelos. A pesar que la forma en que se aditivó la muestra fue por intercambio iónico, se puede atribuir esta menor E_a a la manera de incorporar el metal o debido a que fue la muestra con la mayor parte de potasio, por lo que ese resultado puede estar afectado por la vía de síntesis o la cantidad del metal.

Al comparar los resultados se observa que el mejor aditivo es el potasio debido a que adelanta la reacción 170 °C mientras que con el níquel sólo 85 °C con respecto a la temperatura de gasificación más baja para CS (925 °C), además que con Ni sólo existió catálisis cuando se incorporó por tratamiento térmico. Por otra parte las energías de activación disminuyen en mayor grado para el aditivo de potasio que el níquel, al compararlos con CS. Las muestras con potasio, gasifican a temperaturas más bajas, en menos tiempo que las de níquel y por lo tanto a menores energías de activación (ver tabla N° 9).

Las muestras con la menores energías de activación fueron CS2,4K y B4. En caso de suponer que la disminución de la energía de activación en el coque intercambiado estuviera influenciada por la manera de aditivar, es importante destacar que se necesitó un tratamiento previo extenso (funcionalización) en cuanto al tiempo, al compararse con las muestras de tratamiento térmico. Como no existe una gran diferencia en la energía de activación con las muestras CS2,4K y B4 y tomando en cuenta la optimización del tiempo de síntesis, se concluye que la mejor forma de aditivar es por tratamiento térmico.

En la Tabla N° 16 están reflejados los factores preexponenciales obtenidos por cada modelo cinético en las reacciones de gasificación de las muestras.

Tabla N° 16 Factor preexponencial para todas las muestras, calculados en cada modelo cinético.

Muestra	A_{om1}	A_{om2}	A_{om3}	A_{om4}
CS	3,78	4,53	4,81	3,77
CS1,3K	2,61	3,47	5,13	3,07
CS2,4K	2,37	3,59	4,14	2,55
CS1,3Ni	3,07	3,86	4,01	3,09
CS2,4Ni	2,78	3,02	2,70	2,20
CSM2,4K	2,71	3,68	4,07	2,79
B4	1,85	2,26	3,42	1,58

m1: NSRD con reacción. m2: volumétrico modificado con t^2 . m3: volumétrico modificado con t^3

m4: NSRD con difusión.

En la Tabla N° 16 se observan los factores preexponenciales o también llamados de frecuencia. Las muestras son comparables en las cantidades de metal, debido a que por cada forma de aditivar cuando se aumentó la cantidad de potasio o níquel de 1,3 a 2,4 % el factor de frecuencia disminuyó. Es difícil evaluar el efecto de la temperatura sobre el factor preexponencial, la teoría del estado de transición sugiere que A_0 es proporcional a la temperatura, la teoría de las colisiones indica una dependencia con respecto a $T^{1/2}$ y la ecuación de Arrhenius implica que A_0 no es afectada por las temperaturas (Smith, 1991). Según los resultados de la Tabla anterior el factor de frecuencia no depende las temperaturas, por ejemplo al comparar los valores de A_0 para cualquier modelo cinético en las muestra CS2,4K y B4, las cuales fueron sometidas a las mismas condiciones de temperatura, se distingue que bajan los valores.

Los menores valores del factor preexponencial se obtuvieron para la muestra B4, por lo que A_0 puede depender de las velocidades iniciales de reacción, en donde la muestra intercambiada presenta los mayores valores (ver figura 22). Smith (1991) plantea que es imposible medir velocidades de reacción con suficiente sensibilidad para evaluar las diferencias en estos valores.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones establecidas a partir de los resultados obtenidos.

V.1 CONCLUSIONES

- El potasio se incorporó a las muestras de las tres maneras planteadas (tratamiento térmico, mezcla mecánica e intercambio iónico), lo cual no ocurrió con el níquel que sólo se aditivó por tratamiento térmico y mezcla mecánica.
- Con respecto a las caracterizaciones, los resultados de ICP-MS confirmaron que las cantidades de metal aditivado se encontraron dentro del rango en estudio. Con la microscopía electrónica de barrido se revela que la muestra con la dispersión más uniforme del metal fue la de intercambio iónico. Según los resultados de XPS los metales (K o Ni) para tratamiento térmico están superficialmente y en la matriz carbonosa. Los tratamientos para aditivar metal al coque sintético no afectan el área superficial.
- En las reacciones de gasificación la temperatura tiene un efecto en las velocidades de reacción. La pérdida de masa por mezcla mecánica fue la más lenta en comparación a las otras formas de aditivar.
- Al incorporar el metal (K o Ni) por tratamiento térmico, existe un adelanto de la temperatura en la gasificación con respecto al coque sin aditivo y conjuntamente al aumentar la cantidad de metal se incrementa la velocidad y disminuyen los tiempos de reacción.
- Las muestras aditivadas con níquel gasifican a temperaturas más altas y necesitan una manera de aditivar específica (tratamiento térmico) para catalizar la reacción de gasificación. Por lo que el potasio constituye un mejor aditivo.

- Las constantes de velocidad (kA) de las muestras se ajustaron mejor al modelo NSRD en la etapa controlante de reacción o difusión además que las energías de activación para este modelo presentan una tendencia lógica entre las muestras al comparar las velocidades y los tiempos de reacción, por lo que se tomaron como certeros los valores proporcionados por éste.
- La mayor energía consumida para llevar a cabo la reacción se obtuvo con la muestra de coque sintético y la menor para el coque intercambiado con potasio, esto último es atribuible a la vía de síntesis o la cantidad del metal.
- Es importante destacar que la muestra intercambiada necesitó un tratamiento previo extenso (funcionalización), al compararse con las muestras de tratamiento térmico. Como no existe una gran diferencia en la energía de activación con las muestras CS2,4K y B4 y tomando en cuenta la optimización del tiempo de síntesis, se concluye que la mejor forma de aditivar es por tratamiento térmico.

V.2 RECOMENDACIONES

- Calibrar el cuadrupolo de masas (QMS) empleando cantidades conocidas de gases, para cuantificar los productos obtenidos en todas las reacciones estudiadas de los coques.
- Implementar modelos cinéticos que tomen en cuenta los cambios estructurales del carbón a los datos experimentales obtenidos en este estudio, por ejemplo Ramdon Pore Model.
- Comparar la dependencia de la reactividad en la gasificación entre una muestra con 3 % de potasio por tratamiento térmico y la muestra intercambiada B4,.

BIBLIOGRAFÍA

- Castellano, Z. (2013). *Estudio del carácter hidrofílico de flexicoque desmetalizado y coque de petróleo modificado superficialmente*. Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada Bolivariana, Valencia, Venezuela.
- Coetzee, S., Neomagus, H., Bunt, J. y Everson, R. (2013). *Improved reactivity of large coal particles by K_2CO_3 addition during steam gasification*. Fuel Processing Technology, 114, 75–80.
- Cujia, G., Bula, A. (2010). *Potencial obtención de gas de síntesis para la producción de metanol a partir de la gasificación de residuos de palma africa*. Interciencia 35 (2), 106-112.
- Da Silva, J., Ferreira, A., Neira, A., Matas, G. y Brandt, M. (2008). *Alternativas de generación termoeléctrica utilizando el coque de petróleo como fuente de energía*. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., 23, 4, 81–92.
- Fernández, A. (2006). *Gasificación subterránea: Energía del carbón sin extraerlo*. Consultado el 4 de marzo de 2015. Extraído de: http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/energia_y_ciencia/2006/10/30/156799.php
- Fernández, P. (s.f.). 17-Gasificación de Carbón. *Centrales Térmicas*. Consultado el 4 de marzo de 2015. Extraído de: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401548/CONTENIDO_EN_LINEA/leccin_25_gasificacin.html
- Gil, M., Ruiz, W. y Mondragón, F. (2007). *Cambios estructurales durante la pirólisis y la gasificación del carbón de Venecia con CO_2 a alta presión*. Revista Energética, 38, 33-38.
- Gomez, C. (s.f.). *Cinética de reacción y reactores químicos*. Apuntes de procesos químicos para ingeniería de sistemas. Consultado el 7 de marzo. Extraído de: <file:///C:/Users/user1/Documents/IPQ%20Cinetica%20quimica.pdf>

- González, J., Longoria, R. y Urquiza, G. (2008). *Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de Ciudad Madero y Cadereyta*. INGENIERÍA Investigación y Tecnología IX, 2, 99-111.
- González, V. y Bravo, Emilio. (2012). *Gasificación del Coque de Petróleo Calcinado Para la Producción de Gases Reductores (H₂ y CO) Usados en la Reducción de Pellas de Mineral de Hierro*. En Jornadas de Investigación UNEXPO (2012: Puerto Ordaz). Consultado el 12 de julio de 2014. Extraído de: <http://www.poz.unexpo.edu.ve/postgrado/uct/descargas/XJornada/Metalurgia/IM08.%20GASIFICACION%20DEL%20COQUE%20DE%20PETROLEO.pdf>
- Haynes, W, Gasior, S. y Fornet, A. (1974). Catalysis of Coal Gasification at Elevated Pressure. En R. Gould (Ed.). *Advances in Chemistry Series 131* (p. 179-202). Pittsburgh, Estados Unidos: American Chemical Society.
- Imanol. (2013). *Refino del petróleo (VI): Coking*. Portal de ingeniería química.net. Consultado el 4 de marzo de 2015. Extraído de: <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/317-refino-del-petroleo-v-coking>
- Instituto de Catálisis y Petroquímica. (2014). *Isotermas de adsorción. Cálculo del área BET*. Consultado el 4 de marzo de 2015. Extraído de: http://www.icp.csic.es/archivos/uapoyo/Castellano/Descripcion_tecnicas/Descripcion%20Isotermas%20y%20BET.pdf
- Jarabo, F., (1998). *Gasificación*. Consultado el 12 de julio de 2014. Extraído de la página web del profesor Francisco Jarabo: http://fjarabo.webs.ull.es/Biomasa/Bio04/Bio04_32.htm.
- Keat, P. y Young, P. (2004). *Economía de empresa*. 4ta Edición. México: Pearson Prentice Hall.
- Kopyscinski, J., Rahman, M., Gupta, R., Mims, C. y Hill, J. (2014). *K₂CO₃ catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere*. Fuel, 117, 1181–1189.

- Kopyscinski, J., Lam, J., Mims, C. y Hill, J. (2014). *K₂CO₃ catalyzed steam gasification of ash-free coal. Studying the effect of temperature on carbon conversion and gas production rate using a drop-down reactor*. Fuel, 128, 210–219.
- Levenspiel, O. (2005). *Ingeniería de las reacciones químicas*. España: Editorial Reverté.
- Lobo, L. (2013). Catalytic Carbon Gasification: Review of Observed Kinetics and Proposed Mechanisms or Models – Highlighting Carbon Bulk Diffusion. En A. Bell y K. Klier (Ed.). *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. (pp 210-254). Caparica, Portugal: Taylor & Francis.
- Malekshahian, M. y Hill, J. (2011). *Effect of Pyrolysis and CO₂ Gasification Pressure on the Surface Area and Pore Size Distribution of Petroleum Coke*. Energy Fuels, 25, 5250–5256.
- Marano, J. (2003). *Refinery Technology Profiles. Gasification And Supporting Technologies*. National Energy Technology Laboratory, Estados Unidos.
- Molina, A. y Mondragón, F. (1998). *Reactivity of coal gasification with steam and CO₂*. Fuel, 77, 15, 1831–1839.
- Ocanto, O., Valera M., Urdaneta, C., López, C., De Jesús, J., D'elia, L. (INT-14810,2014). *Preparación de coques sintéticos a partir de residuo de vacío aditivado con naftenatos de níquel. Evaluación en la reacción de gasificación*. INTEVEP PDVSA. Los Teques, Venezuela.
- Puig, L. (2005). *El coque de petróleo, ¿una alternativa de bajo costo?* Energía a debate. agosto-septiembre. Consultado el 4 de marzo de 2015. Extraído de: http://www.energiaadebate.com/Articulos/agost-sep-2005/luis_puig_lara.htm
- Salazar, J. (2012). *Coque de Petróleo y sus distintas opciones*. En III Congreso Venezolano de Redes y Energía Eléctrica (07-09 marzo: 2012: Caracas). Consultado el 4 de marzo de 2014. Extraído de: http://www.cnv-cigre.org.ve/congreso_2012/conferencias/conf_4.html

- Santos, A. y Silva R. (2008). *Análisis del Consumo de Coque de Petróleo en Algunos Sectores Industriales, Consumption Analysis of Petroleum Coke in Some Industrial Segments*. Revista de la Universidad Santa Cecilia Información Tecnológica, 19, 2, 93-101.
- Silva, A. (2013). *Estudio de la reactividad de coques de petróleo venezolanos en atmósfera saturada con vapor de agua*. Universidad de Carabobo, Bárbula, Venezuela.
- Smith, J. (1991). *Ingeniería de la cinética química*. 6ta Edición. México: CECSA.
- Speight, J., Luque, R. (2015). *Gasification for Synthetic Fuel Production Fundamentals, Processes and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Srivastava, R., Srivastava, S. y Rao, S. (1988). *Low temperature nickel catalysed gasification of indian coals*. Fuel, 67, 1205-1207.
- Srivastava, R., Sinha, J., Srivastava, S. y Tripathi, S. (2003). *Nickel catalysed steam gasification of chars obtained from coal-alkali reaction at 600°C*. Fuel, 82, 93-96.
- Suzuki, T., Mishima, M., Kitaguchi, J., Itoh, M. y Watanabe Y. (1984). *The catalytic steam gasification of one australian and three japanese coals using potassium and sodium carbonates*. Fuel Processing Technology, 8, 205-212.
- Takarada, T., Tamai, Y. y Tomita, A (1986). *Effectiveness of K₂CO₃ and Ni as catalysts in steam gasification*. Fuel, 65, 679-683.
- Urdaneta, C., Valera, M., Ocanto, O., De Jesús, J., González, I., D'elia, L. (INT - INT-14455,2013) *Efectos cinéticos del Ni en la conversión de coques aditivados y coques sintéticos*. INTEVEP PDVSA. Los Teques, Venezuela.
- Valera, M., Silva, A., Urdaneta, C., De Jesús, J., D'Elia, L. (2012). *Evaluación de actividad de coques de petróleo venezolanos empleando gasificación con vapor de agua* (INT-14034,2012). INTEVEP-PDVSA. Los Teques, Venezuela.

Wagner, C., Riggs, W., Davis, L., Moulder, J. y Muilenberg, G. (1978). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed. Perkin Elmer Corporation.

Wu, Y., Wang, J., Wu, S., Huang, S. y Gao, J. (2011). *Potassium catalyzed steam gasification of petroleum coke for H₂ production: Reactivity, selectivity and gas release*. *Fuel Processing Technology*, 92, 523–530.

