

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**INCREMENTO EN LA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DE UN
HORNO ROTATORIO PARA GENERAR UN ADITIVO
CARBONOSO BASE COQUE UTILIZADO EN
HIDROCONVERSIÓN**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Chacón V. Angélica M.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**INCREMENTO EN LA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DE UN
HORNO ROTATORIO PARA GENERAR UN ADITIVO
CARBONOSO BASE COQUE UTILIZADO EN
HIDROCONVERSIÓN**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Anubis Pérez (UCV)

TUTOR INDUSTRIAL: MSc. Iulay González (PDVSA Intevep)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Chacón V. Angélica M.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

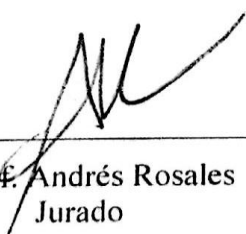
Caracas, Noviembre 2015

Caracas, 4 de noviembre de 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 Angélica Chacón, titulado:

**“INCREMENTO EN LA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DE UN
HORNO ROTATORIO PARA GENERAR UN ADITIVO CARBONOSO
BASE COQUE UTILIZADO EN HIDROCONVERSIÓN”**

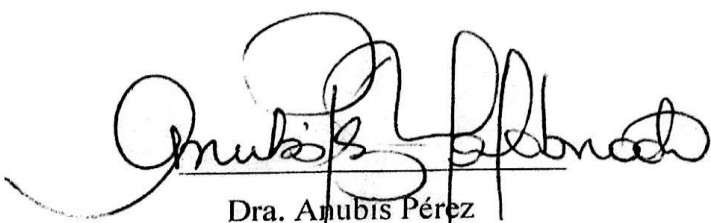
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**.



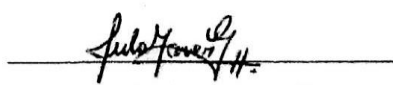
Prof. Andrés Rosales
Jurado



Profa. Mary Luz Alonso
Jurado



Dra. Anubis Pérez
Tutor Académico



Msc. Iulay González
Tutor Industrial



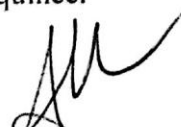
UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



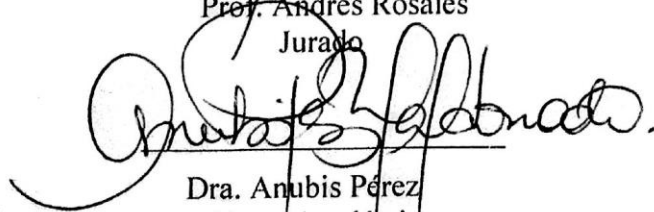
ACTA
MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Angélica M. Chacón V., cédula de identidad N° 20.826.972 cuyo título es: **"Incremento en la capacidad de producción de un horno rotatorio para generar un aditivo carbonoso base coque utilizado en hidroconversión"** a fines de cumplir con el requisito legal para optar por el Título de Ingeniero Químico, queremos dejar constancia del elevado nivel del trabajo, en cuanto a su presentación oral y escrita, y a una profunda discusión de resultados, así como el planteamiento de un esquema metodológico novedoso y práctico, aplicable al manejo de numerosas variables de operación. Razones por las cuales hemos decidido proponer **Mención Honorífica** para el presente Trabajo Especial de Grado, como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado, pues consideramos que representa un aporte importante al estado del arte, para la producción de un aditivo carbonoso base coque para aplicación en la Hidroconversión de residuo de vacío, de los crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Rafael Chávez Frías.

En fe de lo cual se levanta la presente acta, a los cuatro días del mes de noviembre del año dos mil quince.

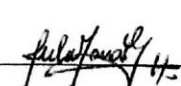


Prof. Andrés Rosales
Jurado



Dra. Anubis Pérez
Tutor Académico

Profra. Mary Luz Alonso
Jurado



Msc. Iulay González
Tutor Industrial

DEDICATORIA

Este Trabajo Especial de Grado va dedicado especialmente a mis padres, Sonia y Leo, quienes con su alto grado de dedicación y amor hacia nuestra familia han sabido transmitir sus principios y valores de trabajo, perseverancia y honestidad a todos sus hijos por igual. Ma, Pa, realmente ustedes son los grandes protagonistas detrás de esta historia y detrás de las personas en que nos convertimos mis hermanos y yo. ¡Qué Grandes Son!

Este logro va por los dos...

AGRADECIMIENTOS

Al comenzar este gran trayecto no podía ni imaginar la cantidad de aprendizaje que me esperaba, ni la calidad de las personas que me iba a conseguir en el camino.

Tengo que comenzar agradeciendo a mi Tutora Industrial, Iulay González, por ser más que una guía para mí, porque me enseñaste desde cosas tan básicas como aprender a numerar en Word, hasta cosas tan importantes como que con un poquito más de perseverancia y paciencia se logra dar ese toque mágico a nuestro trabajo que hace que resulte bien hecho y sobresaliente... gracias por tu paciencia y tu dedicación.

Otra de las personas que quisiera agradecer es a mi Tutora Académica, la profe Anubis Pérez, que es una de las personas más correctas y a la vez más estrictas que he conocido, esto me llena de admiración y respeto y agradezco todos sus consejos y enseñanzas, no sólo en este Trabajo de Grado sino a lo largo de la carrera como mi profesora y también como mi jefa cuando fui su preparadora.

Quisiera aprovechar estas líneas para agradecer también a mis amigos de toda la carrera: Carlos, Madeleine, Naivelis y Lyanne; chicos, tengo que resaltar lo incondicional de su amistad a lo largo de estos años y sobre todo en esta etapa como tesisistas en la que nos dimos muchísimo apoyo mutuo a pesar de estar tan ocupados, gracias por estar allí en todos los momentos importantes, por prestar oídos a los comentarios, quejas, dudas e inseguridades, y por sus palabras siempre alentadoras. Los quiero!

También quiero agradecer a mis amigos y familiares por tanta comprensión y ayuda durante todos los momentos buenos y malos de mi carrera (sobre todo los de estrés): Dani, Leonardo, Javi, Manu, Diana, papá y mamá.

A todas las personas maravillosas y colaboradoras que conocí en Intevép que de una u otra forma aportaron un granito de arena para la culminación exitosa de esta tesis: Ángel, Javier, Juan Ramirez, Juan Cortéz, Gaudy, Michael Carfora, Frank, Luis Zacarías, Luis Felipe, Andrés, Jimmy, Pedro, Miguel y José Francisco...

Ahora que toda esta etapa ha culminado, me doy cuenta de que nada de lo que nos toca en la vida es casualidad, y que todo sucede de un modo inesperado es lo que nos hace aprender y comprender más sobre las cosas y sobre nosotros mismos, es por ello que no se debe temer negativamente al cambio, sino afrontarlo sabiendo que siempre traerá algo mejor para ti.

Chacón V. Angélica M.

**INCREMENTO EN LA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DE UN
HORNO ROTATORIO PARA GENERAR UN ADITIVO
CARBONOSO BASE COQUE UTILIZADO EN
HIDROCONVERSIÓN**

Tutor académico: Prof. Pérez Anubis. Tutor Industrial: Msc. González Iulay.

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

2015, n° pag, 95.

Palabras claves: horno rotatorio, coque, porosidad, tratamiento térmico.

Resumen. En el presente trabajo de grado, se realizó un estudio sobre la influencia de las variables de operación de un horno rotatorio de calentamiento indirecto sobre las propiedades superficiales del aditivo carbonoso base coque utilizado en reactores de hidroconversión en fase lodosa. Con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación que permitiesen maximizar la capacidad de producción del equipo, se diseñó un plan experimental donde se varió, en una primera fase, la velocidad del tornillo alimentador, la velocidad de rotación del cilindro y el ángulo de inclinación del horno a través de unas pruebas en frío. Luego se realizaron unas pruebas en caliente donde se emplearon las condiciones de operación de las pruebas en frío que generaban un tiempo de residencia y porcentaje de carga dentro de los intervalos seleccionados para generar un aditivo en especificación, en estas se variaron las temperaturas de la zona de reacción y el flujo de aire a contracorriente para modificar la relación aire-coque. Como resultado de estas pruebas se determinó que el tratamiento térmico para generar las características del aditivo se ve favorecido cuando se trabaja a un porcentaje de carga en el horno entre 5 y 7% máximo, manteniendo el tiempo de residencia en la zona efectiva de calentamiento entre 18 y 32 min, a una temperatura entre 540 y 560°C; con respecto al flujo de aire, este debe encontrarse en un intervalo entre 1,2 a 1,7 m³ estándar de aire / kg de coque. El horno rotatorio del sistema actual no puede generar un aumento de más de 7 kg/h de procesamiento ya que a esta tasa de alimentación no se puede obtener el tiempo de residencia y porcentaje de carga dentro de los intervalos antes mencionados. Se logró aumentar la tasa de producción de aditivo bajo especificación hasta 5,2 Kg/h, lo que representa un aumento del 73,3 % con respecto a la tasa de producción base.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.....	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.2 ANTECEDENTES.....	4
I.2.1 Parámetros involucrados en la operación de los hornos rotatorios	4
I.2.2 Transferencia de Calor	5
I.2.3 Combustión controlada de carbón y coque de petróleo	6
I.2.4 Condiciones de operación para la producción del aditivo base coque.....	7
I.3 OBJETIVOS	9
I.3.1 Objetivo General.....	9
I.3.2 Objetivos Específicos	9
CAPITULO II	10
MARCO TEÓRICO.....	10
II.1 LA TECNOLOGÍA HDHPLUS®	10
II.2 ADITIVO BASE COQUE	11
II.2.1 Coque de petróleo como materia prima.....	12
II.2.2 Características del aditivo sólido carbonoso.....	14
II.2.3 Producción del aditivo base coque	14
II.3 EL HORNO ROTATORIO	15
II.3.1 Funcionamiento del horno rotatorio.....	16
CAPITULO III.....	21
MARCO METODOLÓGICO.....	21
III.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL.....	21
III.2 PRUEBAS EN HORNO ROTATORIO.....	21
III.2.1 Determinación de los intervalos de operación	23
III.2.2 Etapa de pruebas en frío.....	24
III.2.3 Etapa de pruebas en caliente	27
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	28
III.3.1 Distribución de tamaño de partículas.....	29
III.3.1.1 Técnica de difracción láser.....	29
III.3.1.2 Tamizado	30
III.3.2 Área superficial y distribución de volumen de poros.....	31
III.3.2.1 Adsorción con CO ₂ a 0 °C.....	31
III.3.2.2 Adsorción con N ₂ a -196 °C	31
III.3.3 Resistencia mecánica	32
III.3.3.1 Ensayo de atrición	32
III.3.4 Estructura porosa	32
III.3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33

III.3.5 Pérdida de peso del material	33
CAPITULO IV	34
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
IV.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN FRÍO	34
IV.1.1 Efecto de la velocidad de rotación del horno sobre el tiempo de residencia y el porcentaje de carga	34
IV.1.2 Efecto de la inclinación del horno rotatorio sobre el tiempo de residencia y porcentaje de carga.....	37
IV.1.3 Relación entre el tiempo de residencia y el porcentaje de carga del horno con el flujo de sólidos.....	38
IV.1.4 Determinación de las condiciones de operación a utilizar en las pruebas en caliente	39
IV.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN CALIENTE	42
IV.2.1 Pérdida de peso de los sólidos generados en las pruebas en caliente	42
IV.2.2 Área superficial medida usando CO ₂ a 0 °C de los sólidos generados en las pruebas en caliente	44
IV.2.3 Caracterización de la morfología del sólido por microscopía electrónica de barrido	50
IV.2.4 Área superficial medida usando N ₂ a -196 °C de los sólidos generados en las pruebas en caliente	55
IV.2.5 Volumen microporoso medido con CO ₂ a 0 °C de los sólidos generados en las pruebas en caliente	57
IV.2.6 Distribución de tamaño de partícula y Resistencia mecánica de los sólidos generados en las pruebas en caliente	58
IV.2.7 Determinación de la condición óptima de operación para producir el aditivo y resultados de las pruebas de reproducibilidad	61
IV.3 LIMITACIONES Y PROPUESTA DE MEJORAS	69
IV.3.1 Sistema	69
IV.3.2 Equipos	71
CAPITULO V	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	75
V.1 CONCLUSIONES	75
V.2 RECOMENDACIONES	77
BIBLIOGRAFIA	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1: Resumen de las pruebas con suplidores de hornos comerciales	8
Tabla N°2: Composición y características del coque de petróleo venezolano	13
Tabla N°3: Especificaciones del aditivo carbonoso base coque.....	14
Tabla N°4: Variación de las condiciones de operación para las pruebas en frío.....	25
Tabla N°5: Variación de los parámetros de operación para las pruebas en caliente	28
Tabla N°6: Condiciones de operación seleccionadas en las pruebas en frío	40
Tabla N°7: Condiciones de operación utilizadas en las pruebas en caliente	41
Tabla N°8: Pérdida de peso de los sólidos y las condiciones fluidodinámicas a las que fueron generadas para una tasa de producción nominal de 6 kg/h	43
Tabla N°9: Pérdida de peso de los sólidos y las condiciones fluidodinámicas a las que fueron generadas para una tasa de producción nominal de 7 kg/h	43
Tabla N°10: Temperaturas de operación de las pruebas en caliente a 6,7 kg/h de flujo de alimentación	47
Tabla N°11: Muestras que presentaron un área superficial dentro del intervalo de especificación del aditivo	50
Tabla N°12: Valores de área superficial de los sólidos producidos durante las pruebas en caliente medidos con distintos adsorbatos.....	56
Tabla N°13: Propiedades del aditivo carbonoso generado usando las condiciones base y las condiciones óptimas seleccionadas	62
Tabla N°14: Condiciones de operación óptimas para producir el aditivo carbonoso	62
Tabla N°15: Características de las distintas muestras de sólido recolectadas durante la prueba de reproducibilidad	66
Tabla N°16: Diferencia en las temperaturas de operación de la prueba de reproducibilidad con la prueba escogida como mejor condición.....	67
Tabla N°17: Hornos rotatorios comerciales	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1: Diagrama de flujo de la tecnología HDHPLUS®.....	11
Figura N°2: Diagrama esquemático del proceso de producción de aditivo carbonoso a escala piloto.....	14
Figura N°3: Dibujo representativo de un horno rotatorio de calentamiento indirecto	16
Figura N°4: Transferencia de calor entre el cilindro rotatorio y el lecho de sólidos ..	17
Figura N°5: Mecanismos de transferencia de calor entre partículas en el lecho de sólidos	17
Figura N°6: Esquemas del movimiento de flujo transversal en un horno rotatorio....	17
Figura N°7: Régimen de flujo rodante en un horno rotatorio	18
Figura N°8: Internos de un horno rotatorio: (a) Deflectores longitudinales rectangulares, (b) Deflectores longitudinales rectos, (c) Paredes anulares concéntricas	20
Figura N°9: Esquema general de la metodología.....	21
Figura N°10: Dibujo esquemático del sistema a emplear	22
Figura N°11: Procedimiento experimental para las pruebas en frío	26
Figura N°12: Recolección de sólidos a la descarga del horno.....	27
Figura N°13: Procedimiento experimental para las pruebas en caliente	29
Figura 14. Leyenda de la nomenclatura usada para identificar las muestras generadas en cada prueba en caliente	44
Figura N°15: Micrografías del coque de petróleo antes (izq) y después (der) del tratamiento térmico a diferentes magnificaciones (100X, 400X, 800X y 3000X)	51
Figura N°16: Micrografías de los productos obtenidos en las distintas pruebas en caliente a dos magnificaciones (800X y 3000X)	52