ANEXO 1: Termogramas.

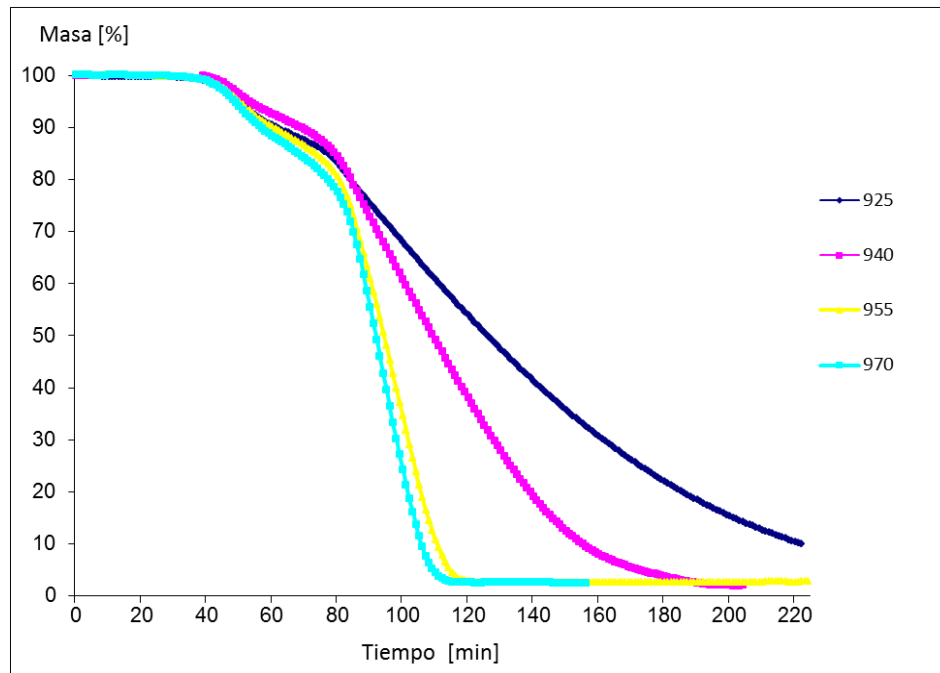


Figura N° 1 Termograma de CS a las diferentes condiciones isotérmicas.

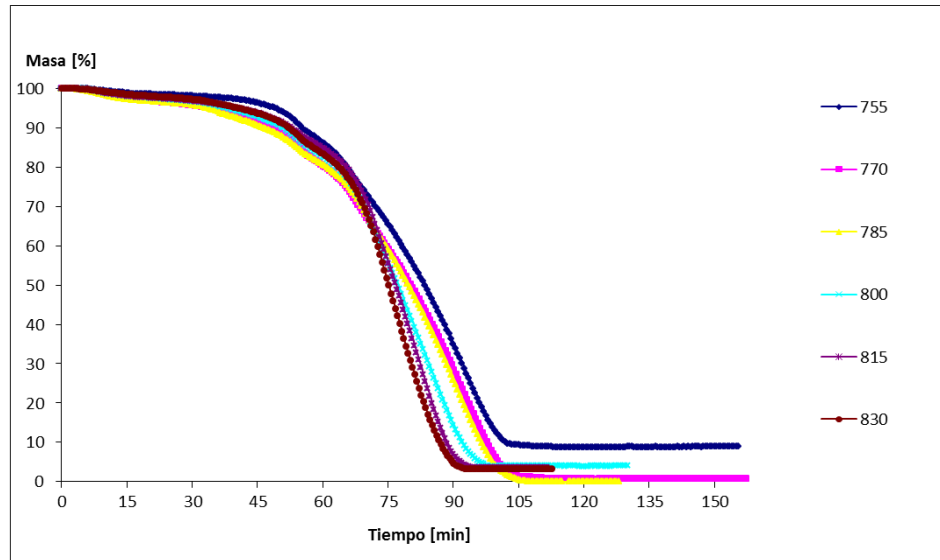


Figura N° 2 Termograma de la muestra CS_{2,4}K a las diferentes condiciones isotérmicas.

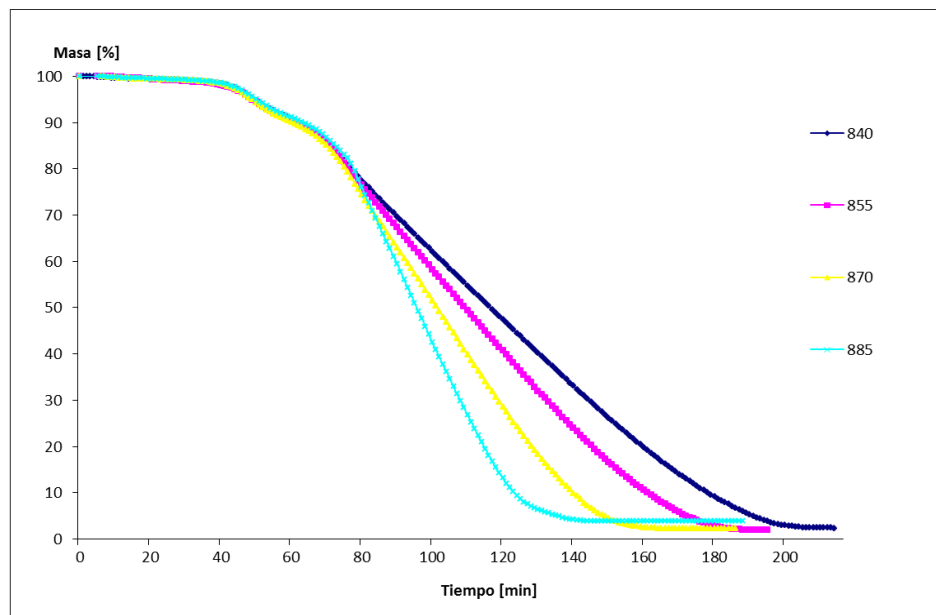


Figura N° 3 Termograma de la muestra CS1,3Ni a las diferentes condiciones isotérmicas.

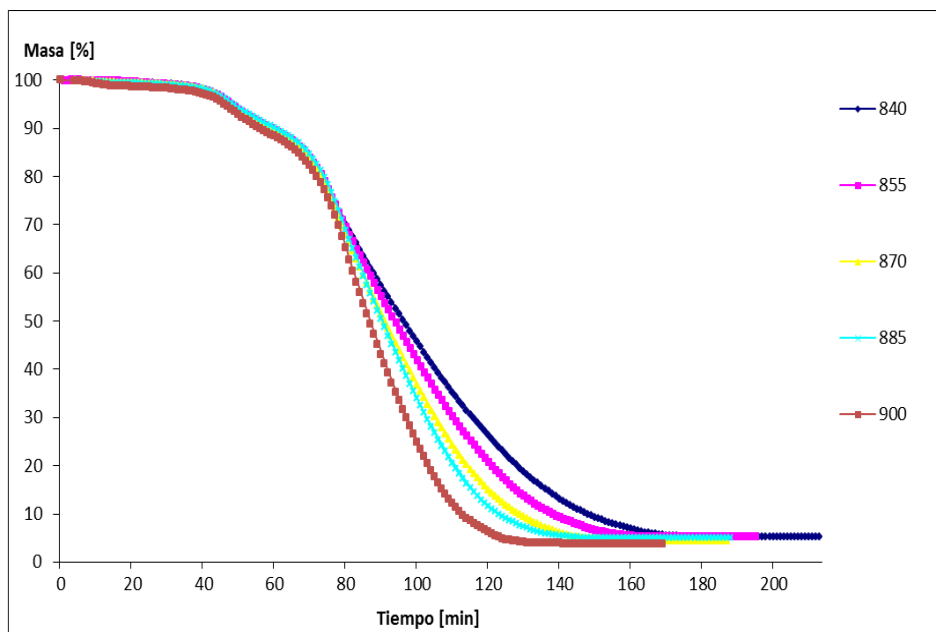


Figura N° 4 Termograma de la muestra CS2,4Ni a las diferentes condiciones isotérmicas.

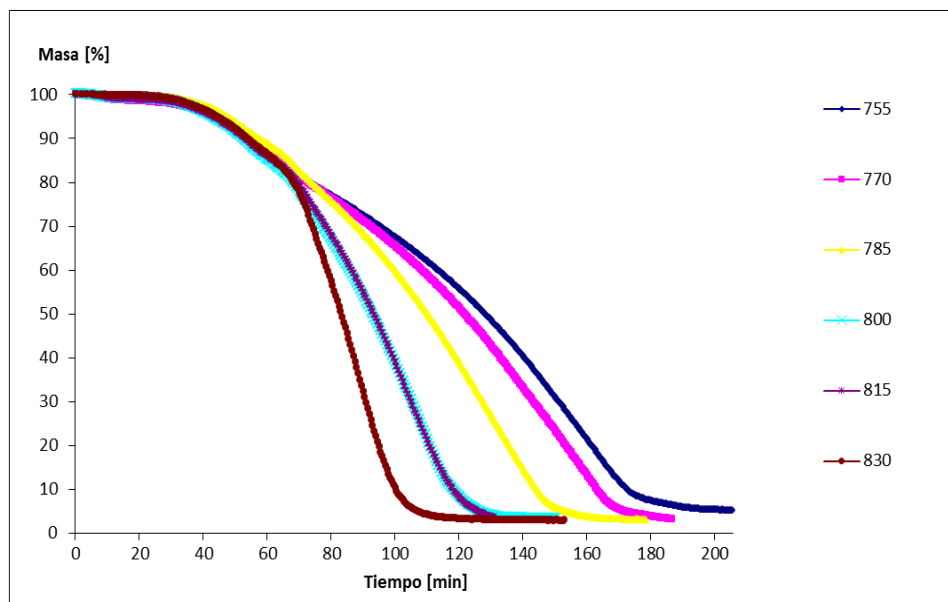


Figura N° 5 Termograma de la muestra CSM2,4K a las diferentes condiciones isotérmicas.

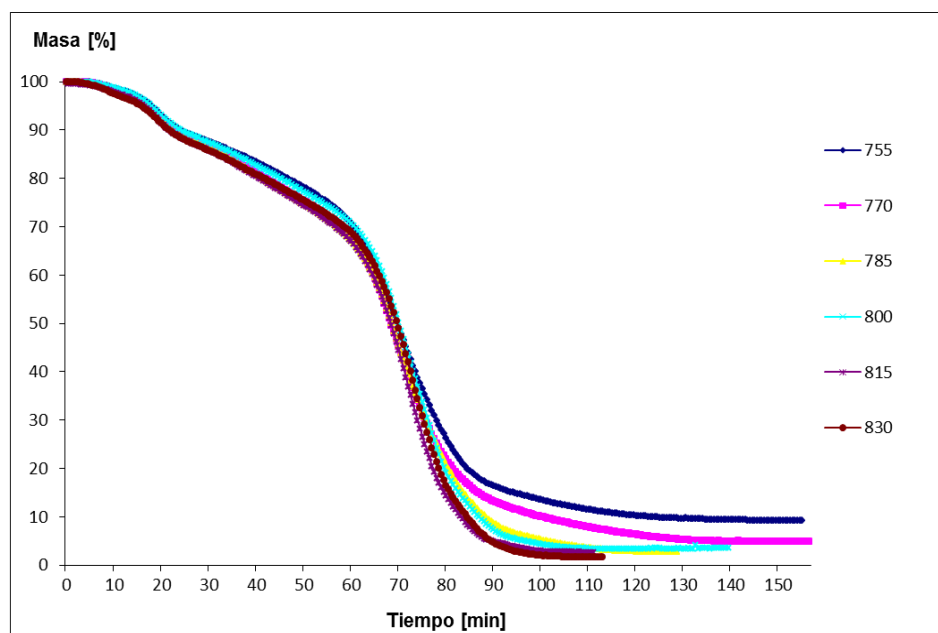


Figura N° 6 Termograma de la muestra B4 a las diferentes condiciones isotérmicas

ANEXO 2: Señal de los gases.

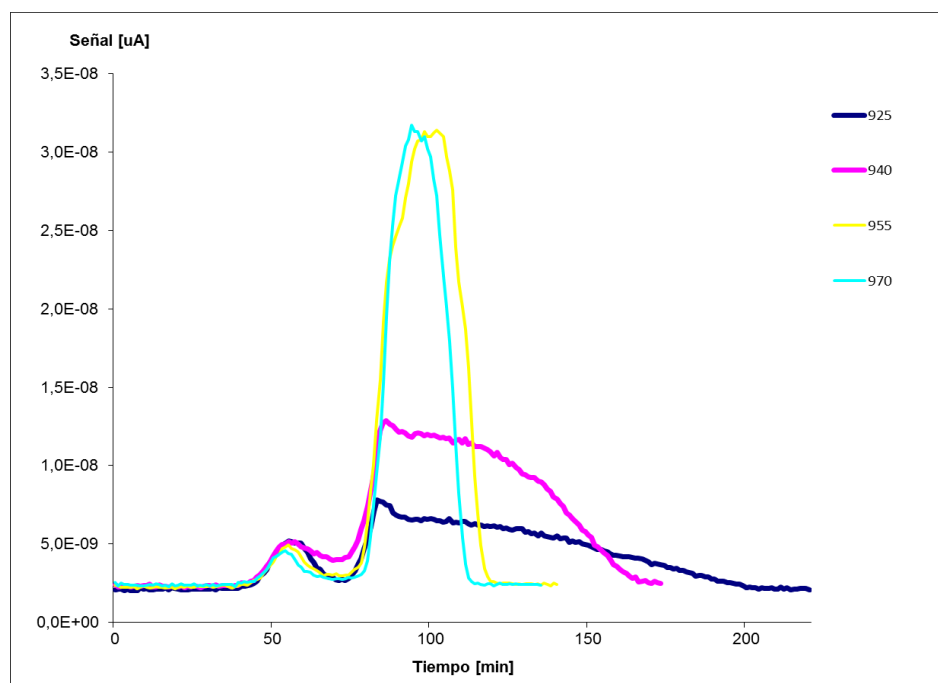


Figura N° 7 Señal de H₂ para la muestra CS en las isotermas.

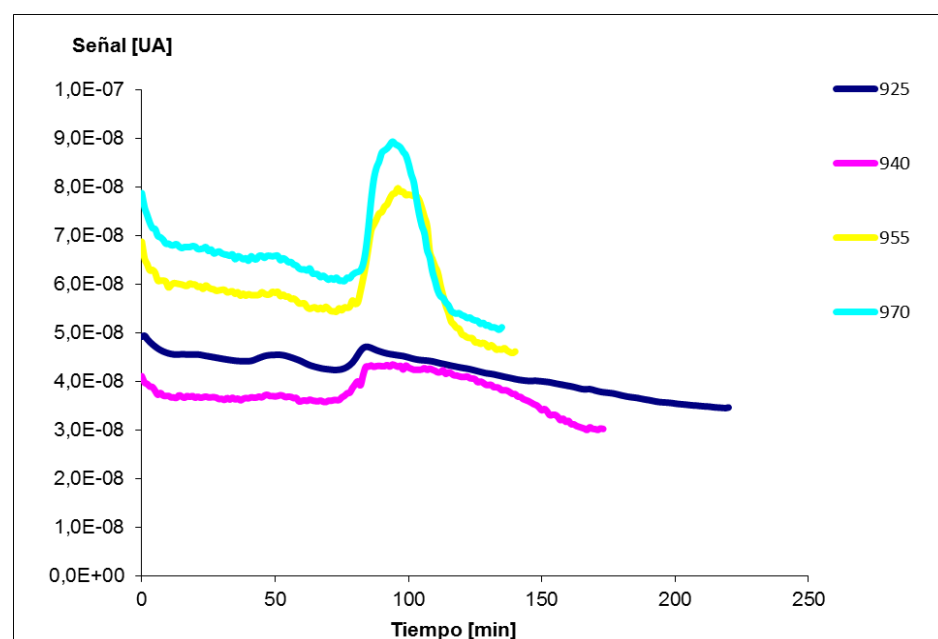


Figura N° 8 Señal de CO para la muestra CS en las isotermas.

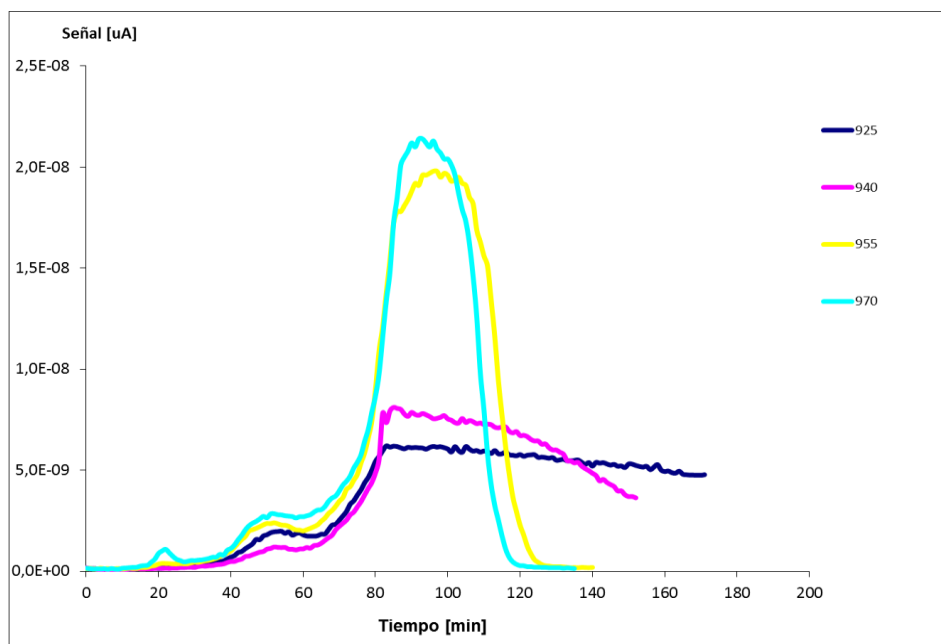


Figura N° 9 Señal de CO₂ para la muestra CS en las isotermas.

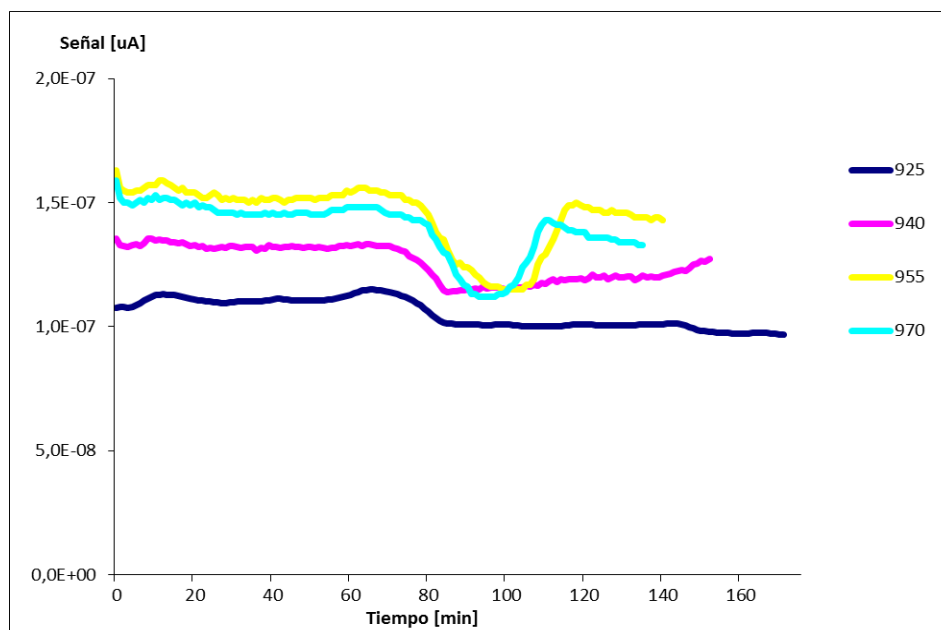


Figura N° 10 Señal de H₂O para la muestra CS en las isotermas

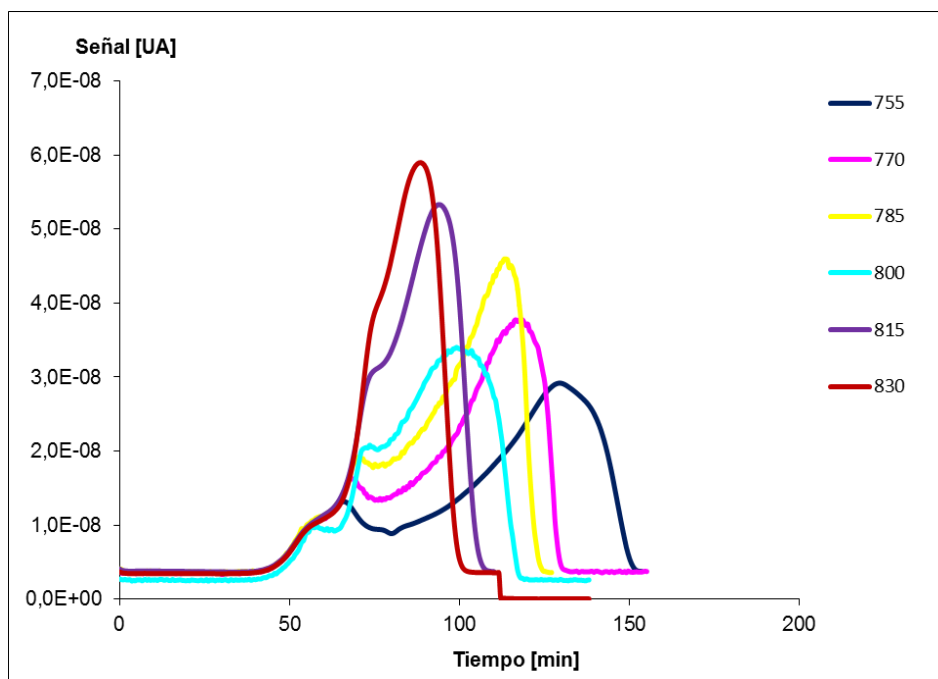


Figura N° 11 Señal de H₂ para la muestra CS1,3K en las isotermas.

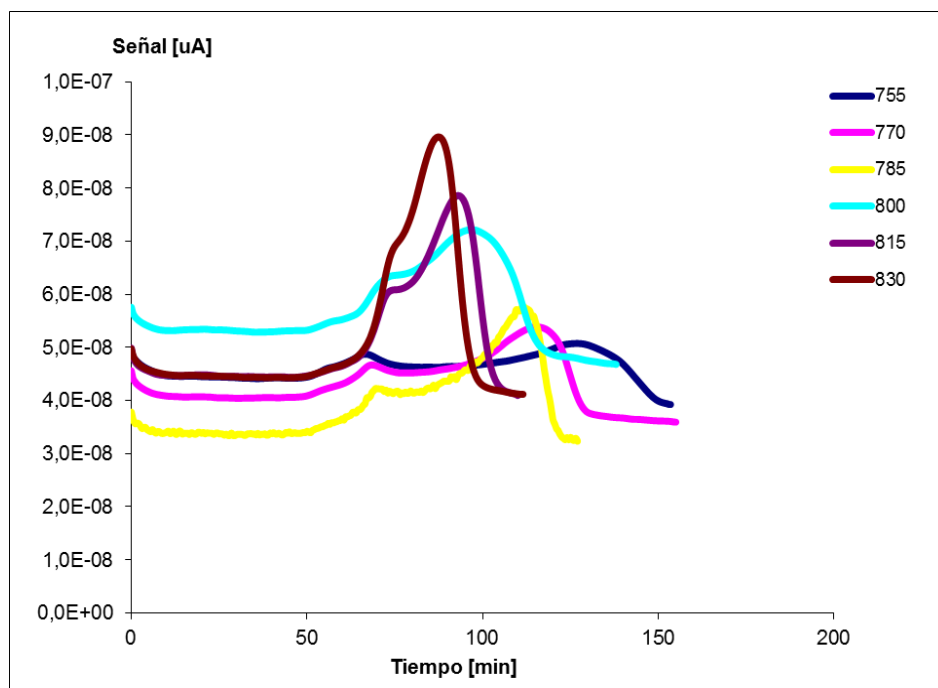


Figura N° 12 Señal de CO para la muestra CS1,3K en las isotermas.

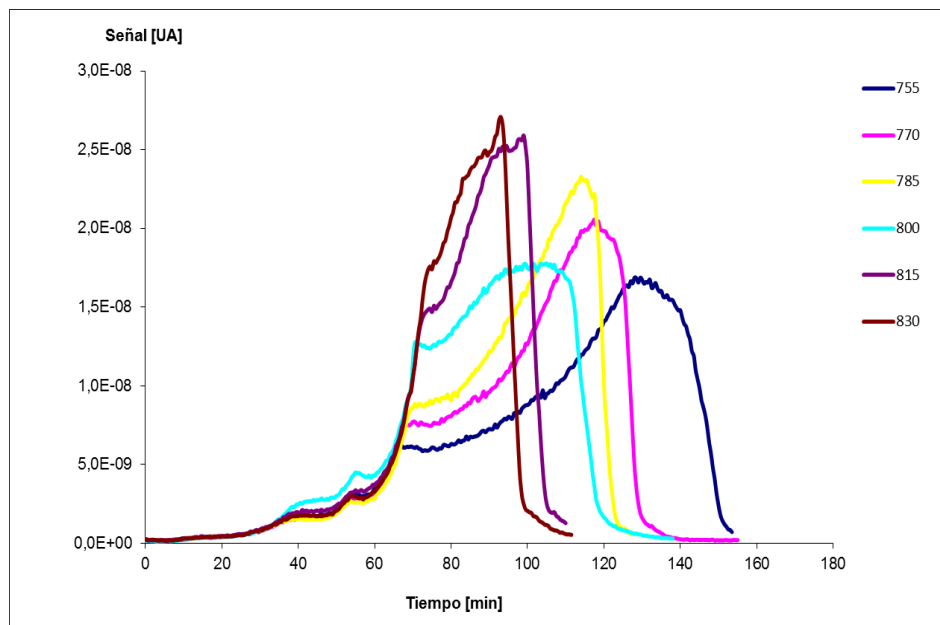


Figura N° 13 Señal de CO₂ para la muestra CS1,3K en las isotermas.

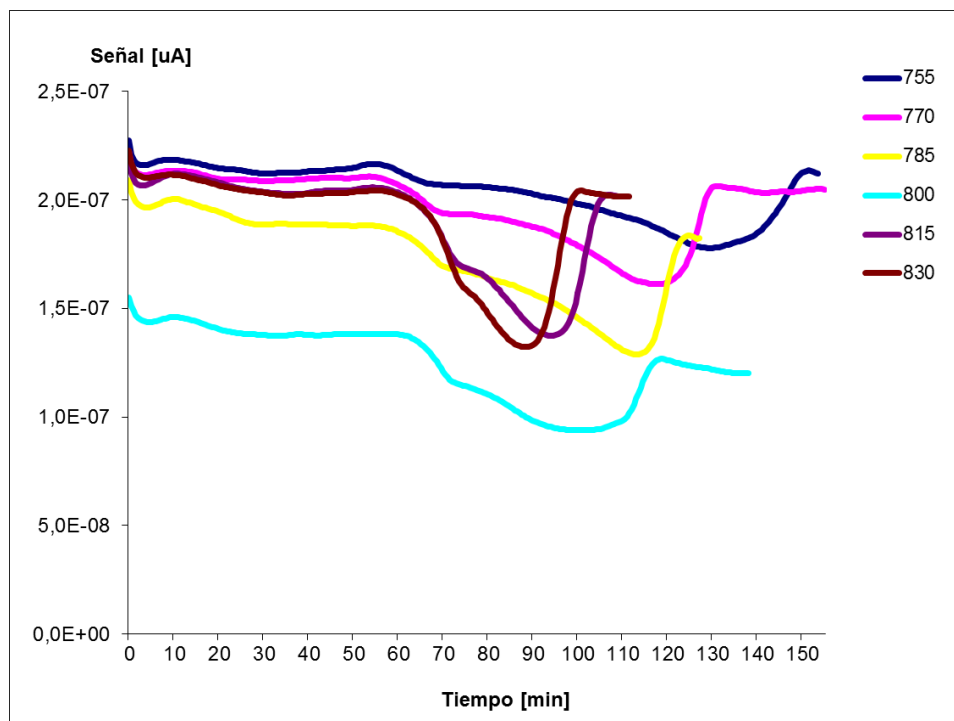


Figura N° 14 Señal de H₂O para la muestra CS1,3K en las isotermas.