Figura N°17: Micrografías de los productos obtenidos en las distintas pruebas en caliente a dos magnificaciones (800X y 3000X)	53
Figura N°18: Micrografías del sólido con estructura porosa igual al aditivo pero baja área superficial	54
Figura N°19: Micrografía del aditivo base y del sólido M6,7-32-6,7(550-1,2).....	62
Figura N°20: Micrografías de los productos recolectados durante la prueba de reproducibilidad (MR1, MR2 y MR3).....	68
Figura N°21: Sistema del horno, cilindro rotatorio, caja de calentamiento, tolva y caja de control.....	72

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N°1: Tiempo de residencia de los sólidos en función a la velocidad de rotación del cilindro para un flujo de sólidos de 5 Kg/h.....	35
Gráfico N°2: Carga del horno en función a la velocidad de rotación del cilindro...	36
Gráfico N°3: Tiempo de residencia de los sólidos en función a la inclinación del horno rotatorio para un flujo de sólidos de 5 Kg/h.....	37
Gráfico N°4: Porcentaje de carga en función a la inclinación del horno rotatorio para un flujo de sólidos de 5 Kg/h.....	38
Gráfico N°5: Carga del horno en función del tiempo de residencia total de los sólidos para tres flujos de coque.....	39
Gráfico N°6: Carga del horno en función del tiempo de residencia de lo sólidos en la zona efectiva de calentamiento del horno rotatorio.....	40
Gráfico N°7: Áreas superficiales del aditivo producido a las condiciones base y del producto obtenido usando un flujo de alimentación de 6,7 Kg/h de coque a las mismas condiciones.....	45
Gráfico N°8: Área superficial del aditivo producido a las condiciones base y de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación nominal de 8 Kg/h de coque a las mismas condiciones.....	45
Gráfico N°9: Área superficial de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación de 6,7 Kg/h de coque a diferentes temperaturas.....	46
Gráfico N°10: Área superficial de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación de 7,9 Kg/h de coque y variación en las temperaturas.....	48
Gráfico N°11: Área superficial de los productos obtenidos usando flujos de alimentación menores a 7 Kg/h de coque y variación en la relación aire – coque...	48
Gráfico N°12: Área superficial de los productos obtenidos usando flujos de alimentación mayores a 7 Kg/h de coque y variación en la relación aire – coque....	49

Gráfico N°14: Volumen microporoso de los sólidos producidos en las pruebas en caliente.....	57
Gráfico N°15: Distribución de tamaños de partículas de las muestras obtenidas en la fase de pruebas en caliente.....	59
Gráfico N°16: Porcentaje de finos generados por cada sólido en los ensayos de atrición.....	60
Gráfico N°17: Perfil de flujo de sólido en función del tiempo.....	64
Gráfico N°18: Perfil de flujo de aire en función del tiempo.....	64
Gráfico N°19: Perfil de temperaturas de la zona de calentamiento I registrado durante la prueba de reproducibilidad.....	65
Gráfico N°20: Perfil de temperaturas de la zona de calentamiento II (zona efectiva de calentamiento) registrado durante la prueba de reproducibilidad.....	65
Gráfico N°21: Perfil de temperaturas de la zona de calentamiento III registrado durante la prueba de reproducibilidad.....	66

INTRODUCCIÓN

En la tecnología de hidroconversión, patentada por PDVSA Intevep, se alimentan a un reactor trifásico tipo columna de burbujeo de flujo ascendente, una mezcla de: residuo de vacío, catalizador disperso, y un aditivo carbonoso base coque, en corriente con hidrógeno gaseoso, con el fin de obtener productos de alto valor comercial. Esta tecnología, que se encuentra actualmente en fase de pruebas a escala piloto, forma parte del proyecto de conversión profunda del crudo pesado venezolano, y a su vez tiene un aporte importante en la generación de nuevas vías de valorización de coque de petróleo.

El aditivo carbonoso utilizado en los reactores de hidroconversión que se produce a partir de coque de petróleo retardado venezolano, posee ciertas características físicas y superficiales que permiten mejorar la fluidodinámica en el sistema, promoviendo la distribución de fases y captura de los metales y asfaltenos provenientes del residuo de vacío. Para generar las características físicas requeridas en el aditivo, el coque de petróleo debe pasar por varias etapas de molienda y clasificado así como por un tratamiento térmico que se lleva a cabo en un horno rotatorio.

En este trabajo de investigación, se presenta un estudio sobre los efectos que tiene el cambio en las variables de operación del horno rotatorio sobre las características superficiales del aditivo carbonoso, con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación que permitan el máximo incremento en la capacidad de producción del equipo sin afectar las propiedades del sólido.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 Planteamiento del problema

Para finales del año 2013, las reservas de petróleo venezolano se ubicaron sobre la cifra de los 297 mil millones de barriles (OPEP, 2013), certificados como las mayores reservas de petróleo del mundo, por encima de países como Arabia Saudita y Canadá. Sin embargo, aproximadamente el 75% del total de estos reservorios (Núñez y col., 2004), entran en la categoría de crudos pesados y extra-pesados, lo que plantea la necesidad de implementar nuevas tecnologías que permitan procesar y aprovechar al máximo este tipo de crudos.

Convencionalmente, el residuo de vacío del crudo pesado se procesa mediante tecnologías de mejoramiento de rechazo de carbón como lo es la coquificación retardada; dichas tecnologías generan grandes cantidades de coque como producto secundario. Actualmente, en Venezuela se producen más de 20.000 ton/día de coque, lo que convierte al país en el segundo productor de coque a nivel mundial (León, 2011).

El coque de petróleo venezolano es exportado principalmente hacia China, sin embargo, su demanda no es suficiente para cubrir toda la oferta existente en el país, lo que trae como consecuencia su acumulación. La alta disponibilidad de coque de petróleo tanto en Venezuela como a nivel mundial, ha hecho que cobre importancia el tema de la valorización de este subproducto, específicamente en cuanto a la generación de vías alternas para su uso en formas diferentes a las convencionales. De igual manera, resulta fundamental la implementación de tecnologías de procesamiento de crudos que minimicen la formación de coque, aprovechando al máximo las fracciones pesadas del petróleo.

En las últimas décadas se han desarrollado diversas tecnologías apoyadas en el principio de hidroconversión en fase lodosa para procesar crudos pesados y extra-pesados. Dentro de estas tecnologías se encuentra HDHPLUS® (Hidroconversión, Destilación e Hidrotratamiento) desarrollada por PDVSA Intevep, con la cual se alcanzan conversiones de residuo de vacío entre 85-93% (Castillo, 2006) en presencia de hidrógeno, un aditivo sólido y un catalizador. Esta tecnología desarrollada en Venezuela constituye un aporte importante tanto para la industria petrolera como para el país, ya que permite el ahorro de licencia, por la instalación de una tecnología propia en las refinerías del circuito PDVSA, aunado al hecho de que el aditivo sólido se produce a partir de coque retardado venezolano, lo que constituye otro aporte en cuanto al desarrollo de vías alternativas de valorización del coque de petróleo.

Este aditivo carbonoso tiene como función inhibir la formación de espuma en el medio, controlar la dinámica de fluidos, favorecer la uniformidad de temperaturas en el reactor y servir de trampa de asfaltenos y metales que se encuentran en alta concentración en el residuo de vacío procedente del crudo pesado. Para producirlo se debe someter el coque de petróleo a varias etapas de molienda, secado, clasificación y tratamiento térmico, el cual debe realizarse en un horno rotatorio de calentamiento indirecto bajo condiciones muy controladas, con el fin de generar determinadas características físicas tales como: distribución de tamaño de partícula, área superficial, volumen y distribución de poros, resistividad mecánica, entre otros.

Actualmente PDVSA Intevep requiere producir altas cantidades de aditivo carbonoso base coque, tanto para sus pruebas a escala piloto, como para realizar pruebas con suplidores de equipos a escala comercial. De ahí la importancia de evaluar y optimizar los parámetros de operación del horno rotatorio de calentamiento indirecto utilizado actualmente, con el fin de diseñar una propuesta técnicamente factible, que permita aumentar la capacidad de procesamiento del mismo, para generar un producto en especificación, contribuyendo con el estado del arte en la materia y el conocimiento para el escalamiento industrial de esta unidad.

I.2 Antecedentes

En esta sección se presentan los estudios previos clasificados según su aporte a la fluidodinámica de los sólidos dentro del horno, la transferencia de calor en el equipo, la combustión de materiales carbonosos en un horno rotatorio, y la producción del aditivo carbonoso a escala piloto.

I.2.1 Parámetros involucrados en la operación de los hornos rotatorios

Al realizar estudios experimentales en hornos rotatorios de diversas dimensiones y a varias condiciones de operación, Sullivan y colaboradores (1927) llegaron a la conclusión de que el tiempo de residencia se ve influenciado por tres grupos de variables a saber: dimensiones del horno (diámetro interno, longitud), variables de operación (flujos de alimentación, ángulo de inclinación, velocidad de rotación), y las propiedades de los reactivos sólidos como diámetro de partícula y ángulo de reposo.

En este sentido, se han realizado varios estudios para el análisis de estos grupos de variables y su influencia en la operación de los hornos rotatorios, como el presentado por Wen y colaboradores (2009), donde quedó demostrado que el incremento en la velocidad de rotación o en el ángulo de inclinación del horno, conlleva a la reducción del tiempo de residencia medio. Este tiempo disminuye notoriamente a medida que la velocidad de rotación se incrementa de 1 a 4 rpm, mientras que, con un incremento superior a esta velocidad, la reducción del tiempo de residencia no es tan apreciable. También se observó en dicho estudio que el tiempo de residencia medio disminuye linealmente con el incremento de la inclinación de horno. Se comprobó que, con el incremento de la velocidad de rotación y la inclinación del horno se incrementa el flujo másico.

Bongo y colaboradores (2014), estudiaron el efecto de la forma de los internos y de los parámetros de operación, tanto en el tiempo de residencia como en la retención de sólidos. Concluyeron que, incrementando tanto la velocidad de rotación como la inclinación del horno, disminuye el tiempo de residencia medio de la carga, así como

la retención de los sólidos. En cuanto a la velocidad de alimentación, se encontró que un incremento en dicha velocidad, tiende a incrementar la retención, y a disminuir el tiempo de residencia medio de las partículas.

I.2.2 Transferencia de Calor

El horno de calentamiento indirecto debe proveer suficiente energía térmica para elevar las temperaturas de los sólidos del lecho a las temperaturas de oxidación apropiadas a través del contacto con la pared interna del cilindro rotatorio, y al mismo tiempo, promover la eficiencia en el mezclado de los sólidos para asegurar la uniformidad en la transferencia de calor. Herz y colaboradores (2012), demostraron que el coeficiente de transferencia de calor por contacto entre la pared del cilindro y el lecho se incrementa con una mayor velocidad de rotación, así como también con un menor porcentaje de carga. A mayores tamaños de partículas el coeficiente de transferencia de calor disminuye. Además, se observó que las propiedades termo físicas del lecho sólido tienen una influencia significativa sobre la transferencia de calor por contacto, ya que a mayor conductividad térmica, mayor será el coeficiente de transferencia de calor entre la pared y el lecho.

En el trabajo de Liu y Specht (2010), se demostró que en la dirección radial del espesor del lecho existen mayores diferencias de temperaturas cerca del extremo de alimentación, y la diferencia se vuelve menor a medida que el material avanza a lo largo del horno. Estas temperaturas medias del lecho poseen una tendencia a alcanzar la temperatura de pared del cilindro a lo largo del eje axial del horno. Por lo tanto, el lecho de sólidos dentro del cilindro rotatorio no puede tratarse como isotérmico en toda su longitud y espesor, ya que se demostró que éste posee temperaturas más bajas tanto en la dirección axial, como en la dirección radial en el extremo de alimentación, y a medida que avanza, se va igualando a la temperatura de pared establecida.

I.2.3 Combustión controlada de carbón y coque de petróleo

Un trabajo de modelado realizado por Martins y colaboradores (2001), muestra la predicción del perfil de temperaturas para el lecho y para la fase gaseosa, en la calcinación del coque de petróleo realizada en un horno rotatorio de calentamiento indirecto. Los resultados de su simulación arrojaron que en el proceso de calcinación del coque en dichos hornos, se pueden alcanzar temperaturas en el lecho de hasta 1500 °C, y en la fase gaseosa de más de 1800 °C debido a las reacciones de oxidación exotérmicas que se llevan a cabo, tanto para el material carbonoso como de los componentes volátiles que éste contiene. Las temperaturas en el lecho aumentan progresivamente a medida que el material avanza a lo largo del cilindro y reacciona. Cuando se alcanza la mitad de la longitud total del horno, el lecho comienza a disminuir su temperatura por el intercambio de calor con el aire que entra por el extremo de salida del horno a contracorriente. La simulación también predice que los compuestos volátiles tienden a reaccionar cerca de la zona de alimentación, donde está ocurriendo el aumento progresivo de las temperaturas en el lecho dado el desprendimiento de los volátiles, esto ocurre aproximadamente al 8% de la longitud total del cilindro. Se predice también que la combustión del material carbonoso ocurre luego de que ha perdido los volátiles y se estima que sea después de recorrer un poco más de la mitad de la longitud total.

La activación física de carbón mediante su gasificación en un horno rotatorio de calentamiento indirecto fue modelado por Ortiz y colaboradores (2003), concluyendo que tanto el tiempo de residencia, como los flujos de entrada del gas y el sólido, influyen significativamente en el desempeño de la activación del carbono en una planta piloto y por lo tanto estas variables se deben considerar como variables de optimización del proceso. Un aumento en el flujo de sólidos que entra al horno, manteniendo otras variables constantes, conduce a una disminución en la combustión y por ende se obtiene un volumen de poro menor.