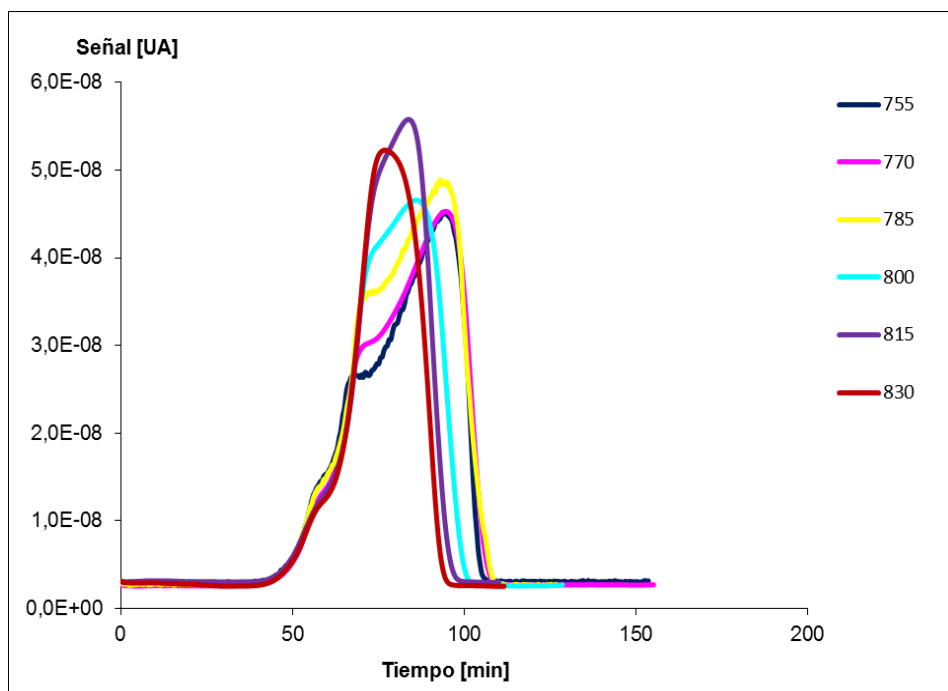


Figura N° 15 Señal de H_2 para la muestra CS2,4K en las isotermas.

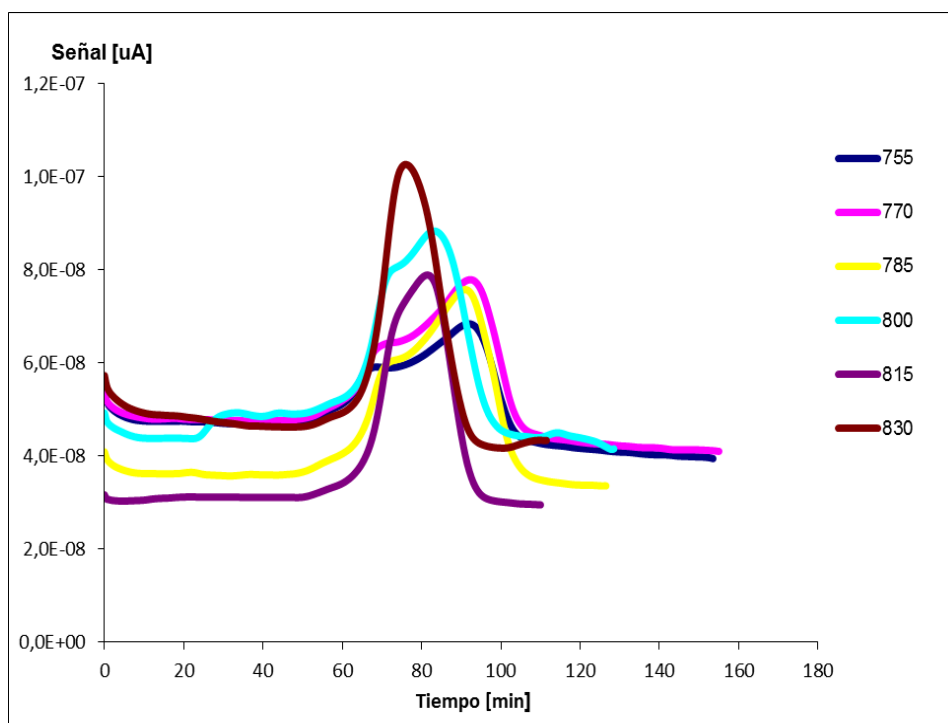


Figura N° 16 Señal de CO para la muestra CS2,4K en las isotermas.

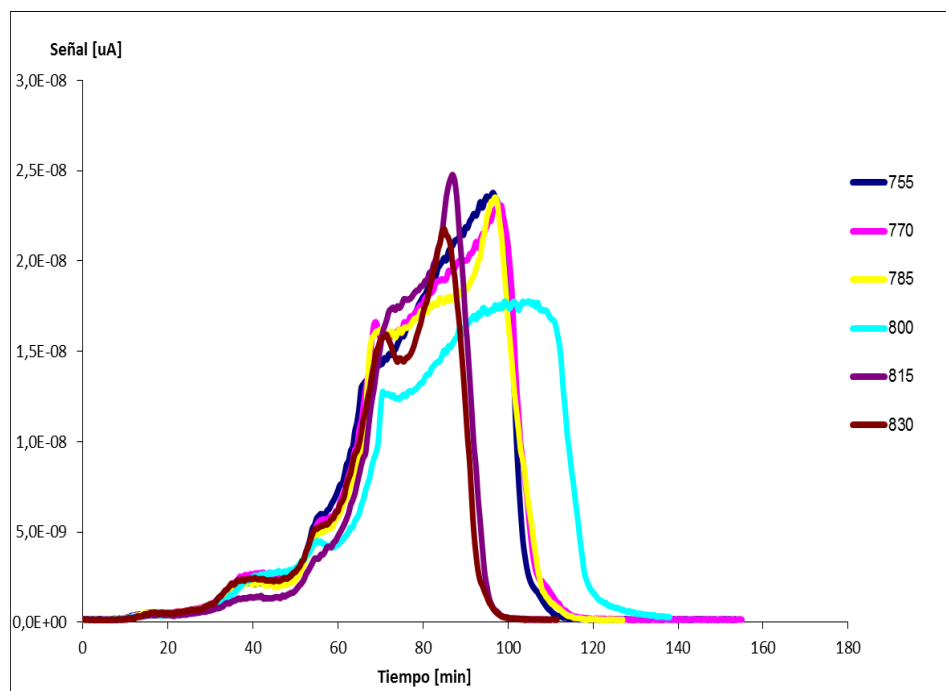


Figura N° 17 Señal de CO₂ para la muestra CS2,4K en las isotermas.

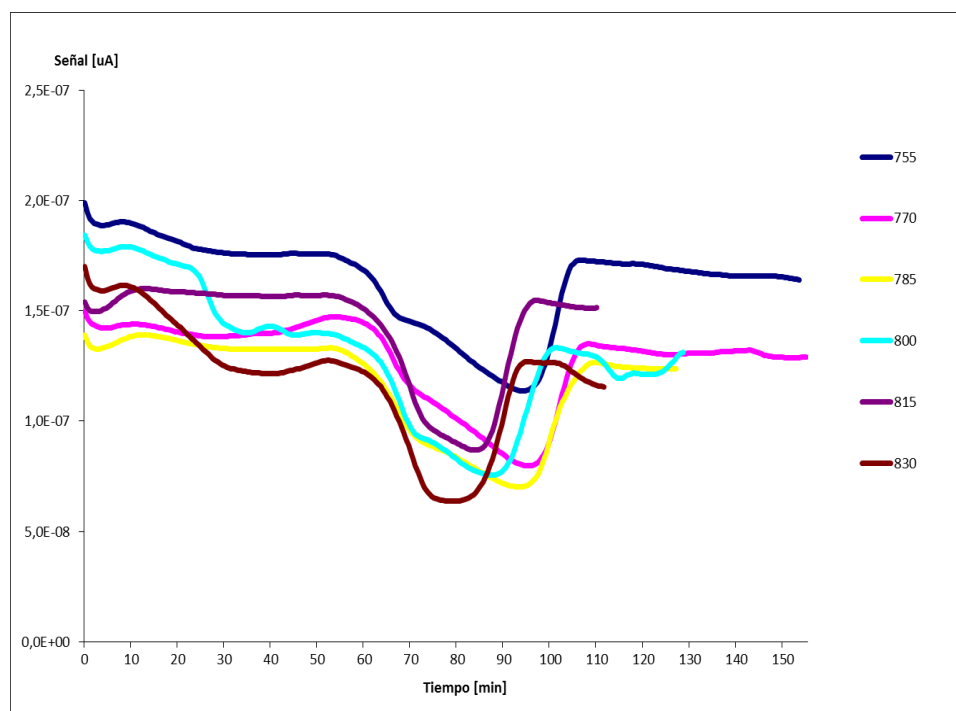


Figura N° 18 Señal de H₂O para la muestra CS2,4K en las isotermas.

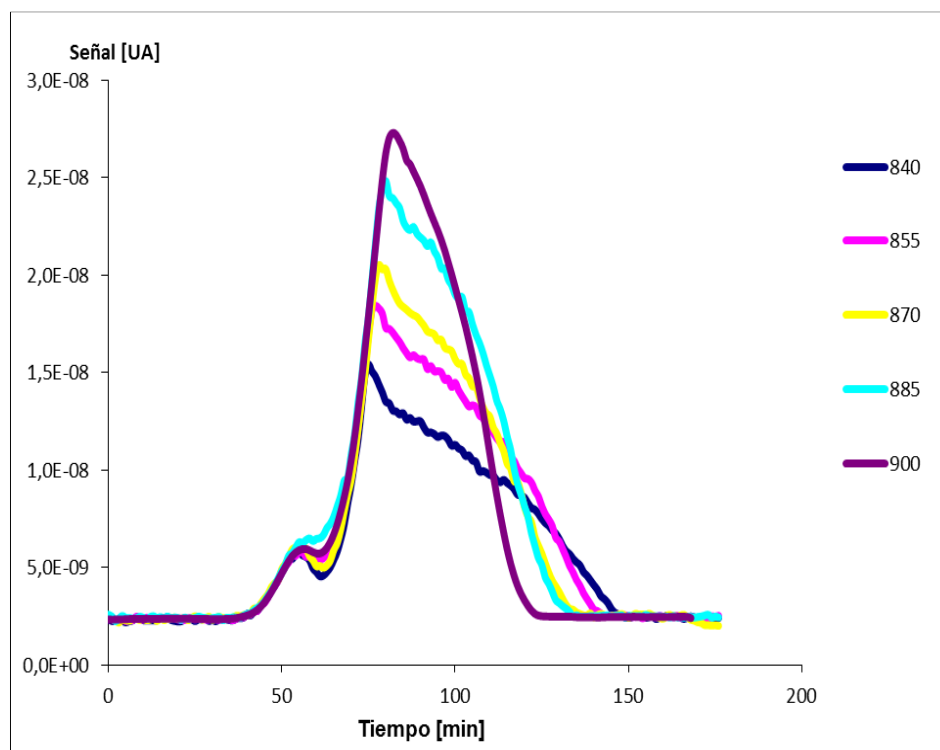


Figura N° 19 Señal de H₂ para la muestra CS1,3Ni en las isotermas.

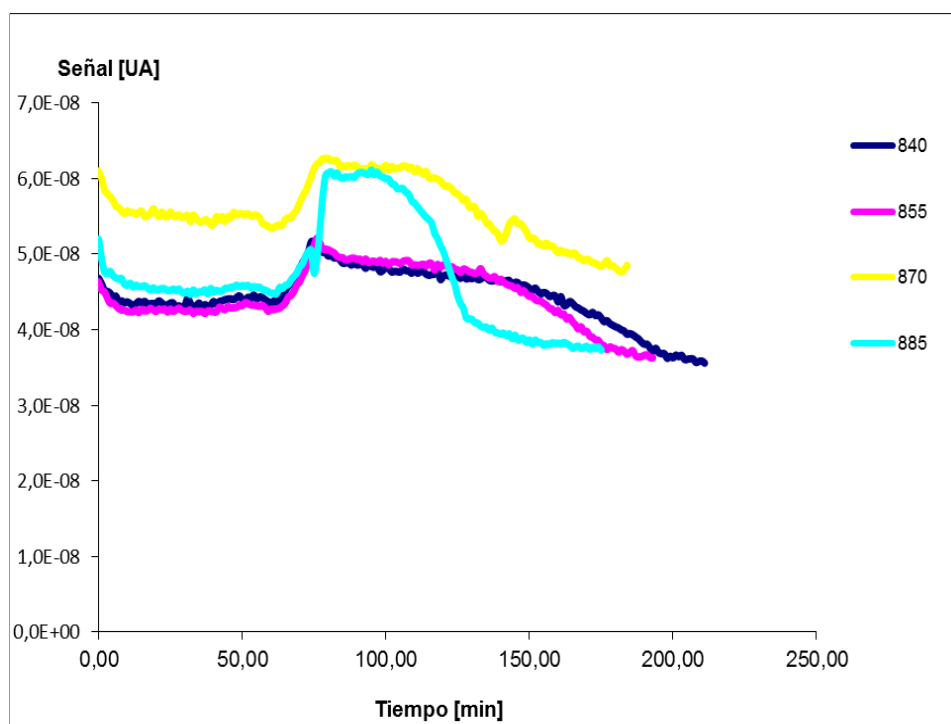


Figura N° 20 Señal de CO para la muestra CS1,3Ni en las isotermas.

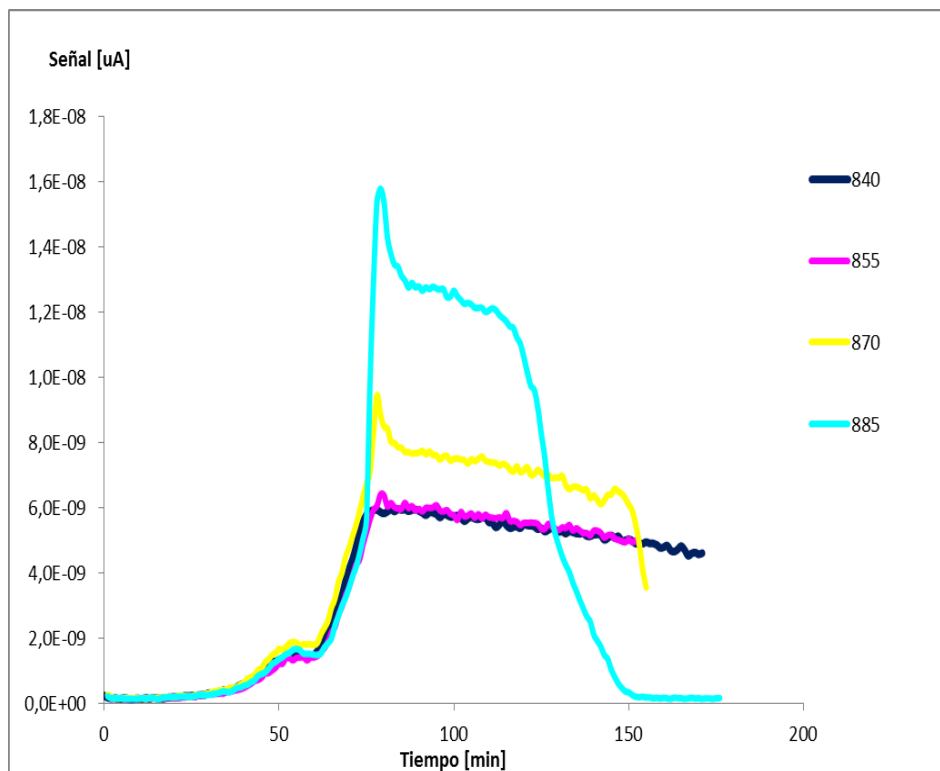


Figura N° 21 Señal de CO₂ para la muestra CS1,3Ni en las isotermas.

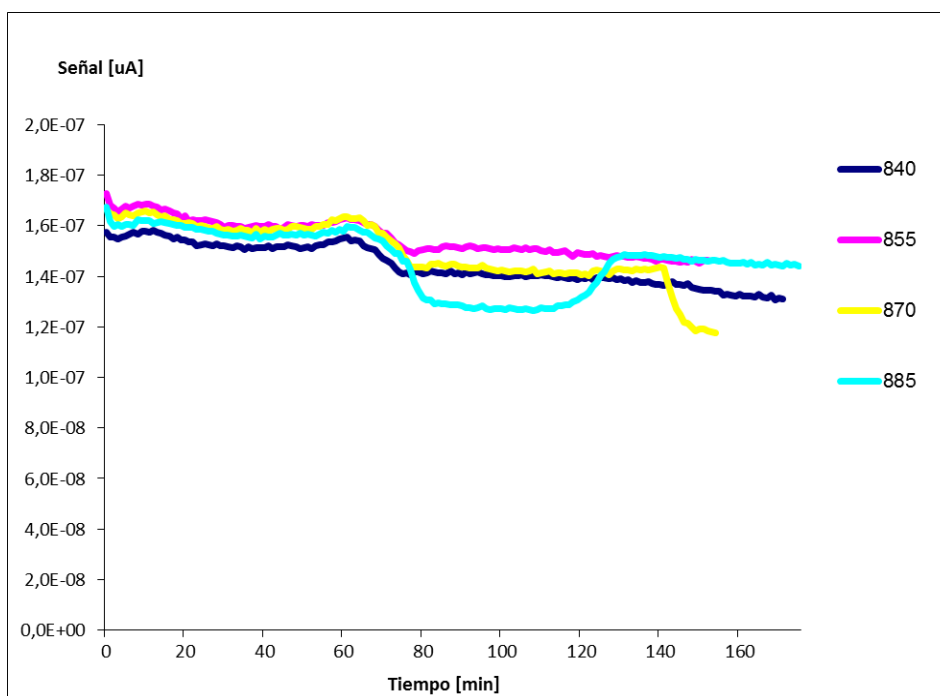


Figura N° 22 Señal de H₂O para la muestra CS1,3Ni en las isotermas.

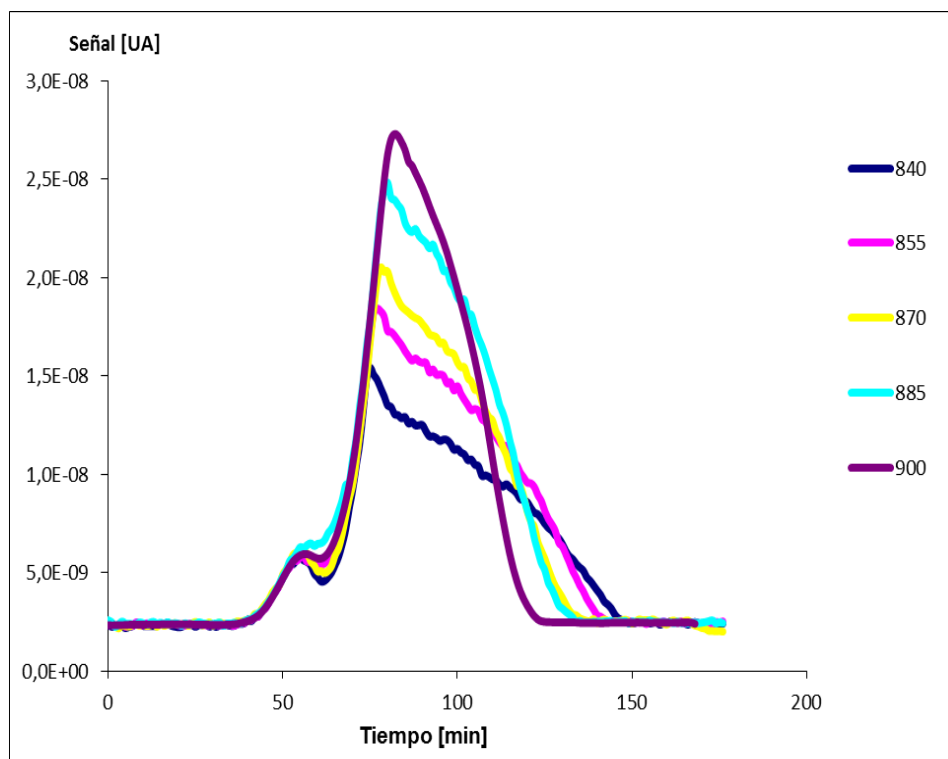


Figura N° 23 Señal de H₂ para la muestra CS₂,4Ni en las isotermas.

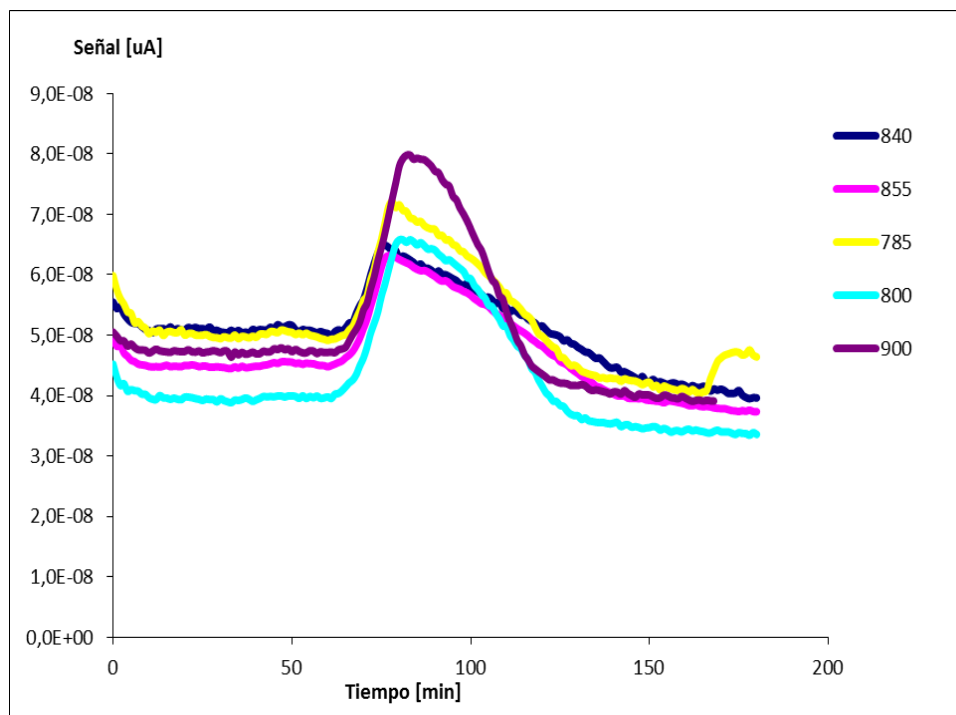


Figura N° 24 Señal de CO para la muestra CS₂,4Ni en las isotermas.

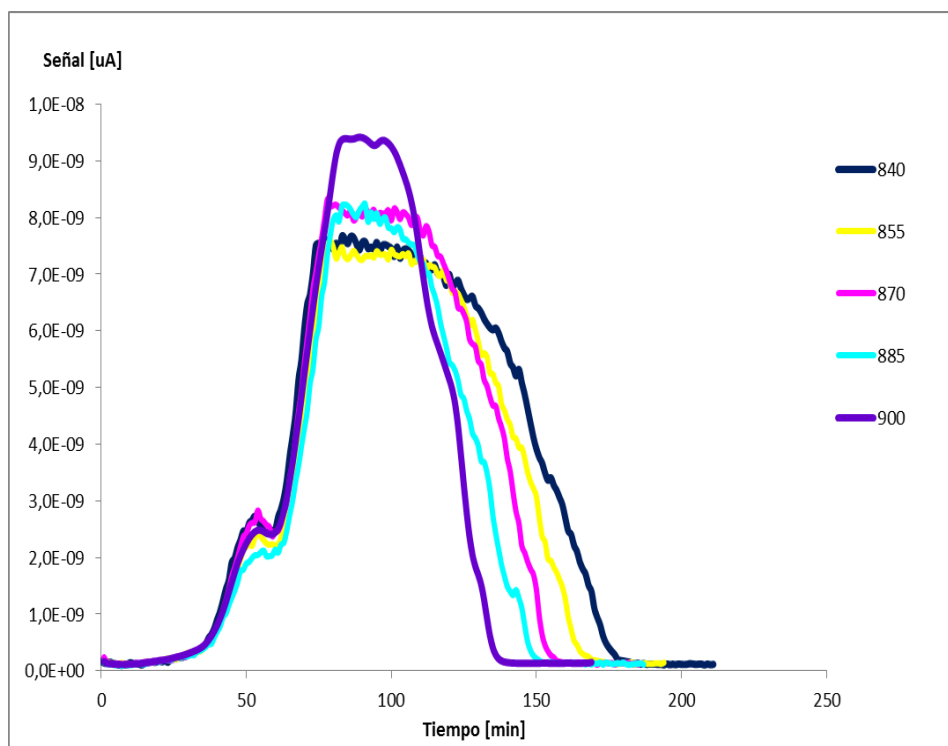


Figura N° 25 Señal de CO₂ para la muestra CS2,4Ni en las isotermas.

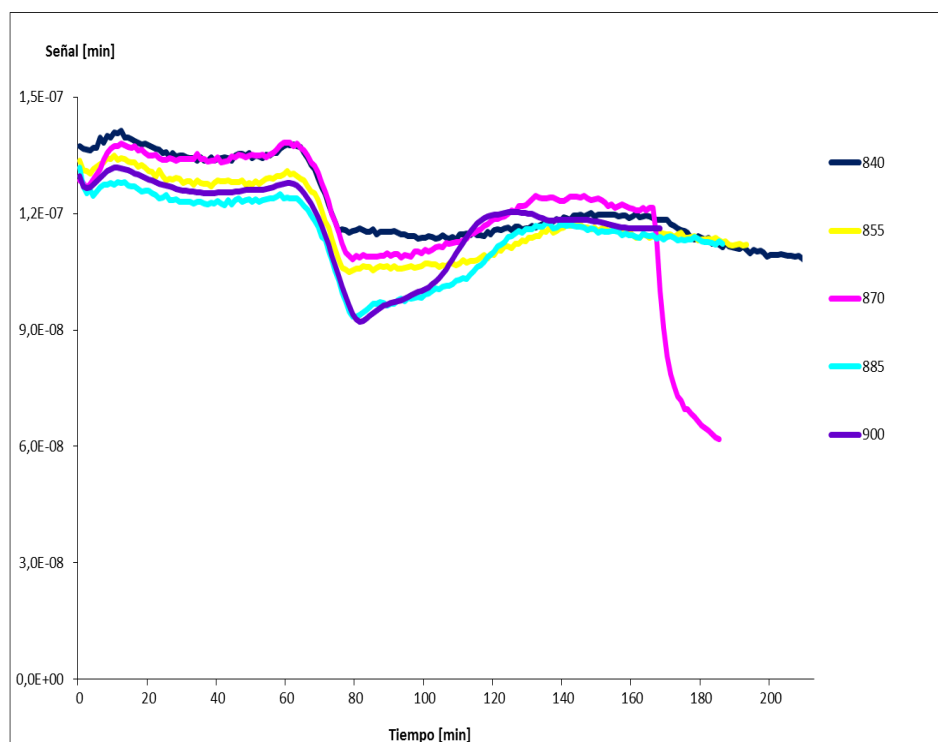


Figura N° 26 Señal de H₂O para la muestra CS2,4Ni en las isotermas.

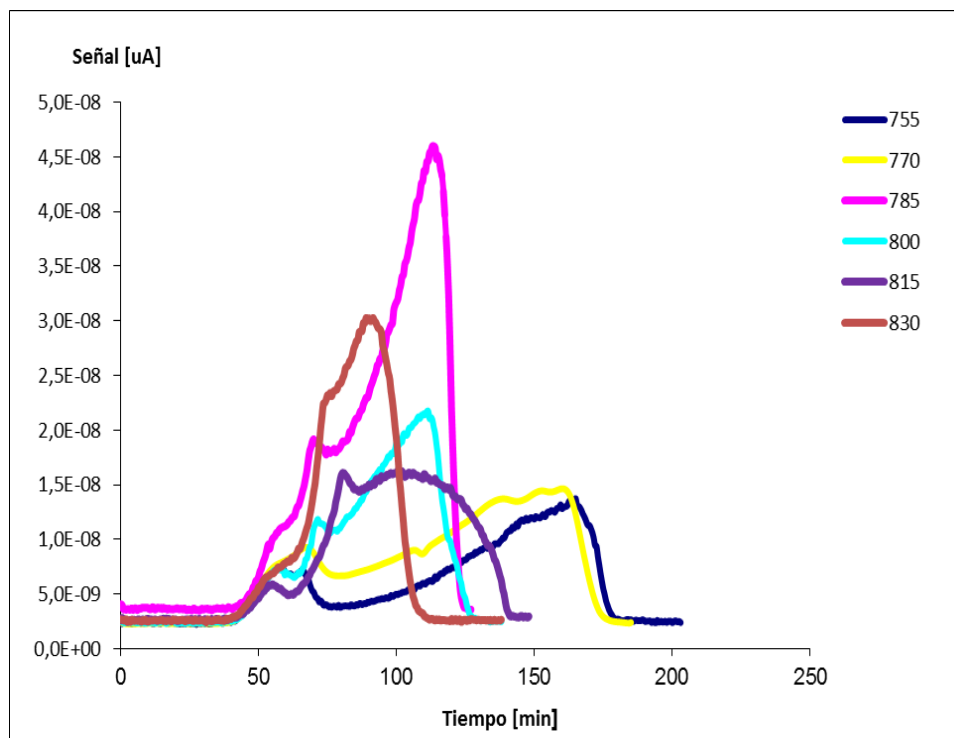


Figura N° 27 Señal de H₂ para la muestra CSM2,4K en las isotermas.