I.2.4 Condiciones de operación para la producción del aditivo base coque

Arellano (2001), realizó un trabajo de grado sobre el escalamiento del proceso de generación de poros en el coque de petróleo. En este trabajo se estudió el efecto de los parámetros de operación de un reactor tubular de lecho fijo a escala de laboratorio, sobre las características finales del aditivo de coque. Sus resultados muestran que a medida que se aumenta la temperatura de operación o el tiempo de residencia, se obtiene un mayor porcentaje de pérdida en el peso del material, el cual es un parámetro estrechamente relacionado con la porosidad del mismo. Las condiciones más favorables conseguidas en su trabajo resultaron en temperaturas de operación entre 460 y 480 °C, y tiempos de residencia a dichas temperaturas de 40 minutos. En cuanto al flujo de aire, llegó a la conclusión de que no es posible controlar la temperatura cuando se alimentan más de 3,8 m³ estándar de aire/Kg de coque, siendo el flujo más favorable 2,6 m³ estándar de aire/Kg de coque.

Arellano (2001) tenía la intención inicial de realizar sus pruebas en el horno rotatorio de calentamiento indirecto perteneciente a PDVSA Intevep donde se desarrolló este estudio; sin embargo, al no conseguir aumentar el volumen de poros del coque para ninguna de las condiciones estudiadas, decidió no continuar trabajando a escala piloto, y recomendó realizar más estudios en el horno rotatorio variando los tiempos de residencia y flujo de aire, así como profundizar en la caracterización de las muestras en cuanto a las propiedades superficiales.

PDVSA Intevep, en conjunto con dos compañías fabricantes de hornos rotatorios industriales, realizó una serie de pruebas a escala piloto para la producción del aditivo carbonoso. Las pruebas se realizaron en dos modelos de hornos rotatorios pertenecientes a cada casa comercial, y los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla N°1, junto con las condiciones de producción de aditivo carbonoso a escala piloto de PDVSA Intevep.

Tabla N°1: Resumen de las pruebas con suplidores de hornos comerciales

L/D efectivo del horno (adim)	Temperaturas de lecho (°C)	Flujo de aire (SLPM)	Inclinación (°)	Velocidad (rpm)	Flujo de alimentación (kg/h)	Tiempo de residencia total (min)	Tiempo de residencia en la zona efectiva (min)	Grado de carga (%)
Intevep								
11,1	545-550-430*	120	1,2	2,5	3,8 ††	57 ††	37 ††	6,6 ††
Pruebas con Fabricante 1								
10	525-550-350	94	1,2	4,0	3,5	32	18	10
Pruebas con Fabricante 2: Tratamiento térmico en una etapa								
11	489-558-575-559	118 † N ₂ =19	0,6	6,0	5,0	45	25	6
	450-530-535-540*	71**	0,6	6,0	5,0	58	32	8
Pruebas con Fabricante 2: Tratamiento térmico en dos etapas								
11	450-540-615-625	N ₂ =71	1,2	3,3	6,1	46	25	9
	535-555-570-570*	38 // 40***	0,9	5,6	4,8	46	25	7

SLPM: Estándar litros por minuto @ P = 1 atm ; T = 15 °C

* Temperatura indicada por las termocuplas de los controladores. No se realizó medición directa de temperatura del lecho

† Se adicionó nitrógeno para controlar la aparición de llama

** Internos tipo ducha

*** Alimentación de 10 L/min de aire directamente al lecho, en las 4 zonas

†† Determinado experimentalmente ya que no estaba reportado

Fuente: Recopilación propia de información contenida en reportes de pruebas de suplidores

Es importante resaltar que ambas compañías realizaron numerosas pruebas donde variaban el tiempo de residencia y la relación aire/coque, con el fin de lograr establecer las condiciones de operación óptimas para obtener un producto con las características deseadas por Intevep, sin embargo, en la mayoría de las pruebas se tuvieron problemas operacionales como la presencia de llama en alguna de las zonas de calentamiento y el descontrol de las temperaturas del lecho con respecto a los valores de ajuste en los controladores. Adicionalmente, los resultados no siempre fueron reproducibles, en algunos casos se atribuye a la técnica seleccionada para caracterizar los productos y en otros a las dificultades ya mencionadas para controlar la combustión.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo General

Incrementar la capacidad de producción de un horno rotatorio para producir a escala piloto un aditivo carbonoso base coque, empleado en reactores de hidroconversión de crudos pesados en fase lodosa, evaluando los parámetros de operación necesarios para diseñar una propuesta de modificación del sistema actual.

I.3.2 Objetivos Específicos

- ❖ Identificar los parámetros de operación más influyentes en el tratamiento térmico del coque de petróleo en un horno rotatorio, tomando como referencia el estado del arte en la materia, pruebas de producción del aditivo carbonoso realizadas en hornos similares y el trabajo previo en el sistema actual.
- ❖ Diseñar y ejecutar un programa de pruebas donde se varíen los parámetros de operación en el horno rotatorio, tales como, flujo de alimentación, ángulo de inclinación, velocidad de rotación, temperaturas del lecho y la relación aire / coque, que permita incrementar la capacidad de producción del aditivo.
- ❖ Determinar las condiciones óptimas de operación, mediante la caracterización textural de las muestras obtenidas en la fase de pruebas, en cuanto a distribución de tamaños de partícula, área y estructura superficial, volumen de poros y resistencia mecánica.
- ❖ Determinar las limitaciones tanto operacionales como de los equipos que presenta el sistema actual de producción del aditivo carbonoso base coque.
- ❖ Diseñar una propuesta técnicamente factible de modificación del sistema actual de producción del aditivo carbonoso que permita un incremento en la capacidad de procesamiento en base a las limitaciones encontradas.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 La tecnología HDHPLUS®

HDHPLUS® es una tecnología de hidroconversión catalítica licenciada por PDVSA Intevep, para conversión profunda de cargas refractarias de residuo de vacío, independientemente del contenido de azufre, metales, asfaltenos o carbón Conradson (Angeles y col, 2008). El proceso de hidrocraqueo de la tecnología HDHPLUS®, es llevado a cabo en un reactor trifásico tipo columna de burbujeo de flujo ascendente donde el residuo, bajo condiciones de hidroconversión (alta presión parcial del gas y altas temperaturas), en presencia de hidrógeno, un aditivo sólido y un catalizador, se transforma en fracciones livianas de mayor valor agregado (Castillo, 2006).

La alimentación se lleva a cabo mezclando el residuo de vacío con las partículas del aditivo carbonoso base coque. La suspensión que se forma es bombeada y precalentada a alta presión y temperatura para luego mezclarse, corriente arriba, con el catalizador disperso. Esta mezcla se introduce en el reactor trifásico al cual se alimenta el hidrógeno gaseoso en co-corriente. El producto de la hidroconversión que sale del reactor, pasa al separador de alta temperatura y presión, donde la corriente de vapor obtenida, que está conformada por hidrocarburos livianos, pasa a una unidad de hidroprocesamiento secuencial (SHP), que no es más que un proceso convencional de hidrocraqueo para optimizar los productos de la hidroconversión. El producto de fondo del separador, el cual es un líquido pesado y viscoso tipo lodo, pasa a una unidad de destilación al vacío, de la cual se recupera una corriente gaseosa de gasóleo pesado hidrocraqueado, que puede alimentarse también a la unidad SHP, y un producto de fondo rico en metales con alto porcentaje de partículas sólidas que pasa a una unidad de recuperación de metales (Molina y col., 2009) (Bellussi y col., 2013). En la Figura N° 1, se visualiza el diagrama de flujo básico de la tecnología.

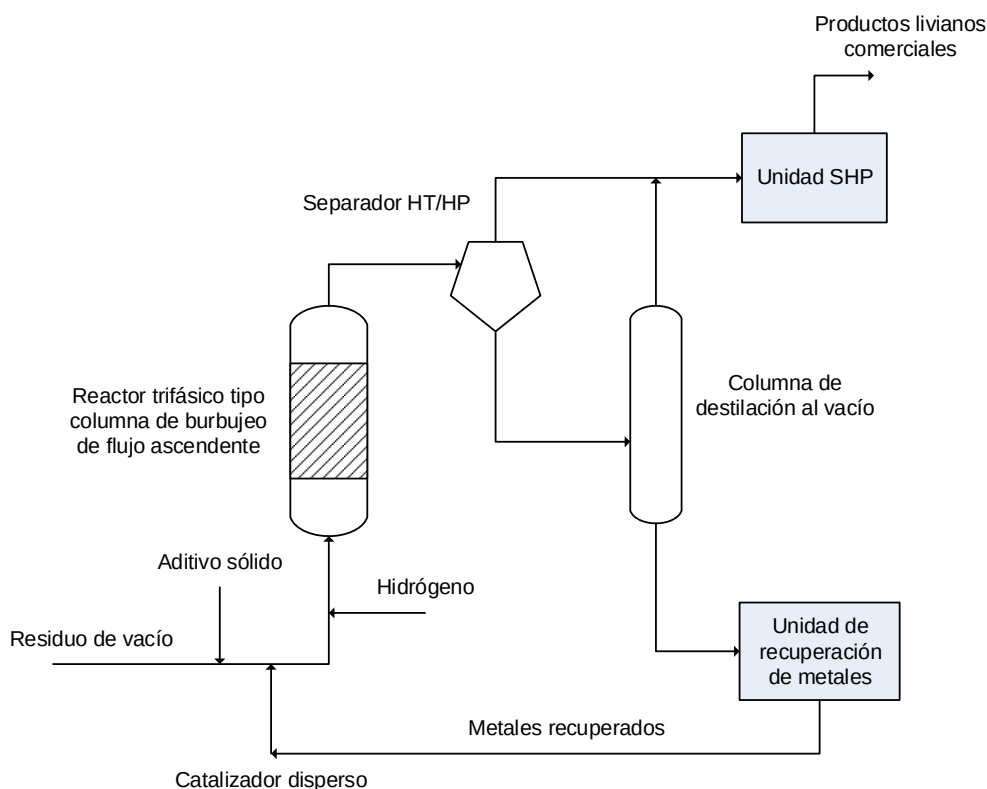


Figura N°1: Diagrama de flujo de la tecnología HDHPLUS®
Fuente: Castillo (2006) y Molina y col. (2009)

La tecnología de Hidroconversión, Destilación, Hidrotratamiento (HDHPLUS®) que se implementará comercialmente por primera vez en Venezuela, se diferencia de otras tecnologías de este tipo entre otras cosas, por el uso de un aditivo sólido carbonoso de distribución de tamaños de partícula mayores a los del catalizador disperso, y que contribuye en general a aumentar la conversión del residuo.

II.2 Aditivo base coque

La función del aditivo carbonoso en los reactores de hidroconversión en fase lodosa comprende específicamente: controlar la formación de lodos y espuma en el reactor, favorecer la dinámica de fluidos, promover la uniformidad de temperatura en el medio, y servir como trampa de contaminantes metálicos y asfaltenos (Molina y col., 2009).

Este aditivo carbonoso debe cumplir con ciertas características físicas y superficiales para su uso en los reactores de hidroconversión. Dentro de estas características se encuentran (Galarraaga y col., 2002):

- 1) Distribución de tamaños de partículas: las partículas no deben tener tamaños demasiado grandes para asegurar la fluidización de los sólidos en el reactor y el control de la espuma en el medio. Tampoco deben ser demasiado pequeñas porque se favorecería el arrastre de las partículas más finas que podrían generar problemas en el separador caliente.
- 2) Área superficial y volumen de poros: el área superficial y volumen de poros tiene efecto directo sobre la retención de contaminantes que provienen de la carga alimentada, la generación de poros de tamaño adecuado asegura la disponibilidad de sitios donde se depositen y retengan asfaltenos y metales, sin embargo, un volumen de poros muy alto, puede significar la disminución de la resistividad mecánica del aditivo.
- 3) Resistividad mecánica: la fragilidad del material es la tendencia a formar finos debido al estrés mecánico al que se someten las partículas sólidas en un lecho fluidizado. Si el aditivo obtenido es muy frágil, se fragmentará o fracturará dentro del reactor, formando más partículas finas y afectando la distribución de tamaños de partículas original, lo que trae problemas operacionales en el reactor.

El aditivo carbonoso se genera a partir de coque de petróleo retardado venezolano, puntualmente del coque producido en el mejorador de Petroanzoátegui.

II.2.1 Coque de petróleo como materia prima

El coque de petróleo es un sólido negro de alto contenido de carbono (>80%), azufre y cenizas, que se obtiene como subproducto de los procesos de refinación y mejoramiento de crudos (Birghila y col., 2011).

El coque que se genera vía craqueo térmico, posee diferentes características dependiendo del tipo de petróleo que se procesa, y del tipo de craqueo al que se somete (Tillman y Harding, 2004), en el caso de Venezuela, se cuenta con cargas de petróleo pesado y extra pesado provenientes de la faja petrolífera del Orinoco Hugo Rafael Chávez Frías, los cuales se caracterizan por su alto contenido de metales, azufre y asfaltenos; y se procesa principalmente, mediante la tecnología de coquificación retardada, lo que genera un coque con alto contenido de azufre, compuestos volátiles, y de metales como vanadio y níquel.

En la Tabla N°2 se muestra la composición típica y las características propias del coque de petróleo generado en los complejos mejoradores venezolanos, que es la materia prima para generar el aditivo carbonoso.

Tabla N°2: Composición y características del coque de petróleo venezolano

Elemento (%p/p)	Cardón	Petrocedefío	Petroanzoátegui
Carbón	87 - 88	82 - 85	85,2 – 89,4
Hidrógeno	4,8 - 5	3,1 – 5,0	3,7 – 5,1
Azufre	3,70 – 4,96	4,5	4,2 – 5,2
Vanadio	0,18 – 0,29	0,213	0,16 – 0,24
Níquel	0,04	0,042	0,01 – 0,05
Hierro	0,029 – 0,049	0,012 – 0,031	0,01 – 0,06
Cenizas	0,5 - 2	0,54	0,20 – 0,68
Volátiles	8 - 12	10,5	9,9 - 14
Densidad de bulto (Kg/m ³)	1346	884	600 - 961
HGI	70 - 80	58	40 - 70
Humedad (%p)	12	12	9 - 12
Volumen de poro con CO ₂ @ 0°C (cm ³ /g)	-	0,0030	0,0028
Área superficial con CO ₂ @ 0°C (m ² /g)	10	24,77	23,37
Tamaño máximo de partícula (cm)	0,029 – 0,049	5	5

Fuente: PDVSA-Intevep

II.2.2 Características del aditivo sólido carbonoso

La Tabla N°3 resume las características físicas y superficiales que debe poseer el sólido.

Tabla N°3: Especificaciones del aditivo carbonoso base coque

Especificación (unidad)	Valor
Tamaño mínimo de partícula (μm)	212
Tamaño máximo de partícula (μm)	850
Porcentaje máximo de partículas finas $<212 \mu\text{m}$ (%p)	1,4
Volumen de poro con CO_2 @ 0°C (cm^3/g)	0,01 - 0,16
Área superficial con CO_2 @ 0°C (m^2/g)	200 - 400

Fuente: PDVSA-Intevep

II.2.3 Producción del aditivo base coque

Para producir el aditivo se somete el coque de petróleo a varias etapas de molienda y clasificado, donde se asegura la obtención de la distribución de tamaños de partícula adecuada. Luego, el coque con el intervalo de tamaño de partícula deseado, pasa a una etapa de tratamiento térmico donde se genera la porosidad y las propiedades superficiales requeridas; posteriormente, el material se tamiza nuevamente de ser necesario, para asegurar la obtención del aditivo en especificación (Molina y col., 2009).

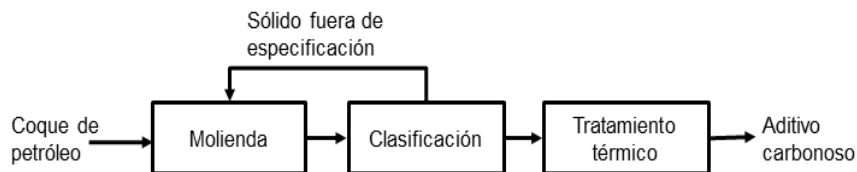


Figura N°2: Diagrama esquemático del proceso de producción de aditivo carbonoso a escala piloto

Fuente: Molina y col. (2009)

El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno rotatorio de calentamiento indirecto, que opera de forma continua, y donde se lleva a cabo una oxidación parcial del coque bajo condiciones de combustión controladas. Las partículas sólidas tienden

a formar un lecho regular a lo largo del horno y, al ponerlas en contacto con el aire que circula a contracorriente, se facilita la transferencia de calor y masa entre ambas fases, manteniendo bajo control las temperaturas en el lecho y la relación de flujo entre los reactantes. En el proceso térmico, se produce el desprendimiento del material volátil que contiene el sólido en su composición, y, posteriormente, se da la oxidación del material carbonoso que va a permitir la generación de porosidad, la cual debe ser del tamaño adecuado para los fines del aditivo en el reactor de hidroconversión (Molina y col., 2009).

II.3 El horno rotatorio

Un horno rotatorio es un equipo intercambiador de calor y masa asociado a operaciones con sólidos, es de geometría cilíndrica, gira sobre su propio eje y presenta cierta inclinación respecto a la horizontal, lo que permite el desplazamiento de sólidos a lo largo de su longitud. Generalmente se encuentra rodeado de una estructura compuesta de materiales refractarios para evitar las pérdidas de calor hacia el medio, pueden ser de calentamiento directo o indirecto (Boteng, 2008) (Coral, 2011).

En los hornos de calentamiento indirecto, el cilindro rotatorio se calienta, bien sea mediante resistencias ubicadas en la estructura refractaria o mediante sistemas de combustión individuales en su estructura (Boateng, 2008). La figura N°3 muestra un dibujo representativo de un horno rotatorio de calentamiento indirecto señalando sus componentes básicos.

Los hornos de calentamiento indirecto se utilizan en aplicaciones de: calcinación, reducción, oxidación controlada, carburización, reacciones en estado sólido entre otros (Heydenrych, 2001) (Boateng, 2008). Los hornos de calentamiento indirecto presentan ventajas para la oxidación controlada de materiales ya que poseen diversas zonas de calentamiento que se controlan por separado y esto permite mantener un control estricto de las temperaturas. Además del hecho de que el movimiento

rotacional no es agresivo para el material particulado por lo que no se le modifica su estructura física en el proceso.

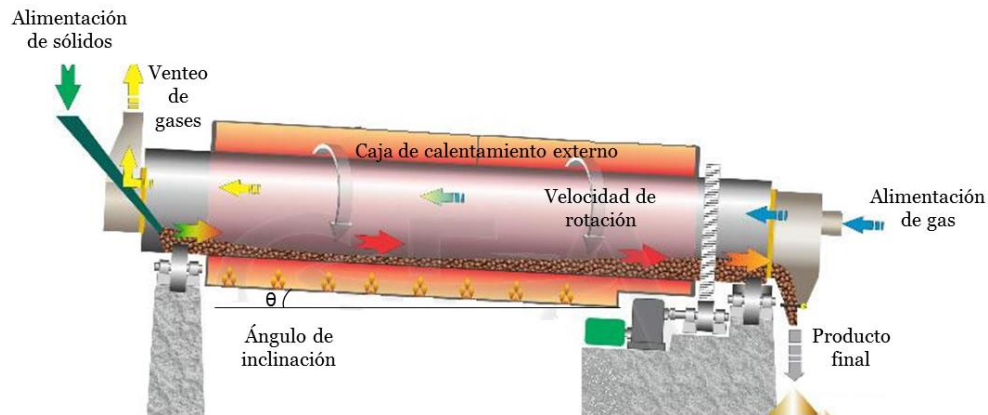


Figura N°3: Dibujo representativo de un horno rotatorio de calentamiento indirecto
Fuente: <http://www.gea.com>

II.3.1 Funcionamiento del horno rotatorio

Durante el proceso térmico de los materiales particulados dentro del horno, la transferencia de calor ocurre por los mismos mecanismos de cualquier lecho empacado. Se da la radiación y conducción desde las paredes del cilindro hacia el lecho, y las pérdidas de calor hacia el medio por radiación y convección desde las paredes del horno, los gases calientes dentro del cilindro también intercambian energía con el lecho por radiación y convección (Figura N°4). Los modos de transferencia de calor que se dan dentro del lecho, pueden ser de partícula a partícula por conducción y radiación, así como también, entre el aire y las partículas por convección a través de los espacios vacíos entre ellas (Figura N°5) (Boateng, 2008).

El transporte de sólidos a través del cilindro se da por la acción combinada de dos clases de movimiento: el axial, que es el desplazamiento a lo largo del eje del horno y el transversal, que es el movimiento rotacional en la sección transversal del cilindro. Dependiendo de la velocidad de rotación del horno, se pueden presentar distintos regímenes de movimiento los cuales se muestran en la figura 6 (Boateng, 2008).

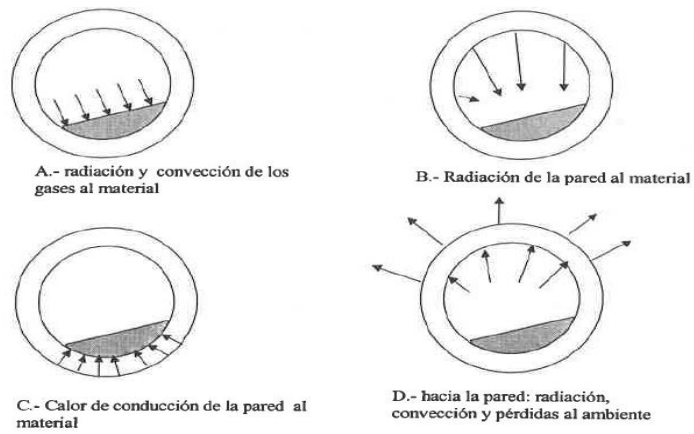
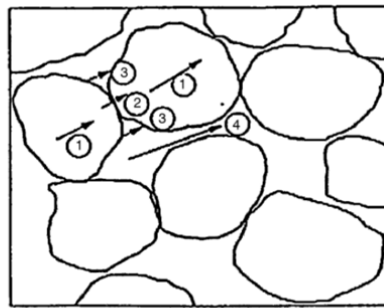


Figura N°4: Transferencia de calor entre el cilindro rotatorio y el lecho de sólidos
Fuente: Boteng (2008)



- (1) Conducción interna (2) Conducción entre partículas
(3) Radiación entre partículas (4) Convección a través de espacios vacíos

Figura N°5: Mecanismos de transferencia de calor entre partículas en el lecho de sólidos
Fuente: Boteng (2008)

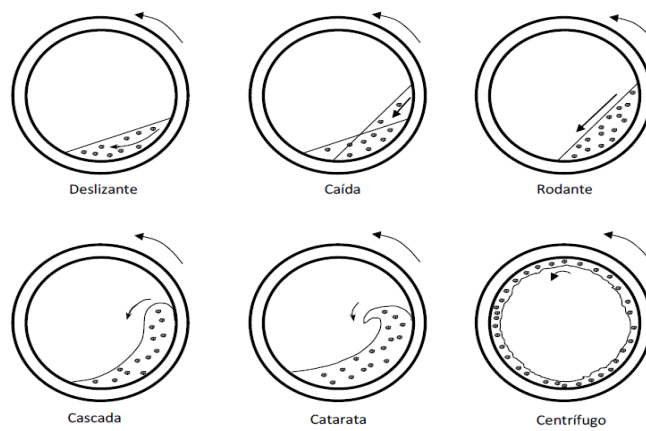


Figura N°6: Esquemas del movimiento de flujo transversal en un horno rotatorio
Fuente: Boteng (2008)

En el modo deslizante, los sólidos se desplazan muy suavemente sobre las paredes del cilindro y se considera que no presentan interacción con el flujo de gas a contracorriente, este régimen de flujo se da a velocidades de rotación muy bajas. Siguiendo un aumento de velocidad progresivo, eventualmente se da el modo caída, donde el lecho de sólidos se eleva con la pared del cilindro hasta que se vence el ángulo de reposo del material y luego éste desciende en forma uniforme. En el modo cascada y catarata, el movimiento de los sólidos es agresivo y se forman olas dentro del cilindro que terminan dispersando el material en forma de lluvia. En el extremo de máxima velocidad, se da el régimen de flujo tipo centrífugo donde el sólido se adhiere a la pared del cilindro y gira a la misma velocidad manteniéndose prácticamente estático. La mejor condición de flujo es la denominada rodante, donde se pueden distinguir dos capas en el lecho: una capa activa y una capa pasiva o estacionaria (Boteng, 2008) (Coral, 2011).

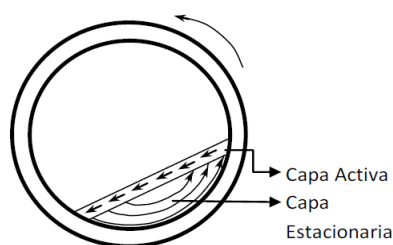


Figura N°7: Régimen de flujo rodante en un horno rotatorio
Fuente: Boteng (2008)

La capa activa es la que intercambia calor y masa con los gases que circulan a contracorriente y se va renovando con material de la capa estacionaria a medida que gira el cilindro, maximizando el mezclado y el contacto sólido-gas (Heydenrych, 2001) (Boateng, 2008).

La naturaleza del flujo de sólidos en un horno rotatorio puede cambiar significativamente con las características del material, el tamaño del horno, la velocidad de rotación y la carga del horno (Boateng, 2008).

El tiempo que tardan los sólidos alimentados en salir del horno se denomina tiempo de residencia medio (t_R) y es una medida del tiempo que pasan los sólidos

intercambiando masa y energía con la fase gaseosa dentro del horno, por lo que, tanto el avance de la reacción como las características del producto final dependen de éste. El tiempo de residencia se ve influenciado por el régimen de flujo que se presente en el lecho, el cual depende de la velocidad de rotación, el grado de carga y las propiedades reológicas del material (Sullivan y col., 1927).

Para este tipo de hornos de uso continuo, el tiempo de residencia se determina como:

$$t_R = \frac{P_{activo}}{F_{sólidos}} * \frac{60 \text{ min}}{1h} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

t_R : tiempo de residencia total (min).

Pactivo: peso activo, que equivale a la cantidad total de sólido retenido en el cilindro (kg).

Fsólidos: flujo de sólidos a la descarga, determinado mediante la Ec. 5 (kg/h).

El tiempo de residencia efectivo (t_{Re}), es aquel tiempo que pasan los sólidos dentro de la zona efectiva de calentamiento del cilindro rotatorio, este tiempo viene determinado por la relación entre la longitud de la zona de calentamiento que proveen las resistencias externas y la longitud total del cilindro rotatorio. Este tiempo se determina como:

$$t_{Re} = t_R * \frac{Lc}{Lt} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:

t_{Re} : tiempo de residencia efectivo (min).

Lc: longitud de la zona de calentamiento del horno rotatorio (m).

Lt: longitud total del horno rotatorio (m)

El grado de carga o porcentaje de carga (%C) se refiere a la fracción del volumen del cilindro rotatorio que es ocupado por el material procesado, lo que es indicativo de la profundidad o espesor del lecho de sólidos. A mayor porcentaje de carga en el horno, mayor es el espesor del lecho.

El porcentaje de carga se determina según la siguiente ecuación:

$$\%C = \frac{V_{activo}}{V_{cilindro}} * 100\% \quad (Ec.3)$$

Donde:

%C: grado de carga (%).

Vactivo: volumen activo (m³), determinado según la Ec.4.

Vcilindro: volumen total del cilindro rotatorio (m³).

$$V_{activo} = \frac{P_{activo}}{\rho_a} \quad (Ec.4)$$

Donde:

ρ_a : densidad aparente del sólido (kg/m³).

Existen ciertas estructuras denominadas internos, que se instalan al cilindro rotatorio con el fin de mejorar el mezclado de los sólidos y aumentar el tiempo de residencia. Estas estructuras pueden ser tipo deflectores (*baffles*) (Figura N°8-a,b), que aumentan la retención en el cilindro, el mezclado de los sólidos y el tiempo de residencia. Los deflectores a su vez presentan diferentes geometrías y los más comunes son los rectos y los rectangulares. Los internos tipo paredes anulares (Figura N°8-c), constituyen un impedimento al desplazamiento axial de los sólidos y por tanto aumentan el tiempo de residencia de los sólidos, sin embargo no influyen en el mezclado del lecho.

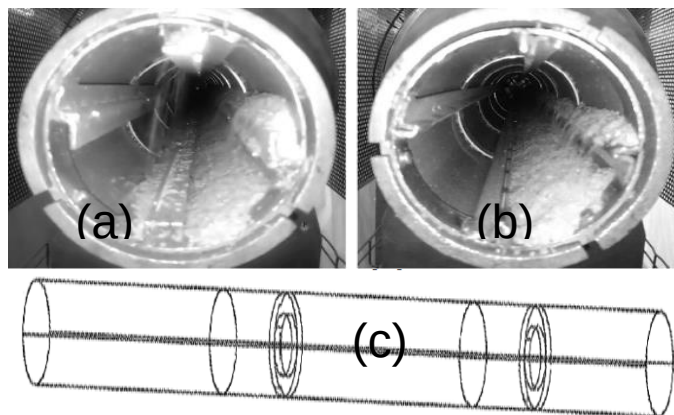


Figura N°8: Internos de un horno rotatorio: (a) Deflectores longitudinales rectangulares, (b) Deflectores longitudinales rectos, (c) Paredes anulares concéntricas

Fuente: Bongo y col., (2014)

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

En la Figura N°9 se esquematiza en un diagrama de bloques la metodología empleada para lograr los objetivos planteados.