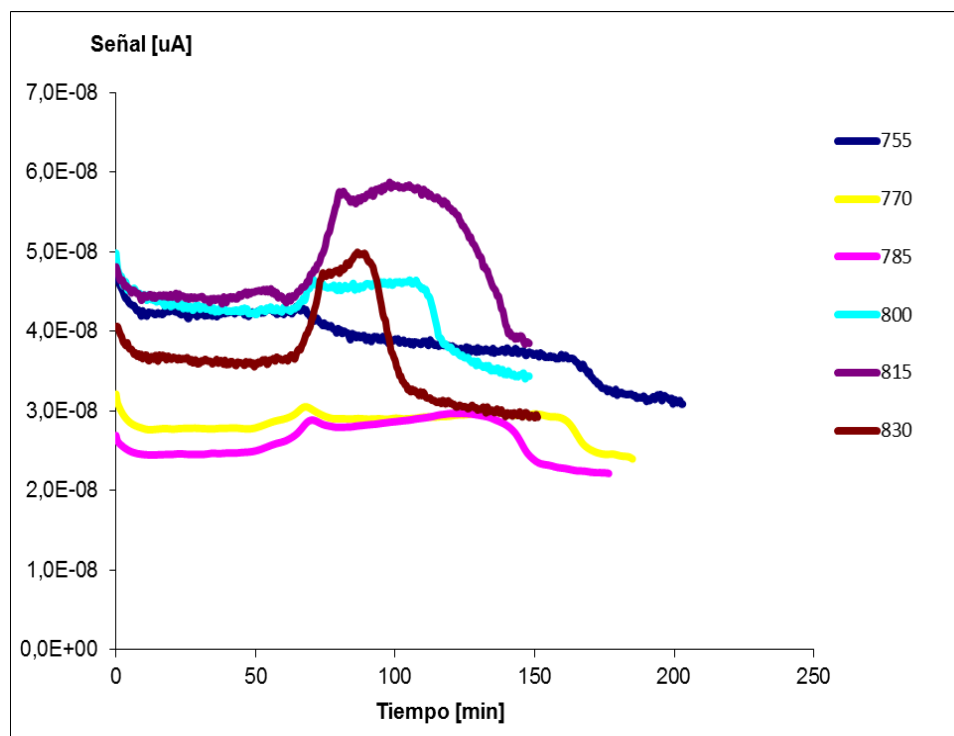


Figura N° 28 Señal de CO para la muestra CSM2,4K en las isotermas.

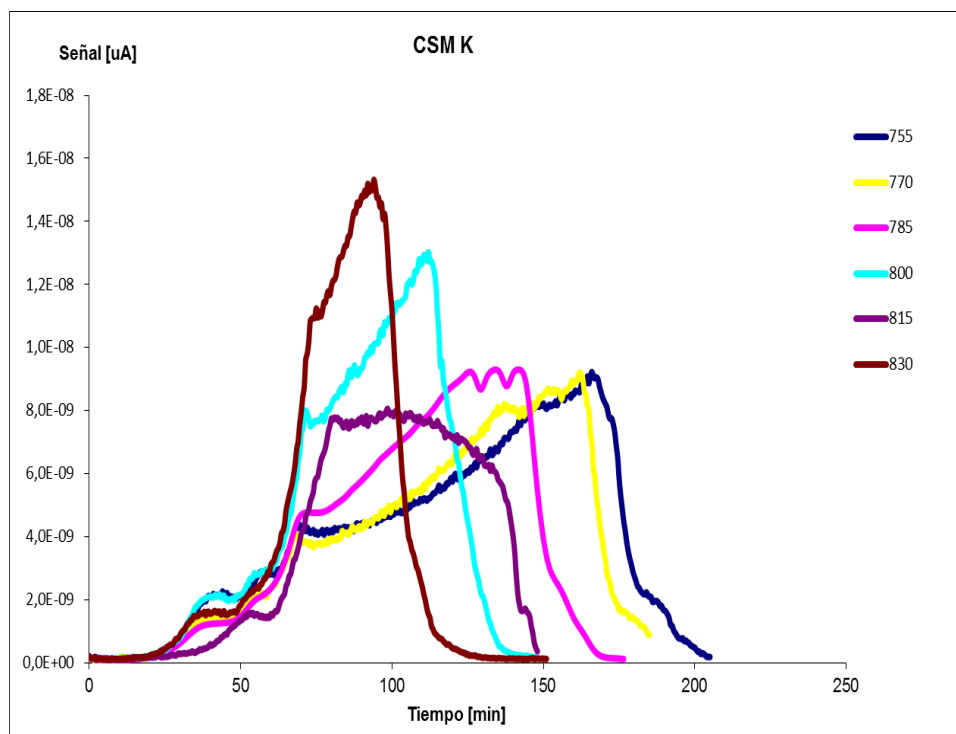


Figura N° 29 Señal de CO₂ para la muestra CSM2,4K en las isotermas.

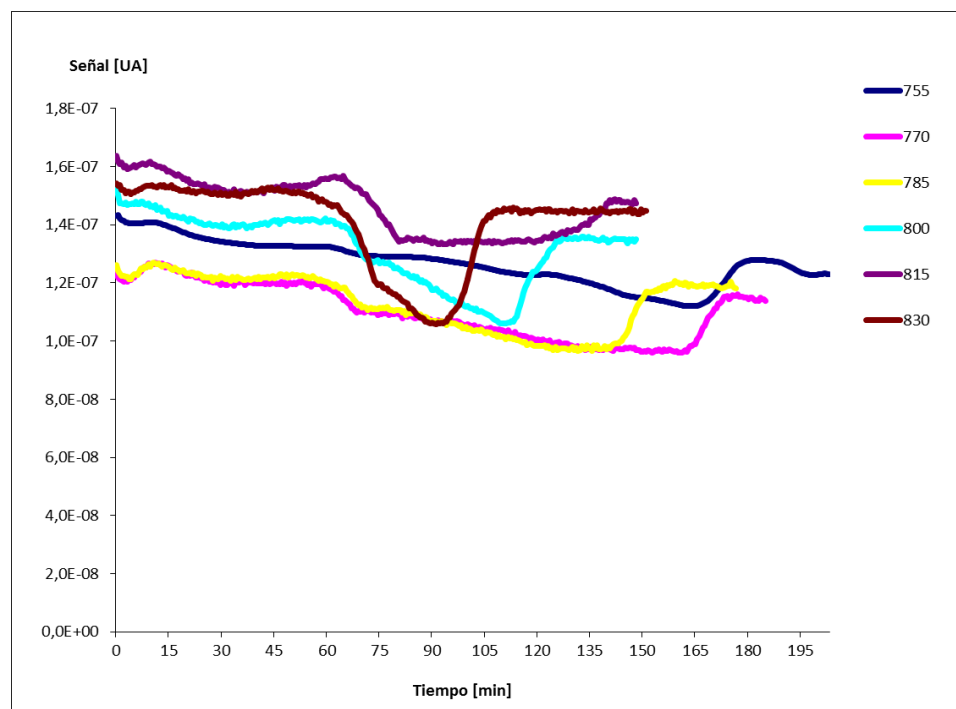


Figura N° 30 Señal de H₂O para la muestra CSM2,4K en las isotermas.

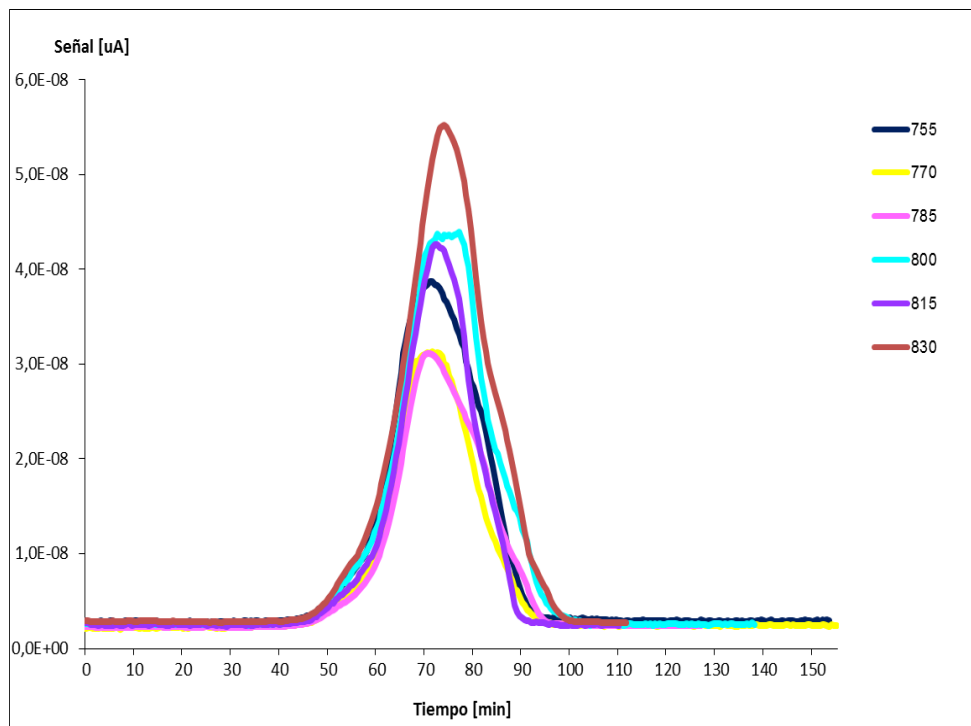


Figura N° 31 Señal de H₂ para la muestra B4 en las isotermas.

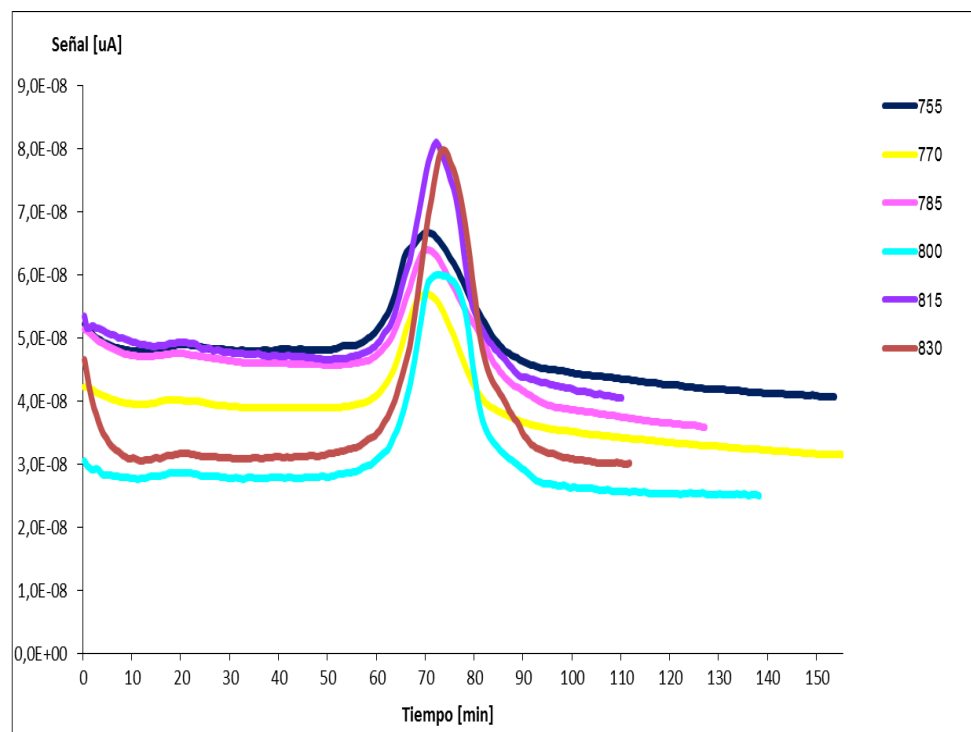


Figura N° 32 Señal de CO para la muestra B4 en las isotermas.

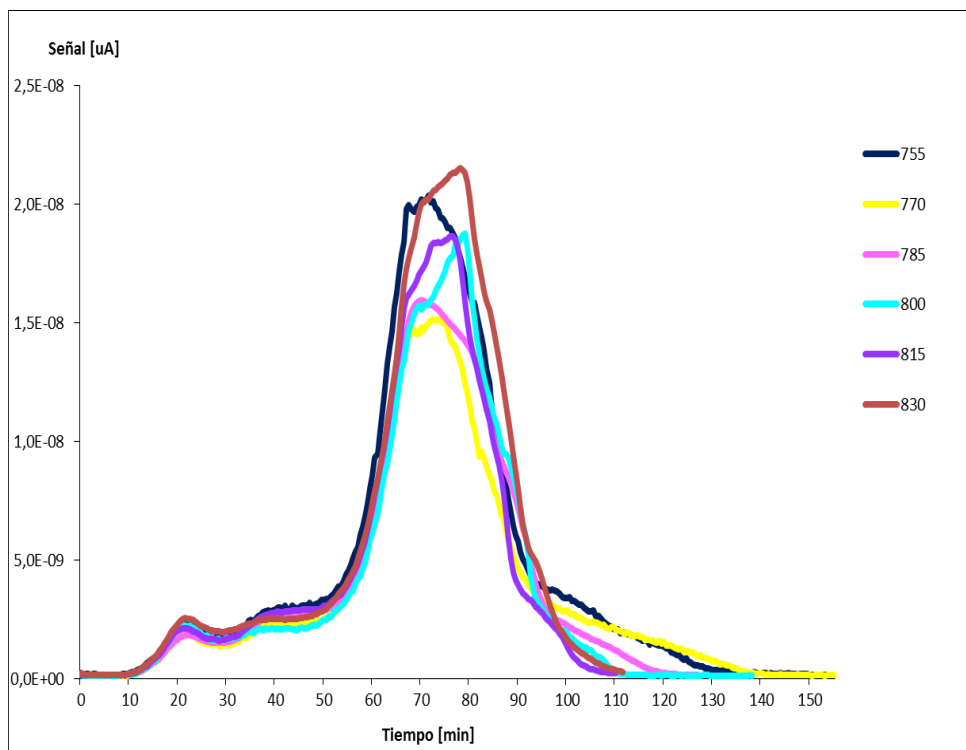


Figura N° 33 Señal de CO₂ para la muestra B4 en las isotermas.