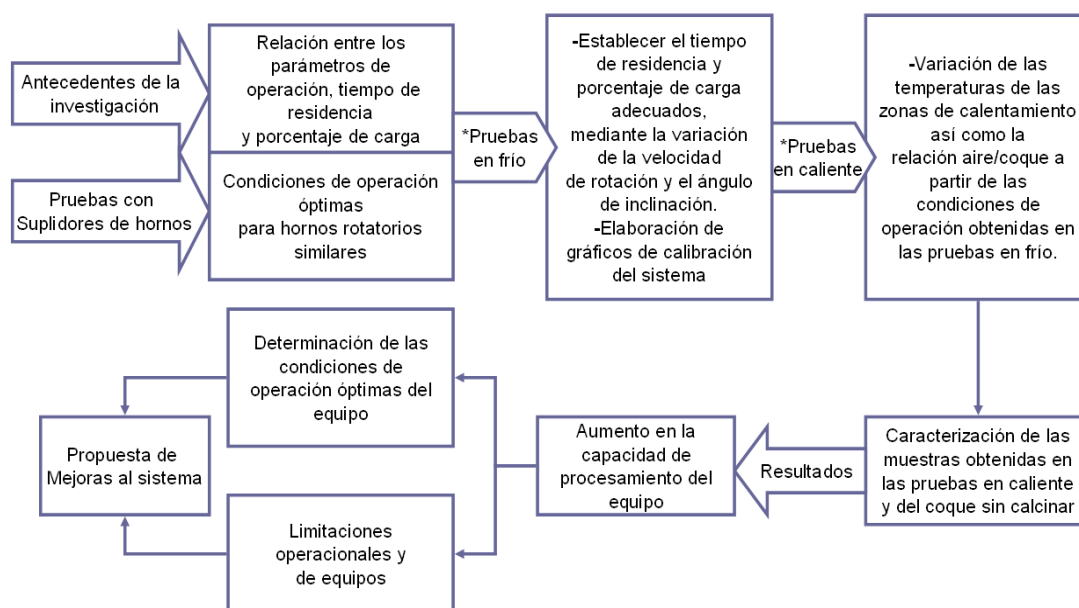


Figura N°9: Esquema general de la metodología
Fuente: Propia

III.1 Preparación del material

El material utilizado en el estudio fue previamente procesado por la empresa Proyectos 1504 C.A., la cual se encargó de moler y clasificar el coque proveniente del mejorador Petroanzoátegui.

III.2 Pruebas en horno rotatorio

Las pruebas se realizaron en un horno rotatorio marca HARPER, modelo KOU-7D78-RT-18, que opera a presión atmosférica y a temperaturas de hasta 1000 °C. Sus dimensiones son: longitud efectiva de calentamiento = 1,98 m (78”), longitud total = 2,97 m (120”) y diámetro interno= 0,178 m (7”). De acuerdo a su manual, el motor

acoplado a la cadena que hace girar al cilindro rotatorio, puede trabajar a velocidades entre 1 y 12 rpm, mientras que la inclinación puede ser ajustada manualmente en el intervalo entre 0 y 2,4° con respecto a la horizontal. El tipo de deflectores longitudinales que posee internamente a lo largo del cilindro son de tipo rectos y de pared anular. La figura N°10 representa un dibujo esquemático del sistema descrito a continuación.

La tolva de alimentación tiene una capacidad entre 15 y 20 Kg y el sistema de alimentación al horno consta de un tornillo sin fin, al que se le puede regular el porcentaje de apertura dependiendo del flujo de alimentación que se requiera. La alimentación a la tolva es manual y los sólidos caen por gravedad hasta el tornillo sin fin ubicado en el eje del cilindro giratorio. El nivel de llenado de la tolva debe mantenerse constante alimentando 1,5 kg de coque cada 30 min.

El aire se alimenta a temperatura ambiente (20-25 °C) y a una presión de 50 psig; por el extremo de descarga del horno a contracorriente del sólido, y su flujo se puede controlar mediante la manipulación de una válvula de compuerta. Un medidor de flujo ubicado en la línea de aire indica el flujo volumétrico a dichas condiciones de P y T.

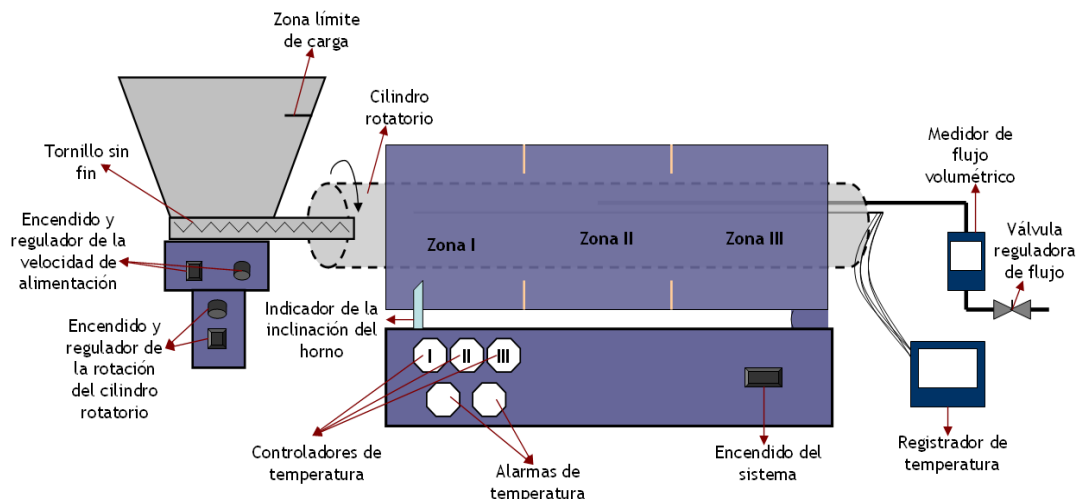


Figura N°10: Dibujo esquemático del sistema a emplear
Fuente: Propia

El horno consta de tres zonas de calentamiento, tanto la primera como la tercera zona, ubicadas en los extremos del horno, poseen 3 termocuplas asociadas, la segunda zona, que se encuentra aproximadamente en la mitad de la longitud del horno, se le asignan 4 termocuplas, las cuales envían las lecturas a un registrador de temperaturas.

III.2.1 Determinación de los intervalos de operación

Según los resultados de las pruebas realizadas con los suplidores de hornos comerciales, que se encuentran resumidos en la Tabla N°1 de la sección de antecedentes, el tiempo de residencia óptimo del material en la zona efectiva de calentamiento en el horno rotatorio debería estar entre 18 y 32 minutos y el porcentaje de carga del horno con respecto al volumen total del cilindro rotatorio debería ser menor al 10%. Actualmente, el tiempo de residencia en la zona efectiva usado en Intevep típicamente para producir el aditivo carbonoso es de 37 minutos y el porcentaje de carga nunca ha sido medido.

En la Tabla N° 1 también se puede observar que las velocidades de rotación usadas en las pruebas con los fabricantes (3,3-6,0 rpm) son mayores a las usadas tradicionalmente en Intevep (2,5 rpm) para la producción del aditivo carbonoso. Esto surge de la necesidad de disminuir la carga retenida en el horno al aumentar el flujo de alimentación, por lo que en este estudio las velocidades de rotación a probar se establecieron entre 2,5 y 7 rpm.

Por otro lado, los ángulos trabajados por los suplidores presentados en la Tabla N° 1, varían desde 0,6 a 1,2°; siendo 1,2° el ángulo usado típicamente en Intevep para producir el aditivo carbonoso. En esta investigación se estableció un intervalo desde 0,7° (por la precisión del sistema), hasta 1,7°, ya que se necesitaron probar diferentes ángulos de inclinación para lograr un tiempo de residencia y porcentaje de carga dentro de los intervalos establecidos. En este caso se esperaba que los ángulos de inclinación bajos (menores a 1,2°), produjeran altos tiempos de residencia mientras que los ángulos mayores (por encima de 1,2°), produjeran bajos porcentajes de carga.

A pesar de que las relaciones aire-coque empleadas en las pruebas con los suplidores oscilaron en el intervalo de 0,85 a 1,60 metros cúbicos estándar de aire por kilogramo de coque (m^3/Kg), se decidió definir el intervalo de estudio entre 0,9 y 2,6 m^3/Kg , tomando en cuenta: i) el hecho de que un mayor flujo de aire podría incrementar la oxidación y por ende promover la formación de un mayor número de poros en el aditivo, ii) los resultados más favorables obtenidos por Arellano (2001) fueron a 2,6 m^3/Kg y iii) la relación aire-coque usada tradicionalmente en Intevep es de 2,0 m^3/Kg .

Las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la producción del aditivo carbonoso, tanto a nivel de Intevep como de los suplidores comerciales, está alrededor de los 550°C en la zona central del horno, sin embargo, en algunos casos se reportaron problemas operacionales a dichas temperaturas, lo que se atribuyó a la mayor cantidad de carga en el equipo; debido a esto se decidió probar temperaturas de reacción entre 10 y 15°C menores a la temperatura promedio utilizada (550°C) asegurando que ocurra la reacción de combustión, la cual comienza a partir de los 400°C. No obstante según los resultados de Arellano (2001), se obtiene mayor pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura, lo cual puede generar mayor porosidad en el material, por lo que se decidió también evaluar el efecto del aumento de las temperaturas tomando como valor límite de la zona central del horno 560°C; así el intervalo de temperaturas de reacción a variar en la zona central del horno quedó establecido entre 535 y 560 °C.

Para el estudio de las variables de operación, se decidió dividir las pruebas en dos etapas las cuales serán detalladas a continuación.

III.2.2 Etapa de pruebas en frío

En esta etapa se realizaron una serie de ensayos sin generar la combustión del coque, para determinar las condiciones de operación (inclinación, velocidad de rotación y apertura del tornillo alimentador) que permitiesen procesar un flujo de sólidos mayor

al utilizado tradicionalmente en el horno rotatorio de Intevep, manteniendo los tiempos de residencia en la zona efectiva de calentamiento y los porcentajes de carga dentro de los intervalos establecidos anteriormente (18 - 37 min y menor al 10% respectivamente).

Estas pruebas sirvieron a su vez, para generar los gráficos de calibración del equipo, por lo que se realizó un barrido de ángulos y velocidades de rotación para distintos flujos de sólidos. Se procedió a trabajar entonces con los siguientes flujos: 3 Kg/h, 5 Kg/h y 7 Kg/h; para cada uno de los cuales se tuvieron tres inclinaciones: la inclinación trabajada a condiciones normales de operación, 1,2°, un ángulo por debajo de 0,7°, y un ángulo por arriba de 1,7°. Adicionalmente, se probaron tres velocidades de rotación por encima de la velocidad base (4 rpm; 5,5 rpm y 7 rpm).

Las combinaciones de dichas condiciones y la cantidad de pruebas a realizar se muestran en la Tabla N°4.

Tabla N°4: Variación de las condiciones de operación para las pruebas en frío

Número de prueba	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Flujo de sólidos (kg/h)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Inclinación respecto a la horizontal	0,7	0,7	0,7	0,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7	1,7	1,7
Velocidad de rotación (rpm)	2,5	4	5,5	7	2,5	4	5,5	7	2,5	4	5,5	7
Número de prueba	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Flujo de sólidos (kg/h)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Inclinación respecto a la horizontal	0,7	0,7	0,7	0,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7	1,7	1,7
Velocidad de rotación (rpm)	2,5	4	5,5	7	2,5	4	5,5	7	2,5	4	5,5	7
Número de prueba	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Flujo de sólidos (kg/h)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Inclinación respecto a la horizontal	0,7	0,7	0,7	0,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,7	1,7	1,7	1,7
Velocidad de rotación (rpm)	2,5	4	5,5	7	2,5	4	5,5	7	2,5	4	5,5	7

En la siguiente figura se muestra el procedimiento experimental que se siguió para la realización de las pruebas en frío.

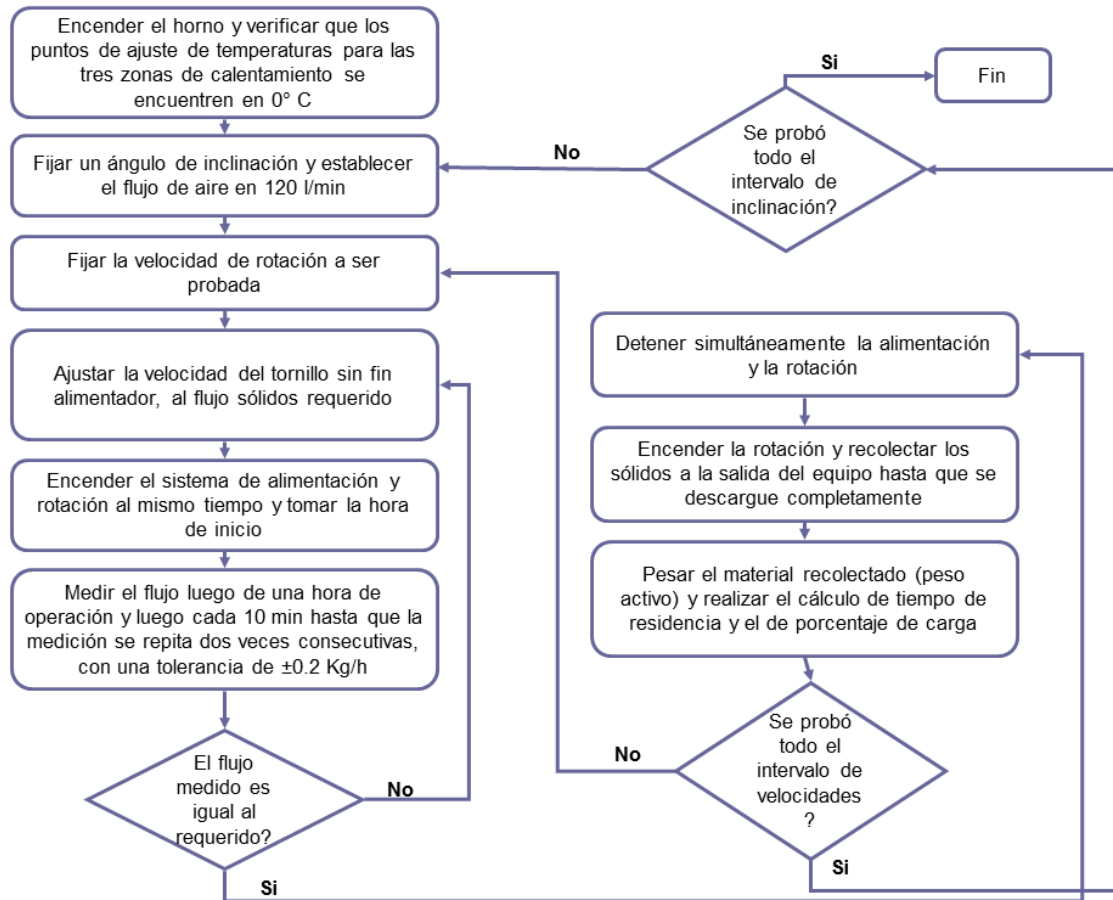


Figura N°11: Procedimiento experimental para las pruebas en frío
Fuente: Propia

Para medir el flujo de sólidos se debe pesar previamente un recipiente vacío y luego recolectar el material que sale por la descarga del horno durante 1 minuto (Figura N°12), este flujo equivaldrá a la tasa de alimentación proveniente del tornillo sin fin, ya que se asume que las pérdidas de masa debidas al arrastre de partículas por el gas que circula a contracorriente son despreciables. De esta forma se determina la apertura del tornillo sin fin que genera el flujo de alimentación requerido.



Figura N°12: Recolección de sólidos a la descarga del horno.
Fuente: Procedimiento de operación del horno rotatorio Peña (2013)

Luego de recolectar los sólidos a la descarga por un minuto, se pesa el recipiente lleno y se le resta el peso del recipiente vacío, y esta diferencia será el flujo de sólidos:

$$F_{\text{sólidos}} = \frac{(PR - PRV)}{1 \text{ min}} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde:

$F_{\text{sólidos}}$: flujo de sólidos a la descarga (Kg/h).

PR: peso del recipiente lleno (Kg).

PRV: peso del recipiente vacío (Kg).

El tiempo de residencia y el porcentaje de carga en el horno se calculan según las ecuaciones (1) y (3) presentadas en la sección del marco teórico.

III.2.3 Etapa de pruebas en caliente

Una vez estudiadas las condiciones de operación tales como: flujo de alimentación, ángulo de inclinación, y velocidad de rotación, se procedió a estudiar el efecto de las temperaturas y la relación aire-coque sobre las características del producto.

Se tomaron para el estudio, tres condiciones fluidodinámicas distintas (en cuanto a tiempo de residencia y porcentaje de carga) para dos flujos de sólidos superiores al usado típicamente en la producción del aditivo carbonoso (Base + Δ), a los cuales se

les varió tanto las temperaturas como el flujo de aire. Para cada condición fluidodinámica, se realizó una experiencia con las temperaturas y el flujo de aire utilizados normalmente en la producción del aditivo (Cond. Base); luego, se variaron las temperaturas de las zonas de calentamiento (Δ Temp), y posteriormente se varió la relación aire-coque mediante la manipulación del flujo de aire (> aire).

En la Tabla N°5 se presentan las combinaciones y la cantidad de pruebas mencionadas.

Tabla N°5: Variación de los parámetros de operación para las pruebas en caliente

N° Prueba	Flujo de sólidos (Kg/h)	Condiciones fluidodinámicas (t_R , %C)	Condiciones de proceso (temperaturas, relación aire/coque)	N° Prueba	Flujo de sólidos (Kg/h)	Condiciones fluidodinámicas (t_R , %C)	Condiciones de proceso (temperaturas, relación aire/coque)
37	Base + Δ	a	Cond. Base	46	Base + Δ'	a'	Cond. Base
38			Δ Temp.	47			Δ Temp.
39			> aire	48			>aire
40		b	Cond. Base	49		b'	Cond. Base
41			Δ Temp.	50			Δ Temp.
42			> aire	51			>aire
43		c	Cond. Base	52		c'	Cond. Base
44			Δ Temp.	53			Δ Temp.
45			> aire	54			> aire

En la figura 13 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento experimental seguido para realizar las pruebas en caliente.

III.3 Caracterización de las muestras

Para determinar si el sólido obtenido luego de las pruebas de tratamiento térmico se encuentra dentro de las especificaciones del aditivo carbonoso, se realizaron los estudios de las características superficiales tales como: distribución de tamaños de partícula, área superficial, distribución de volumen de poros, resistividad mecánica y estructura porosa.

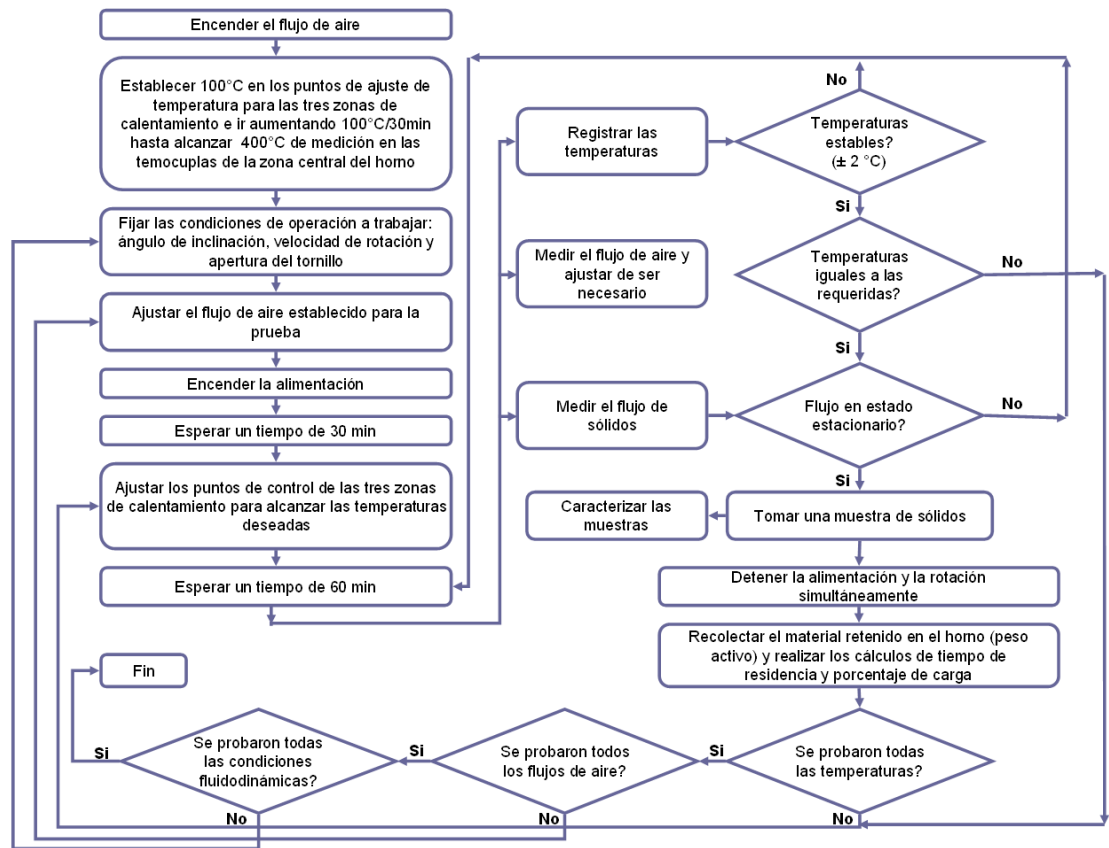


Figura N°13: Procedimiento experimental para las pruebas en caliente
Fuente: Propia

III.3.1 Distribución de tamaño de partículas

La distribución de tamaños de partículas refleja la cantidad de sólidos correspondientes a cada tamaño de partícula determinado que hay en una muestra, se expresa normalmente en porcentaje en peso en función a la masa total de la muestra.

III.3.1.1 Técnica de difracción láser

La caracterización se llevó a cabo en un equipo marca HORIBA, modelo LA-950V2. Por vía seca, la muestra es alimentada hacia una celda donde se registra el patrón de difracción y se obtiene la distribución de tamaños de partículas expresada como distribución por volumen. La presión del aire fue de 0,2 MPa.

Cada muestra de sólidos se corrió 3 veces para asegurar una mínima desviación en los resultados, y la distribución de tamaños de partícula por volumen total de cada muestra se tomó como el promedio de las 3 corridas.

III.3.1.2 Tamizado

La técnica de tamizado consiste en colocar una cantidad conocida de material en el tope de un conjunto de tamices estándares, los cuales son agitados a condiciones estándares de vibración, por un período de tiempo específico. Una vez cumplido el tiempo establecido, la cantidad de muestra retenida en cada tamiz así como en la bandeja de fondo es pesada.

Para el presente estudio se seleccionaron 9 tamices con un tamaño de malla entre 20 mesh y 70 mesh, el cual está alrededor del intervalo de tamaño de partícula deseado para el aditivo carbonoso (850 micrones-212 micrones). El tiempo de agitación fue de 2 minutos y la distribución de tamaño de partículas se calculó de la siguiente forma:

$$P_i = \left(\frac{m_{retenida(i)}}{m_{total}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

P_i : porcentaje retenido en el tamiz “i” (%).

$m_{retenida(i)}$: masa de material retenida en el tamiz “i” (g) y se determina como se muestra en la Ec. 7.

m_{total} : suma total de los pesos retenidos en los tamices (g).

$$m_{retenida(i)} = (m_{tamizLleno(i)} - m_{tamizVacio(i)}) \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$m_{tamizLleno}$: peso del tamiz “i” lleno después del tamizado (g).

$m_{tamizVacio}$: peso del tamiz “i” vacío (g).

III.3.2 Área superficial y distribución de volumen de poros

La medición del área superficial y volumen de poros de un sólido, se realiza normalmente mediante la técnica de adsorción física de gases, en la cual, se cuantifica la cantidad del compuesto gaseoso que se adsorbe sobre la superficie del sólido para distintas presiones relativas del gas, a una misma temperatura.

La técnica de fisisorción se puede realizar con distintos tipos de gases como N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, entre otros, y el uso de uno u otro va a depender del tipo de material que se somete al estudio y el resultado que se requiera analizar. Para el caso de los materiales carbonosos que presentan microporos en su estructura, se recomienda que el análisis se lleve a cabo con CO₂ a 0 °C, complementando el estudio con N₂ a -196 °C; ya que el primero da un mejor estimado en cuanto al área de microporos y volumen de microporos, mientras que el segundo es la técnica más empleada para la medición de área superficial cuando se tienen mesoporos en la estructura del sólido (Lozano y col., 2004).

III.3.2.1 Adsorción con CO₂ a 0 °C

El análisis se llevó a cabo en un equipo marca Micromeritics, modelo ASAP 2020; en el cual se realiza inicialmente un pretratamiento de la muestra a 150 °C, y una presión de vacío por el orden de $1,46 \times 10^{-4}$ bar por 20 horas. Posteriormente se coloca el portamuestras en un baño de etilenglicol y agua para mantener la temperatura estable a 0 °C, mientras se inyectan los pulsos de gas a diferentes presiones relativas. El método de cálculo programado en el equipo de adsorción por CO₂ es el método volumétrico estático y determina el volumen de poros mediante las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov.

III.3.2.2 Adsorción con N₂ a -196 °C

Este análisis se realizó en un equipo marca Micromeritics, modelo Tristar 3000; previo al análisis, se realiza un pretratamiento de la muestra a 300 °C, y a presión de vacío por el orden de $1,33 \times 10^{-4}$ bar por 6 horas. Posteriormente se coloca el

portamuestras en un baño de N₂ líquido para mantener la temperatura estable a -196 °C, mientras se inyectan los pulsos de gas a diferentes presiones relativas. El método de cálculo programado en el equipo de adsorción por N₂ es el método volumétrico estático y determina el área superficial mediante la ecuación BET.

III.3.3 Resistencia mecánica

Para evaluar la atrición de un material en una determinada aplicación (por ejemplo un catalizador sólido en un lecho fluidizado), se debe someter a las partículas a un entorno similar al de proceso en que son utilizados, lo que provee un resultado realista y específico para cada aplicación (Knight, 2013). En el caso del aditivo carbonoso se realizaron una serie de ensayos de atrición basados en la norma estándar para catalizadores comerciales con el fin de tener una comparación de la fragilidad mecánica de los sólidos entre sí.

III.3.3.1 Ensayo de atrición

Las pruebas de atrición se realizaron según el método Jet-Cup de Grace-Davidson, cuya norma estandarizada es ASTM WK3489. Se tomó una muestra de 5 gr de sólidos, previamente tamizados con la intención de retirar todos los finos que contenían antes del ensayo, y se cargó en un recipiente tipo ciclón a través del cual se hace pasar 25 l/min de aire a condiciones estándar por una hora aproximadamente. Los finos generados se recolectan en la parte superior del ciclón y el sólido restante se recupera por el fondo, estos últimos se pasan a través de un tamiz para separar las partículas de tamaños menores a 212 micras y definir la cantidad total de partículas finas generadas en el proceso como la suma de la masa recuperada por el tope, más los finos recuperados por el fondo. Este procedimiento se realizó por triplicado para todas las muestras de sólidos con el fin de minimizar la desviación de los resultados y verificar la reproducibilidad de la prueba.

III.3.4 Estructura porosa

Para el estudio de la estructura porosa del aditivo se realizó la caracterización de la

morfología o estructura superficial de las partículas de sólido, ya que el aditivo carbonoso presenta unas características porosas definidas. Se puede conocer la morfología del sólido mediante fotografías a microescala tomadas con un microscopio electrónico el cual escanea la superficie del espécimen con un haz de electrones.

III.3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras se analizaron a través de un microscopio electrónico de barrido, marca FEI, modelo Quanta 250 FEG, equipado con filamento de emisión de campo. Debido a que el coque es conductor, las muestras no fueron recubiertas con ningún metal. De cada muestra de sólido se tomó una amplificación de 100x para registrar los tipos de granos que poseía la muestra. Seguidamente, se escogieron 3 de estos granos al azar, a los cuales se le tomaron ampliaciones de 400, 800 y 3000x para verificar la uniformidad de la estructura porosa en toda la muestra.

III.3.5 Pérdida de peso del material

Dentro del horno rotatorio, los sólidos experimentan una ligera pérdida de masa debida a la liberación de los elementos volátiles, el agua y los productos de la combustión del material carbonoso; ésta pérdida de masa varía dependiendo del grado de oxidación alcanzado por el material en cada prueba, y para el caso del aditivo carbonoso se encuentra reportado que la pérdida de peso debe estar entre el 20-30 % de la masa original (Galarraga, (2002)). .

Para determinar esta pérdida de peso se debe proceder según la siguiente ecuación:

$$\Delta M_i = \frac{(F_{sf(i)} - F_{sc(i)})}{F_{sf(i)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

ΔM_i : Porcentaje en peso de la pérdida de masa de la muestra (i) (%).

$F_{sf(i)}$: Flujo de sólidos correspondiente a la prueba en frío (i) (Kg/h).

$F_{sc(i)}$: Flujo de sólidos correspondiente a la prueba en caliente (i) (Kg/h).

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de resultados presentada a continuación se dividirá en dos secciones, en la primera se detallarán los resultados de las pruebas en frío realizadas en el horno rotatorio, mientras que en la segunda, se presentarán los resultados de las pruebas en caliente y las caracterizaciones realizadas al aditivo carbonoso obtenido en la etapa de tratamiento térmico del coque con su análisis respectivo.