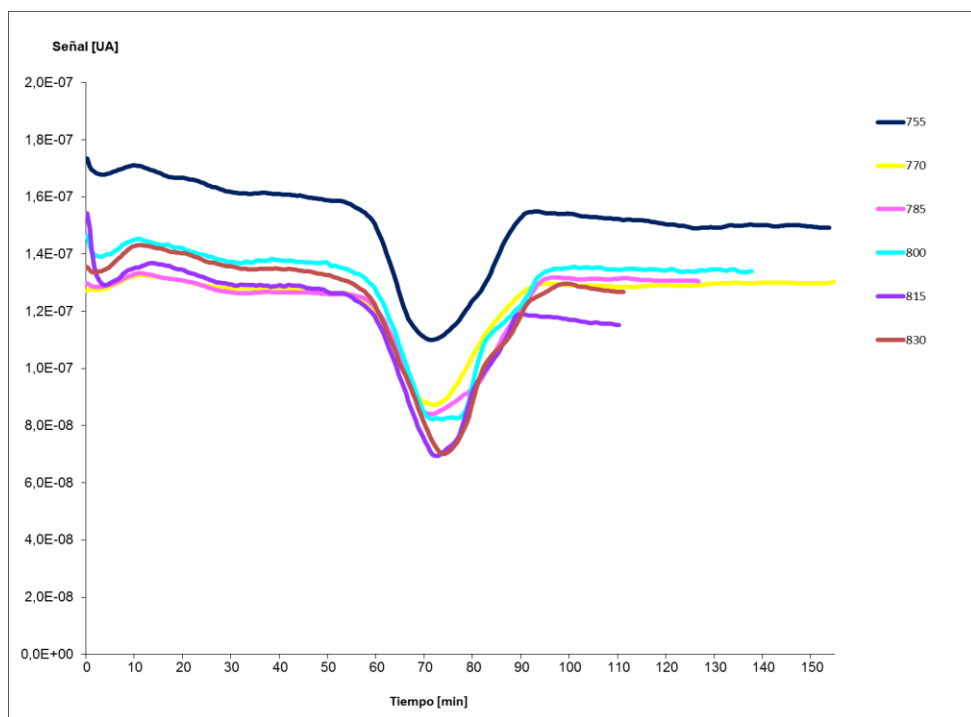


Figura N° 34 Señal de H₂O para la muestra B4 en las isotermas.

ANEXO 3: Arrhenius

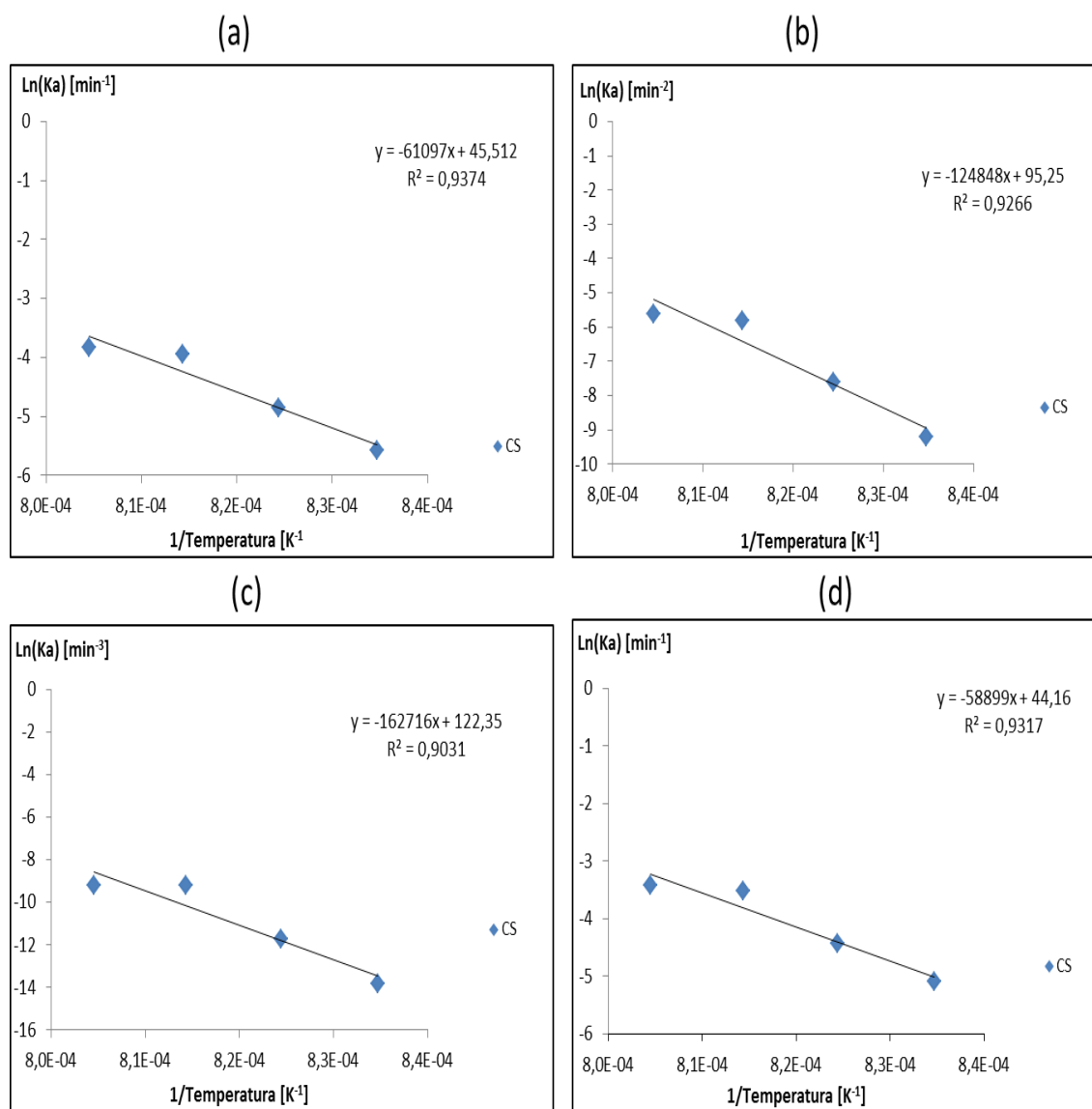


Figura N° 35 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

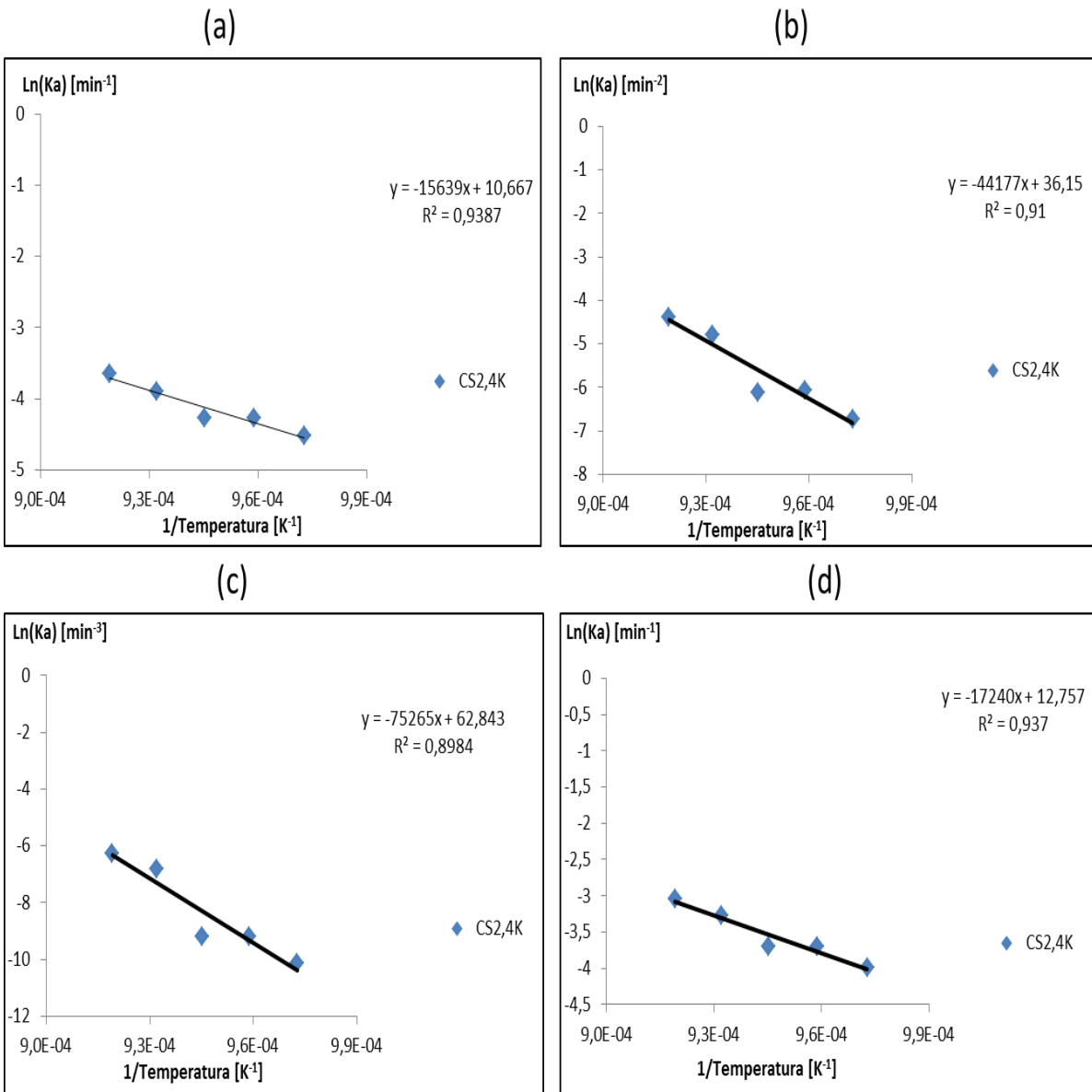


Figura N° 36 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS2,4K (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

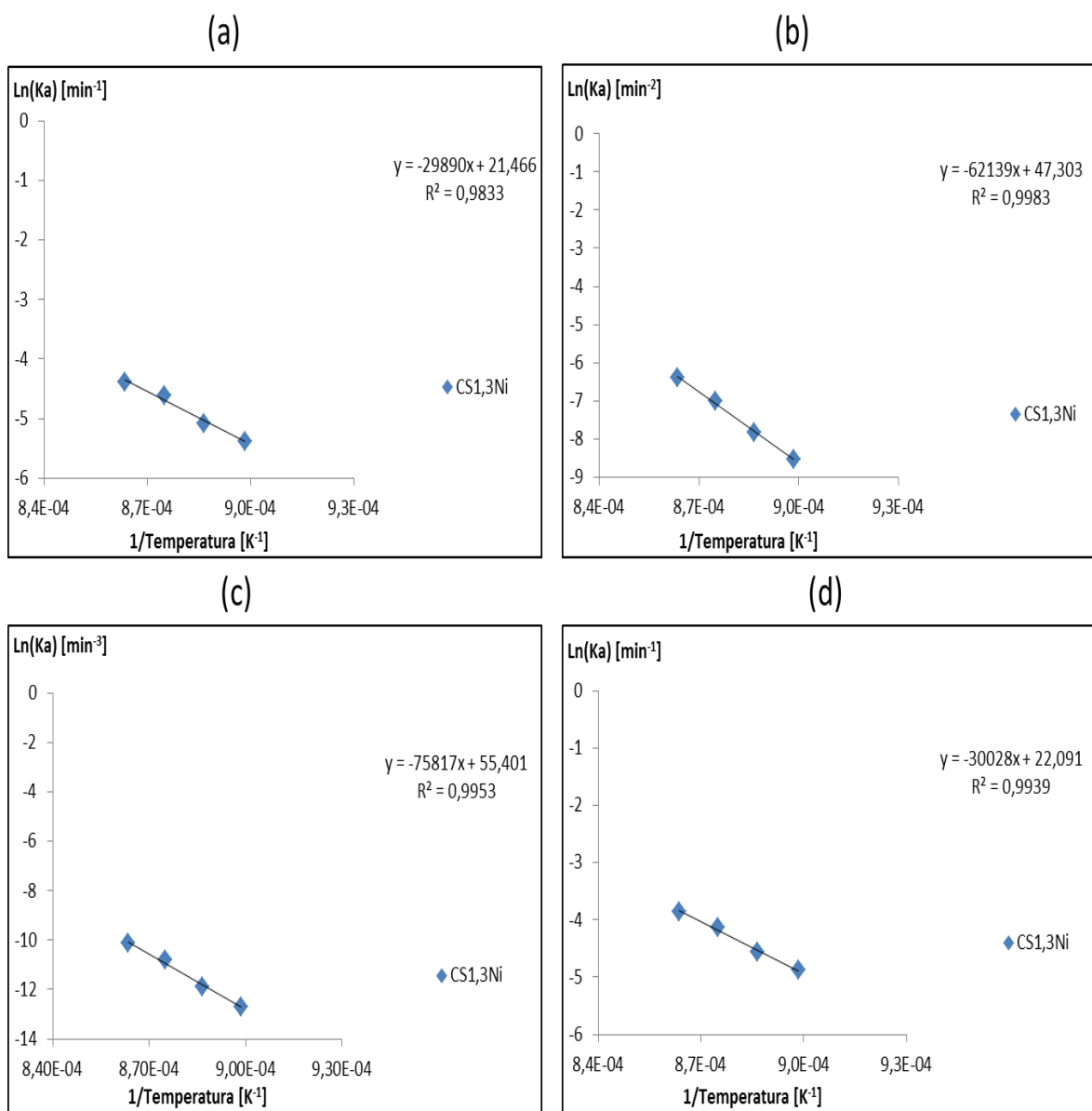


Figura N° 37 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS1,3Ni (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