IV.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN FRÍO

En las experiencias en frío se llevó a cabo un barrido de velocidades de rotación y de ángulos de inclinación, con base a la selección de condiciones de operación que se detalló en el Marco Metodológico (Capítulo III); el intervalo de velocidades varió desde 2,5 rpm, hasta 7 rpm, los ángulos de inclinación fueron, 0,74°, 1,23° y 1,71° y se emplearon tres flujos de alimentación (3, 5 y 7 kg/h). Estas experiencias se realizaron con el fin de seleccionar las condiciones de operación del horno rotatorio que permitiesen conservar el tiempo de residencia y el porcentaje de carga adecuados, para la generación del aditivo a un mayor flujo de sólidos, así como también para generar los gráficos de calibración del equipo.

IV.1.1 Efecto de la velocidad de rotación del horno sobre el tiempo de residencia y el porcentaje de carga

El Gráfico N°1 muestra el comportamiento del tiempo de residencia de los sólidos dentro del cilindro rotatorio en función a la velocidad de rotación, para los tres ángulos de inclinación y a un mismo flujo de sólidos (5 kg/h).

Es notorio en las tres curvas correspondientes a cada inclinación, que el tiempo de residencia decrece con el aumento en las velocidades de rotación, lo que corresponde con los resultados de los estudios realizados por Chen y col. (2009) y Bongo y col.

(2014). Los gráficos de los flujos de 3 y 7 Kg/h también presentaron el mismo tipo de comportamiento por lo que no se consideró necesario mostrarlos.

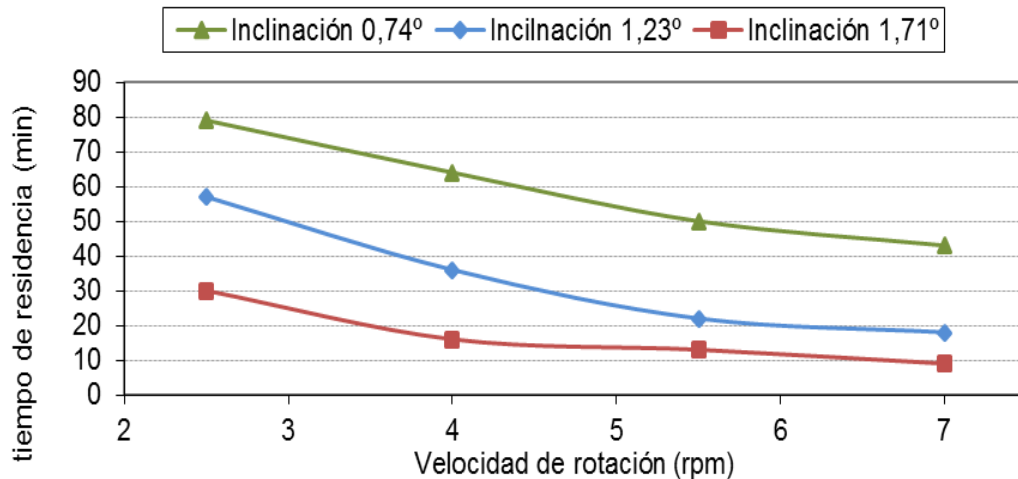


Gráfico N°1: Tiempo de residencia de los sólidos en función a la velocidad de rotación del cilindro para un flujo de sólidos de 5 Kg/h

Por la tendencia en la curva de inclinación 0,74°, se predice que a partir de una velocidad de rotación de 7 rpm, el aumento en la rotación conducirá a una disminución cada vez menos significativa del tiempo de residencia. Para la curva de inclinación 1,23°, el cambio en el tiempo de residencia se vuelve poco significativo a partir de 5,5 rpm (disminuye menos de 3 min por cada rpm), y para la inclinación de 1,71°, este punto de inflexión se alcanza cerca de los 4 rpm. En el estudio realizado por Chen y col. (2009), en el que se trabajó con coque metalúrgico con un tamaño de promedio de partícula de 3,5 mm, se reporta el mismo punto de inflexión (4 rpm) para un ángulo de inclinación similar (1,74°), puesto que el horno rotatorio utilizado por Chen y col. (2009), poseía igual longitud que el horno rotatorio de Intevep, pero mayor diámetro interno ($L_T = 3$ m y $D_i = 45$ cm, $L_T = 2,97$ m y $D_i = 18$ cm respectivamente) se puede suponer que este punto no depende de las dimensiones del horno ni del tamaño de partícula del sólido, sino del ángulo de reposo y la densidad del sólido. En este caso, ambos materiales (coque metalúrgico y coque retardado)

poseen un ángulo de reposo entre 30 y 40° y una densidad de bulto o aireada entre 700 y 750 Kg/m³.

En general se puede concluir que, para cada ángulo de inclinación, existe un punto de inflexión en la velocidad de rotación a partir de la cual la disminución del tiempo de residencia se vuelve menos drástica. Conforme se trabaja a mayores pendientes, este punto de inflexión se alcanza a velocidades más bajas, lo cual da un indicio de que hay un ángulo de inclinación a partir del cual la velocidad de rotación deja de tener influencia sobre el tiempo de residencia y se impone la gravedad sobre el componente vertical del movimiento axial de las partículas. Estos valores de velocidad en el punto de inflexión sólo dependen del ángulo de inclinación y del tipo de material, sin importar aparentemente las dimensiones del horno o el diámetro de las partículas.

En el Gráfico N°2 se aprecia el porcentaje de carga del horno en función a la velocidad de rotación, para los tres ángulos de inclinación y a un mismo flujo de sólidos (5 kg/h).

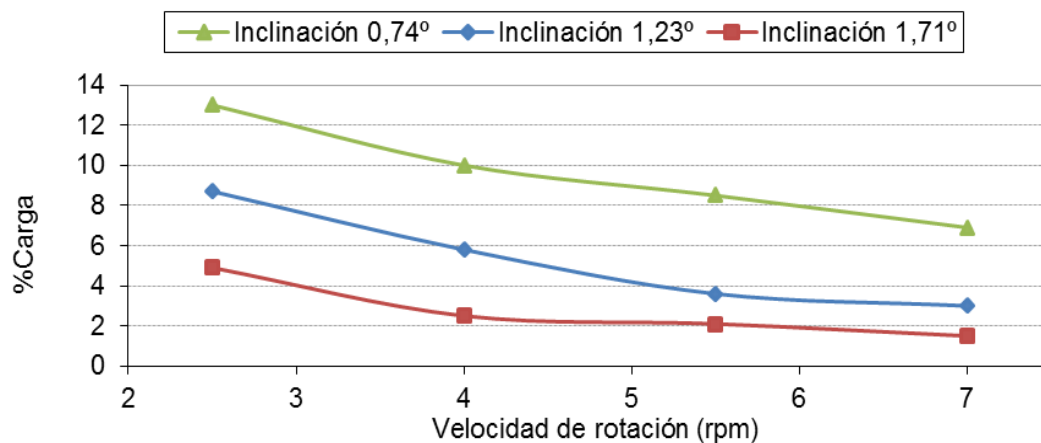


Gráfico N°2: Carga del horno en función a la velocidad de rotación del cilindro para un flujo de sólidos de 5 Kg/h

En el gráfico N° 2 se puede ver cómo el comportamiento de la retención de sólidos en el horno, expresada por el porcentaje de carga, es igual al comportamiento del tiempo

de residencia en función a la velocidad de rotación (Gráfico N°1). El porcentaje de carga del horno disminuye conforme se incrementa la velocidad de rotación, lo cual sigue el comportamiento esperado que se reportó con anterioridad en el estudio de Bongo y col. (2014). Los gráficos contruidos para los flujos de 3 y 7 kg/h también presentaron el mismo tipo de comportamiento por lo que no se consideró necesario mostrarlos.

IV.1.2 Efecto de la inclinación del horno rotatorio sobre el tiempo de residencia y porcentaje de carga

En los Gráficos N°3 y N°4 se muestra la variación del tiempo de residencia y el porcentaje de carga en función de la inclinación del horno.

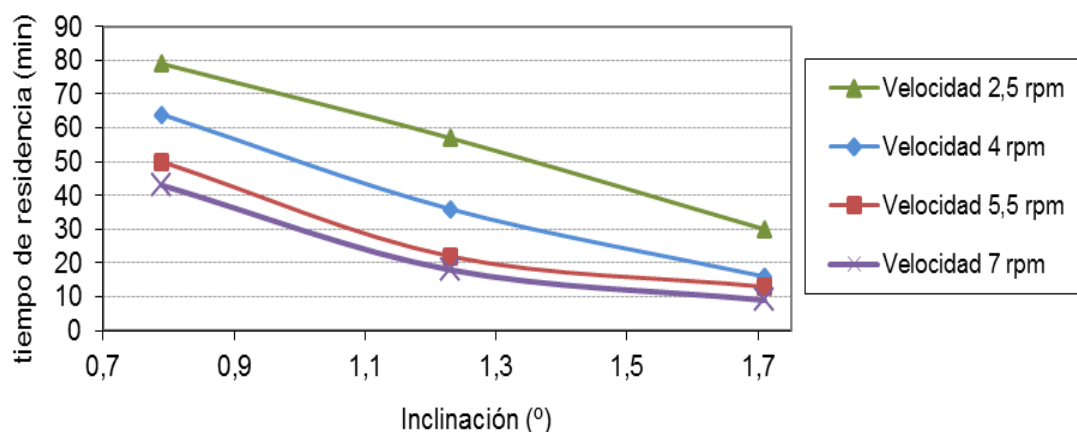


Gráfico N°3: Tiempo de residencia de los sólidos en función a la inclinación del horno rotatorio para un flujo de sólidos de 5 Kg/h

En ambos casos, se ve cómo disminuyen los valores tanto de tiempo de residencia como de porcentaje de carga, a medida que se aumenta el ángulo de inclinación del horno, sin embargo es de notar que esta disminución es aproximadamente lineal para las velocidades más bajas (2,5 y 4 rpm), lo que coincide con el comportamiento reportado en el trabajo de Chen y col. (2009), mientras que para velocidades mayores de 5,5 rpm, el comportamiento parece alejarse de la linealidad, lo cual es más acorde con los resultados de Bongo y col. (2014).

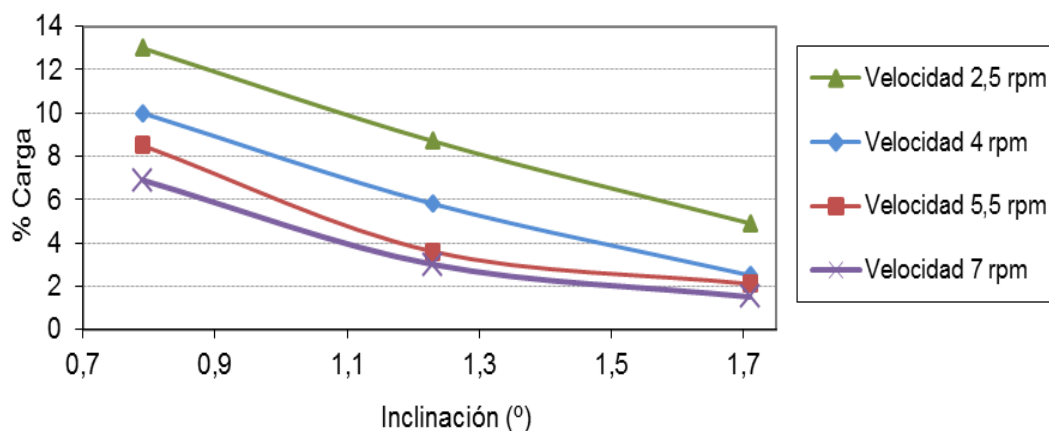


Gráfico N°4: Porcentaje de carga en función a la inclinación del horno rotatorio para un flujo de sólidos de 5 Kg/h

La cercanía entre las curvas de velocidades 5,5 rpm y 7 rpm, parecen indicar que sin importar la inclinación que tenga el equipo, habrá un valor de velocidad a partir de la cual ya no cambiará el tiempo de residencia o la retención de sólidos con el aumento de la velocidad de rotación, y para este caso es mayor a 7 rpm, lo cual confirma lo que se discutió en la sección anterior. Los gráficos construidos para los flujos de 3 y 7 kg/h también presentaron el mismo tipo de comportamiento por lo que no se consideró necesario mostrarlos.

IV.1.3 Relación entre el tiempo de residencia y el porcentaje de carga del horno con el flujo de sólidos

En el Gráfico N°5 se encuentra representada la relación entre el porcentaje de carga del horno y el tiempo de residencia de los sólidos para tres flujos distintos, 3, 5 y 7 Kg/h. Para cada flujo de sólidos, se varió la inclinación y para cada inclinación, la velocidad de rotación. En la leyenda se indica la figura que representa cada inclinación, y el color de fondo de cada figura indica flujo al que se trabajó.

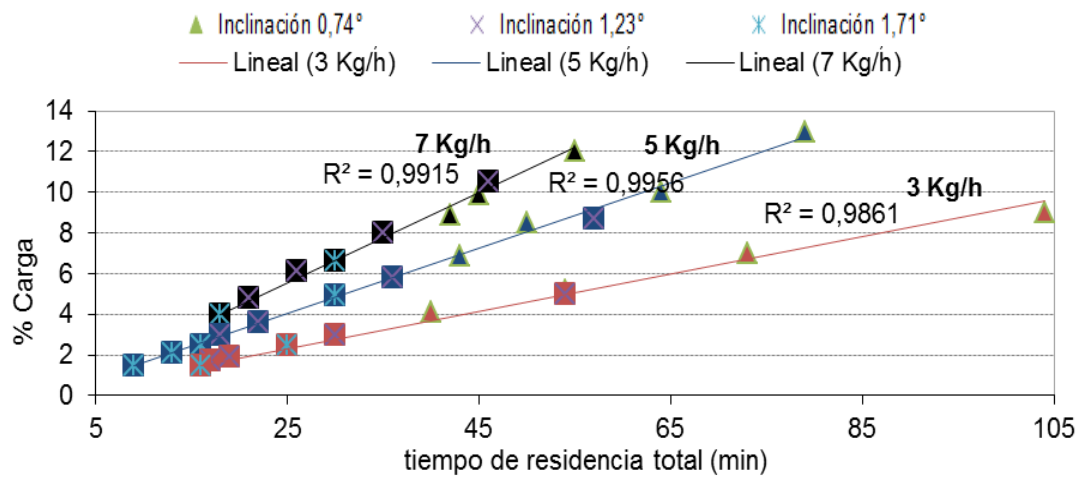


Gráfico N°5: Carga del horno en función del tiempo de residencia total de los sólidos para tres flujos de coque

Como se puede ver en el Gráfico N°5, existe una relación lineal entre el porcentaje de carga del horno y el tiempo de residencia de los sólidos a un flujo constante; cuando aumenta la carga, el tiempo de residencia de los sólidos aumenta proporcionalmente para todos los ángulos de inclinación y velocidades de rotación con un mismo flujo de sólidos.