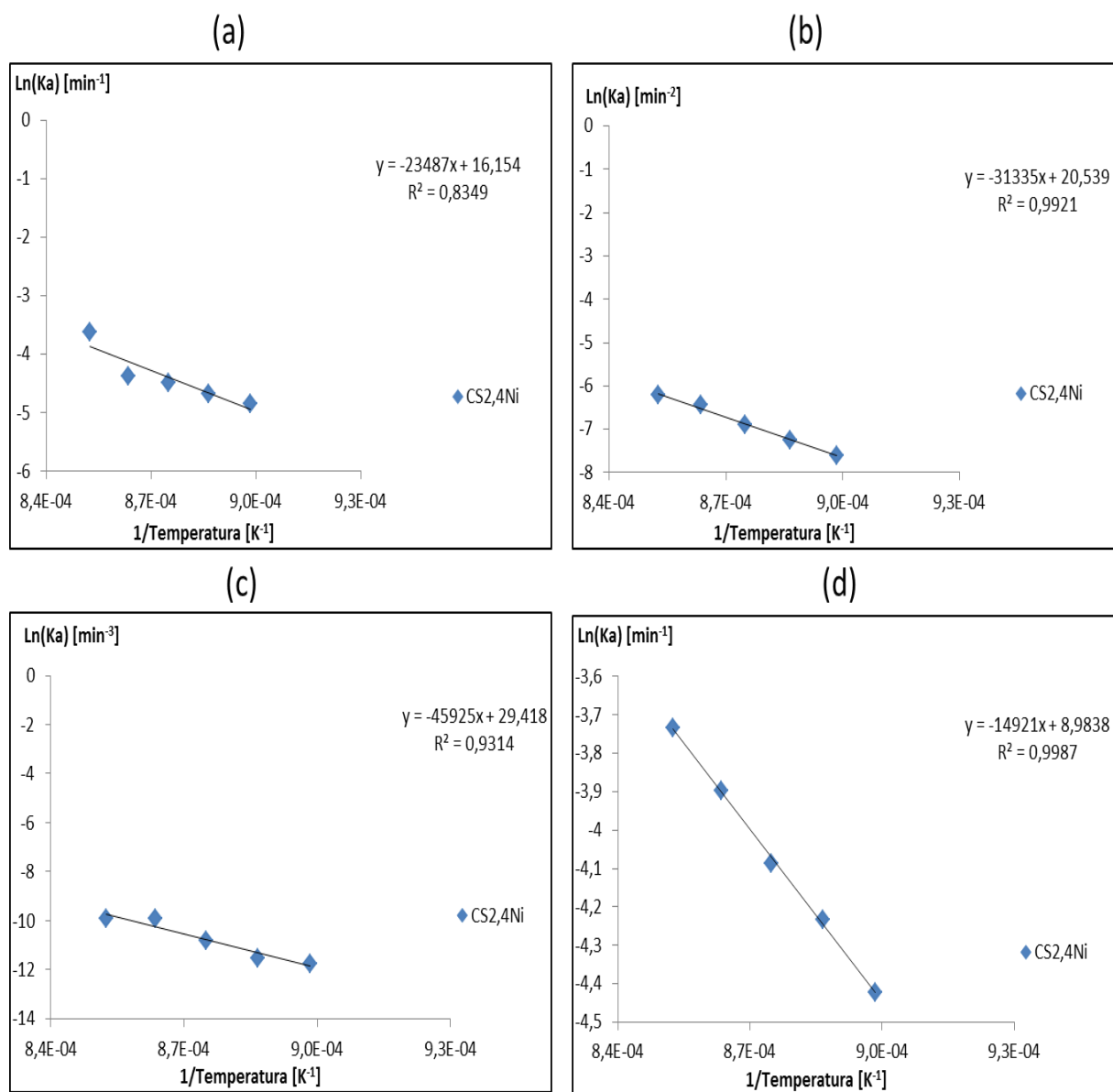


Figura N° 38 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CS₂,4Ni (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

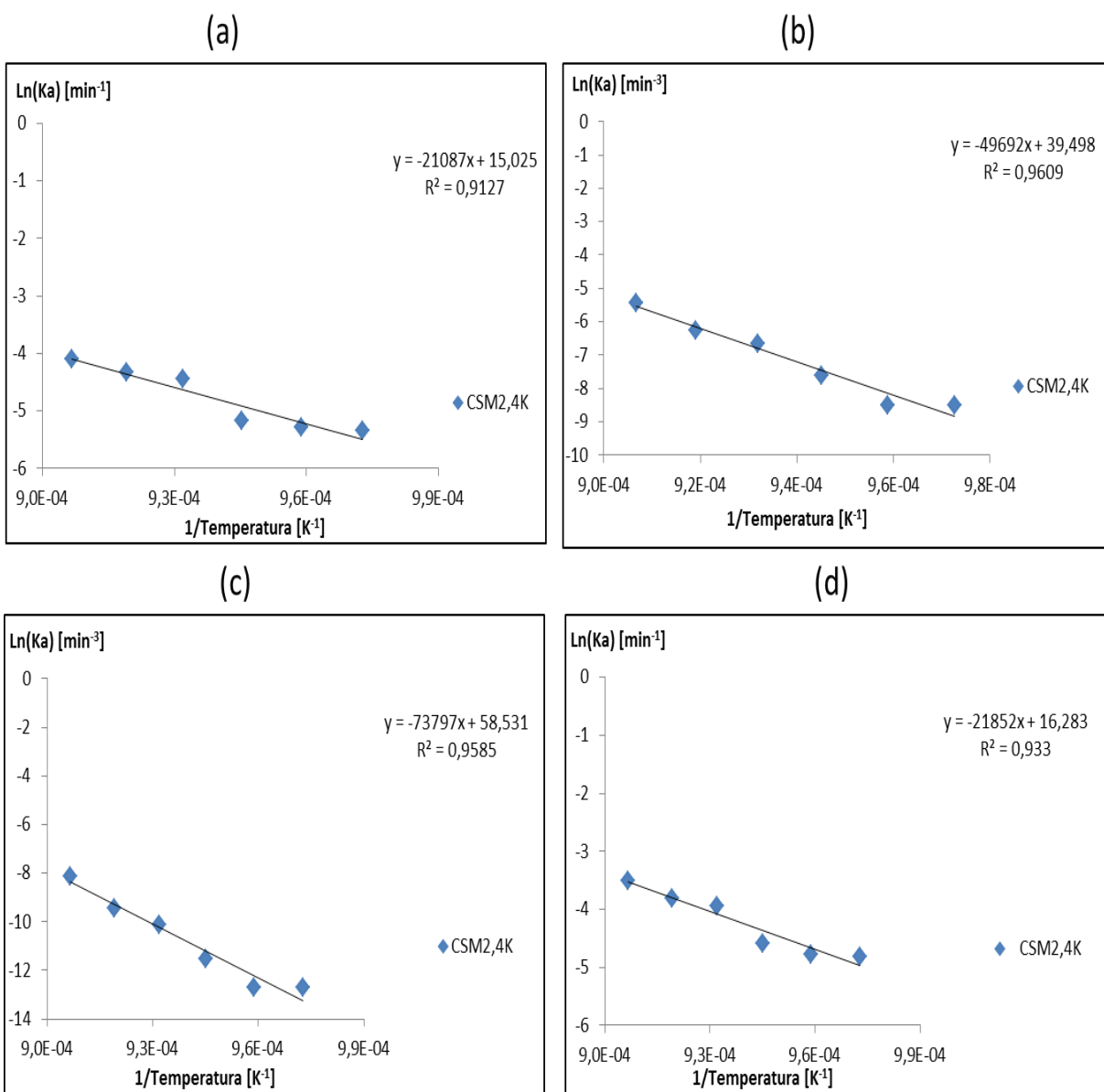


Figura N° 39 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra CSM2,4K (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

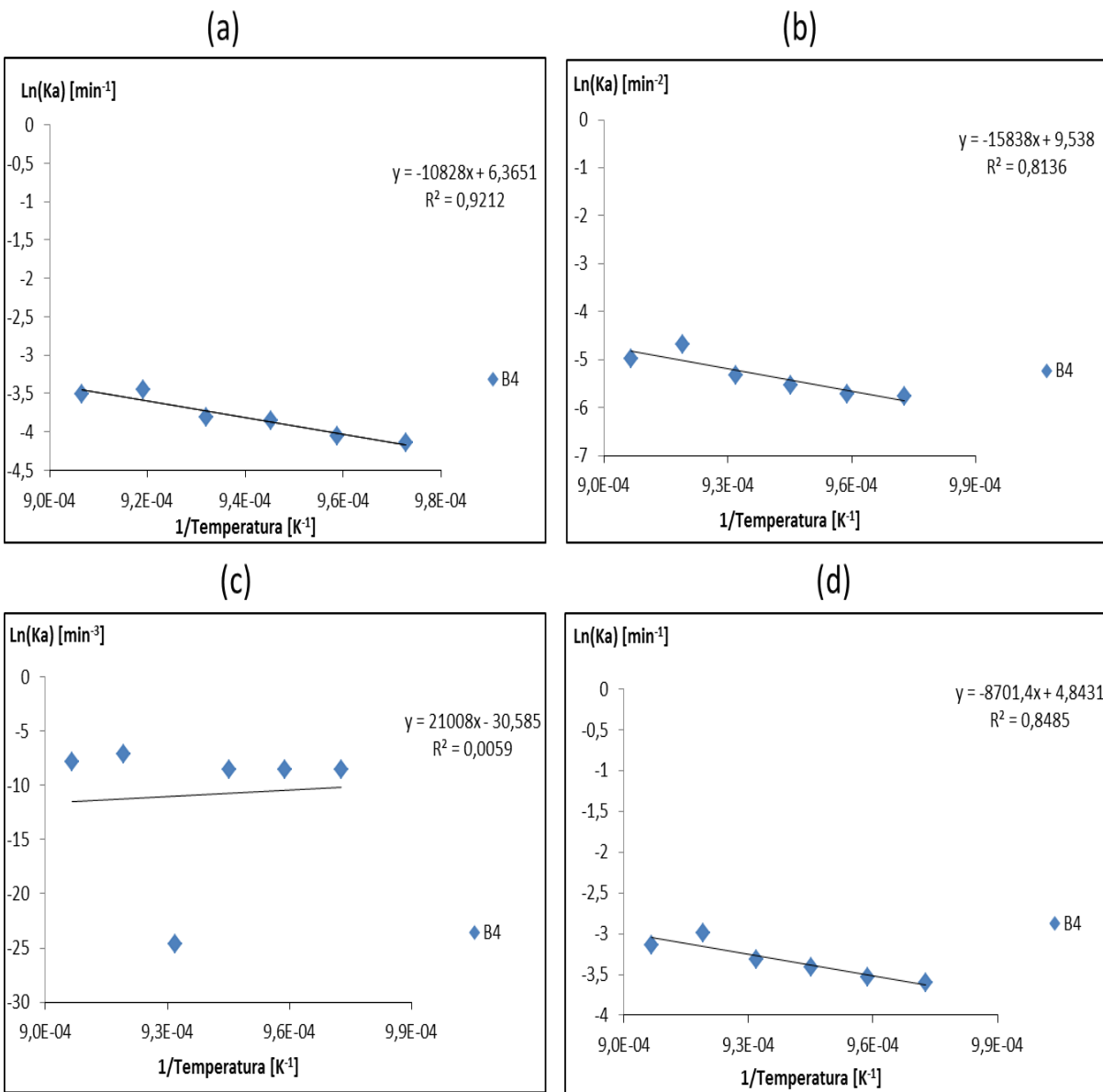


Figura N° 40 Aplicación de la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación y el factor preexponencial para la muestra B4 (a) NSRD con reacción, (b) volumétrico modificado t^2 , (c) volumétrico modificado t^3 y (d) NSRD con difusión.

ANEXO 4: Tablas y cálculos tipo.

Tabla N° 1 Máxima velocidades gasificación en todas las isotermas para las muestras.

Muestra	Temp (°C)	Máxima velocidad de gasificación
CS	925	0,0070
	940	0,0131
	955	0,0294
	970	0,0313
CS1,3K	755	0,0160
	770	0,0218
	785	0,0244
	800	0,0230
	815	0,0315
	830	0,0380
CS2,4K	755	0,0264
	770	0,0252
	785	0,0257
	800	0,0300
	815	0,0371
	830	0,0410
CS1,3Ni	840	0,0078
	855	0,0092
	870	0,0127
	885	0,0175
CS2,4Ni	840	0,0130
	855	0,0139
	870	0,0180
	885	0,0175
	900	0,0222
CSM2,4K	755	0,0110
	770	0,0110
	785	0,0122
	800	0,0195
	815	0,0205
	830	0,0278
CSM2,4Ni	900	0,0126
B4	755	0,0240
	770	0,0275
	785	0,0287
	800	0,0316
	815	0,0317
	830	0,0340

Tabla N° 2 R^2 para los ajustes de las pseudo constantes cinéticas para los modelos cinéticos.

Muestra	Temp (°C)	R^2_{m1}	R^2_{m2}	R^2_{m3}	R^2_{m4}
CS	925	0,9996	0,9560	0,8678	0,9941
	940	0,9954	0,9869	0,9309	0,9998
	955	0,9706	0,9914	0,9726	0,9935
	970	0,9595	0,9814	0,9801	0,9916
CS1,3K	755	0,9674	0,9968	0,9593	0,9770
	770	0,9591	0,9977	0,6753	0,9722
	785	0,9488	0,9957	0,9356	0,9893
	800	0,9826	0,9898	0,9536	0,9893
	815	0,9733	0,9951	0,9536	0,9836
	830	0,9902	0,9790	0,9109	0,9940
CS2,4K	755	0,9877	0,9902	0,9400	0,9970
	770	0,9926	0,9197	0,9827	0,9982
	785	0,9907	0,9863	0,9197	0,9982
	800	0,9980	0,9608	0,8774	0,9995
	815	0,9974	0,9632	0,8817	0,9994
CS1,3Ni	840	0,9885	0,9896	0,9378	0,9972
	855	0,9875	0,9904	0,9405	0,9970
	870	0,9778	0,9939	0,9632	0,9947
	885	0,9888	0,9881	0,9004	0,9973
CS2,4Ni	840	0,9974	0,9851	0,9256	0,9988
	855	0,9999	0,9690	0,8904	0,9938
	870	0,9996	0,9649	0,8820	0,9895
	885	0,9999	0,9656	0,8631	0,9953
	900	0,9466	0,9548	0,8836	0,9786
CSM2,4K	755	0,9468	0,9922	0,9836	0,9707
	770	0,9456	0,9890	0,9854	0,9730
	785	0,9795	0,9930	0,9460	0,9885
	800	0,9763	0,9948	0,9606	0,9914
	815	0,9787	0,9941	0,9532	0,9910
	830	0,9909	0,9814	0,9163	0,9959
B4	755	0,9763	0,8634	0,7352	0,9651
	770	0,9670	0,8510	0,3319	0,9505
	785	0,9929	0,9215	0,8131	0,9804
	800	0,9899	0,9309	0,8250	0,9694
	815	0,9782	0,8729	0,7470	0,9653
	830	0,9897	0,9178	0,8070	0,9739

Cálculos tipo

Para calcular el porcentaje másico de grupo (K^+ o Ni^{+2}) que se incorporaría según la acidez del material carbonoso hay que tomar en cuenta la relación entre grupos ácidos y el metal siendo:

- 1 mol $[OH^-]$ = 1 mol $[K^+]$
- 1 mol $[OH^-]$ = 1/2 mol $[Ni^{+2}]$

Suponiendo 1 g de muestra A4:

Nº Acidez * 1 g de muestra = mol de grupos ácidos:

$$1383 \frac{\mu mol [OH^-]}{g \text{ muestra}} * 1 g \text{ de muestra} = 1383 \mu mol [OH^-]$$

1 mol $[OH^-]$ = 1 mol $[K^+]$:

$$1383 \mu mol [OH^-] = 1383 \mu mol [K^+]$$

Nº de acidez * (1 mol / $10^6 \mu mol$) * PM_{metal} = g de metal

$$1383 \mu mol [K^+] * \frac{1 mol}{1.000.000 \mu mol} * \frac{39,01 g [K^+]}{mol [K^+]} = 0,54 g [K^+]$$

$$g [K^+] / 1 g \text{ de muestra} * 100 \% = \% [K^+]$$

$$\frac{0,54 g [K^+]}{1 g \text{ de muestra}} * 100 \% = 5,4 \% [K^+]$$

De igual manera se realizó el cálculo con el níquel, tomando en cuenta la relación molar y el peso molecular, siendo:

$$4,06 \% [Ni^{+2}]$$