También se puede observar en el Gráfico N°5 que al aumentar el flujo de sólidos, la relación lineal entre la carga del horno y el tiempo de residencia de los sólidos tiende a aumentar su pendiente, es decir, que a medida que incrementa el flujo de alimentación, se obtienen valores de porcentaje de carga elevados para un mismo tiempo de residencia. Mientras que al aumentar el flujo de sólidos manteniendo el porcentaje de carga constante, se obtiene un tiempo de residencia menor. Adicionalmente, se puede observar que las rectas de cada flujo de sólido confluyen a cero.

IV.1.4 Determinación de las condiciones de operación a utilizar en las pruebas en caliente

En el Gráfico N°6 aparece una región sombreada a partir de la cual se escogieron las

condiciones de operación tales como flujo de alimentación, ángulo de inclinación y velocidad de rotación que generaron un aumento del flujo de alimentación, manteniendo el porcentaje de carga menor al 10% y el tiempo de residencia efectivo entre 18 y 35 min.

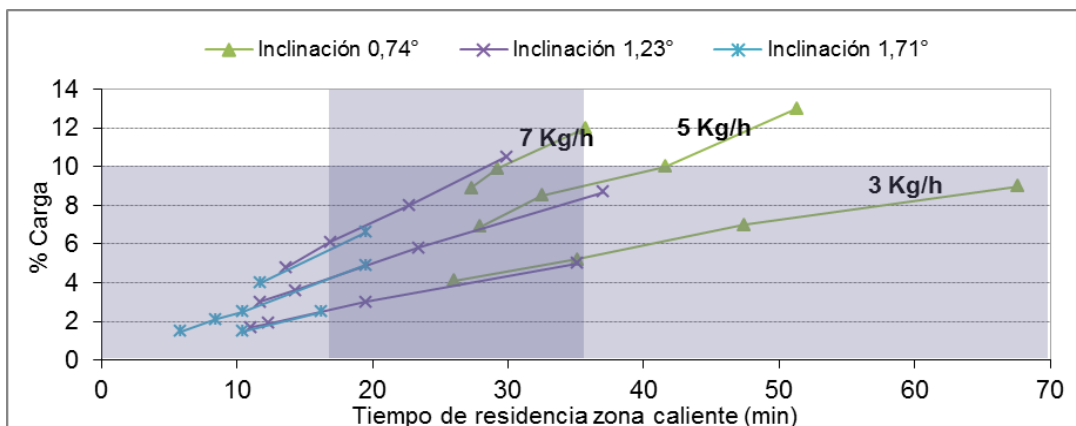


Gráfico N°6: Carga del horno en función del tiempo de residencia de los sólidos en la zona efectiva de calentamiento del horno rotatorio

Las condiciones de operación que se encuentran dentro de la región de intersección del gráfico anterior, se especifican en la Tabla N°6. El flujo de alimentación de 3kg/h fue descartado porque no generaba un incremento en la producción del aditivo base.

Tabla N°6: Condiciones de operación seleccionadas en las pruebas en frío

Ángulo (°)	Velocidad (rpm)	Flujo de coque alimentado (kg/h)	Carga (%)	Tiempo de residencia total (min)	Tiempo de residencia en la zona caliente (min)
1,2	4	5	5,8	36	23
1,2	5,5	5	3,6	22	14
0,7	5,5	5	8,5	50	32
0,7	7	7	8,9	42	27
1,2	7	7	4,8	21	13
1,7	2,5	7	6,7	30	20

En la Tabla N°6 se puede observar que hay un par de condiciones de operación que están fuera del intervalo de tiempo de residencia en la zona caliente pre-seleccionado en base a los antecedentes, este par de condiciones se escogieron con el fin de

estudiar si variando otros parámetros como la temperatura y la cantidad de aire alimentado, se podía compensar la disminución en el tiempo de residencia de los sólidos en la zona caliente.

Mientras se realizaban las pruebas en frío se tuvieron problemas operacionales con la velocidad de 7 rpm, ya que el equipo presentaba mucha vibración y se perdía la alineación de las piezas mecánicas principales que van acopladas al motor que permiten la rotación del cilindro. Por esta razón se decidió disminuir dicha velocidad hasta 6 rpm para las pruebas restantes.

Por otro lado, se tuvo que realizar una recalibración de flujo al sistema tomando en cuenta la pérdida de peso del material esperada en el proceso de combustión del 20%, resultando que para obtener 5 y 7 Kg/h de aditivo, se tuviera que alimentar entre 7 y 8 Kg/h de coque. Las condiciones que se repitieron fueron las establecidas en la Tabla N°6, sustituyendo la velocidad de 7 rpm por la de 6 rpm para evitar los problemas de vibración. Los tiempos de residencia y porcentaje de carga resultantes se reportan en la Tabla N°7. Adicionalmente, con el fin de evaluar porcentajes de carga bastante diferentes entre si, se decidió reemplazar el punto de la Tabla 6, obtenido con el flujo de sólidos de 5 kg/h a 0,74° y 5,5 rpm (8,4%), por un ángulo de inclinación de 1°, una velocidad de 6 rpm y el mismo flujo de sólidos; de esta forma se tenía un porcentaje de carga distinto al del punto de 7 kg/h, 0,7° y 7 rpm (8,9%).

Tabla N°7: Condiciones de operación utilizadas en las pruebas en caliente

Ángulo (°)	Velocidad (rpm)	Flujo de coque alimentado (kg/h)	Carga (%)	Tiempo de residencia total (min)	Tiempo de residencia en la zona caliente (min)
1,2	4	7,0	7,1	32	21
1,2	6	6,7	4,8	23	15
1,0	6	6,7	6,7	32	21
0,7	6	7,9	10,5	41	27
1,2	6	7,9	5,6	23	15
1,7	2,5	8,3	8,1	32	21

IV.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN CALIENTE

Como se explicó en la sección de metodología, para cada una de las condiciones fluidodinámicas que se tomaron de las pruebas en frío, mostradas en la tabla anterior, se realizaron tres variaciones en las pruebas en caliente, en una, se mantuvieron las condiciones de operación normales de producción del aditivo carbonoso en cuanto a temperaturas del lecho y flujo de aire. En la siguiente se variaron las temperaturas del lecho y por último se varió la relación aire-coque mediante la manipulación del flujo de aire. Los resultados que se presentan a continuación muestran las caracterizaciones realizadas a los sólidos obtenidos luego de las distintas variaciones mencionadas anteriormente. Comenzando con la pérdida de peso de todos los sólidos, y el efecto de las variaciones de temperaturas y flujos de aire sobre el área superficial del aditivo. También se presentan las micrografías de los sólidos, el análisis de distribución de tamaños de partículas y los resultados del ensayo de atrición. Finalmente, en base a estas caracterizaciones se presenta la condición de operación óptima para la producción del aditivo carbonoso.

IV.2.1 Pérdida de peso de los sólidos generados en las pruebas en caliente

En las Tablas N°8 y 9 se muestra la pérdida de peso obtenida en cada prueba (como se describió en la sección III.3 Caracterización de las muestras), así como también una comparación entre los parámetros de operación (flujo de sólidos, tiempo de residencia y porcentaje de carga) en frío y en caliente.

En las Tablas N°8 y 9 se puede ver que el tiempo de residencia prácticamente no varía entre las pruebas en caliente y las pruebas en frío, sin embargo, el porcentaje de carga disminuye, indicando que hay menos masa retenida en el horno, esto debido a la pérdida de masa del material durante el proceso de combustión. Este hecho se confirma al ver que a medida que el flujo de sólidos obtenido es menor, hay mayor pérdida de peso y menor porcentaje de carga.

Tabla N°8: Pérdida de peso de los sólidos y las condiciones fluidodinámicas a las que fueron generadas para una tasa de producción nominal de 6 kg/h

Condiciones de operación fluido dinámicas		Parámetros de operación obtenidos en las pruebas en frío			Parámetros de operación obtenidos en las pruebas con temperatura			
Ángulo de inclinación (°)	Velocidad de rotación (rpm)	Flujo de sólidos (Kg/h)	Tiempo de residencia total (min)	Porcentaje de carga (%)	Flujo de sólidos (Kg/h)	Tiempo de residencia total (min)	Porcentaje de carga (%)	Pérdida de peso (%)
1,23	2,5	3,8	57	6,6	3,0	56	6,1	21
1,23	6	6,7	23	4,8	5,7	19	3,4	15
					6	23	4,3	11
					5,8	19	3,4	14
1	6	6,7	32	6,7	5,2	32	5,3	23
					5,9	30	5,4	12
					5,3	32	5,3	20
1,23	4	7	32	7,1	4,6	34	5,8	23
					6,0	32	6	13
					6,0	32	6	13

Tabla N°9: Pérdida de peso de los sólidos y las condiciones fluidodinámicas a las que fueron generadas para una tasa de producción nominal de 7 kg/h

Condiciones de operación fluido dinámicas		Parámetros de operación obtenidos en las pruebas en frío			Parámetros de operación obtenidos en las pruebas con temperatura			
Ángulo de inclinación (°)	Velocidad de rotación (rpm)	Flujo de sólidos (Kg/h)	Tiempo de residencia total (min)	Porcentaje de carga (%)	Flujo de sólidos (Kg/h)	Tiempo de residencia total (min)	Porcentaje de carga (%)	Pérdida de peso (%)
1,23	2,5	3,8	57	6,6	3,0	56	6,1	21
1,23	6	7,9	23	5,6	7,4	22	5,1	8
					7,3	22	5,1	8
					7,1	25	5,7	11
0,74	6	8,3	41	10,5	7,1	-	-	9
					7,0	-	-	11
					7,1	44	10	9
					7,2	44	10	8
1,71	2,5	7,9	32	8,1	7,5	31	7,5	9
					7,7	31	7,5	7
					7,7	31	7,5	7

Los resultados de pérdida de peso mostrados en las Tablas N°8 y 9 dan un indicio de cuáles de estas pruebas generaron un ambiente oxidante más apropiado para la producción del aditivo carbonoso, ya que se ha reportado (Galarraga y col, 2002) que la porosidad deseada se obtiene con pérdidas de peso mayores o iguales al 20% y menores al 30%. En el caso de una tasa de producción de 6 Kg/h (Tabla N°8) aproximadamente, se tienen 3 condiciones de operación que generan una pérdida de peso igual o mayor al 20%. Sin embargo, para la tasa de producción de 7 Kg/h

aproximadamente (Tabla N°9), no se obtuvo en ninguna de las condiciones una pérdida de peso cercana al 20%, siendo el máximo igual al 11%.

IV.2.2 Área superficial medida usando CO₂ a 0 °C de los sólidos generados en las pruebas en caliente

Para obtener los valores de área superficial y volumen de poros, y así confirmar si se obtuvieron o no las características superficiales del aditivo carbonoso, se realizaron los ensayos de adsorción física por CO₂ a 0 °C, cuyos resultados se muestran en los gráficos del N° 7 al N°12. Para cada caso, se agruparon los sólidos que fueron generados bajo las mismas condiciones fluido-dinámicas (igual alimentación, tiempo de residencia y porcentaje de carga), comparándolos con el aditivo base, y que se diferencian según las temperaturas de operación y flujo de aire.

La leyenda de identificación de los sólidos utilizada en los gráficos se muestra en la Figura N°14, e incluye las condiciones de operación utilizadas en cada caso. En los gráficos se sigue además con la identificación por color de los grupos de sólidos agrupados por la misma alimentación y condiciones de operación fluidodinámicas de las Tablas N°8 y 9.

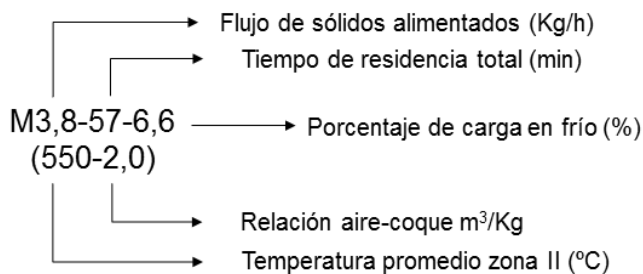


Figura 14. Leyenda de la nomenclatura usada para identificar las muestras generadas en cada prueba en caliente

En el Gráfico N°7 se muestra el área superficial del sólido carbonoso generado a las condiciones base (M3,8-57-6,6(550-2,0)) y el área obtenida para el sólido producido a mayor flujo (6,7 kg/h) e iguales condiciones de temperatura y flujo de aire (550°C y 120 L/min). En dicho gráfico se observa que se pudo generar un incremento en el

área superficial a pesar de tener un menor tiempo de residencia de los sólidos y una menor relación aire-coque, lo que indica que algunas de las condiciones usadas típicamente para producir el aditivo carbonoso no habían sido optimizadas. Con el fin de verificar estos resultados, se repitió la caracterización por adsorción de CO₂ de la muestra, confirmándose la tendencia obtenida. De igual forma, los resultados de pérdida de peso registrados en la Tabla N°8 muestran la misma tendencia.

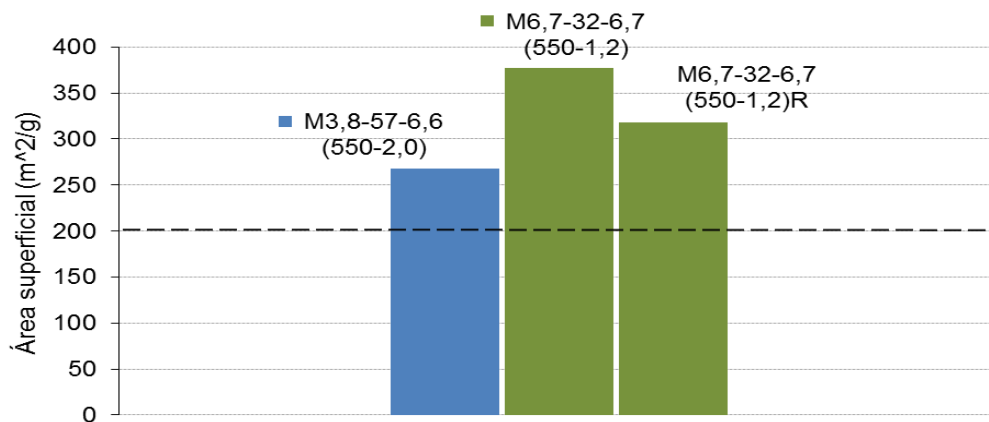


Gráfico N°7: Áreas superficiales del aditivo producido a las condiciones base y del producto obtenido usando un flujo de alimentación de 6,7 Kg/h de coque a las mismas condiciones

En el gráfico N°8 se muestra el área superficial de los sólidos carbonosos generados a condiciones base, para un flujo de alimentación nominal de 8 Kg/h junto con el valor de área superficial del aditivo base.

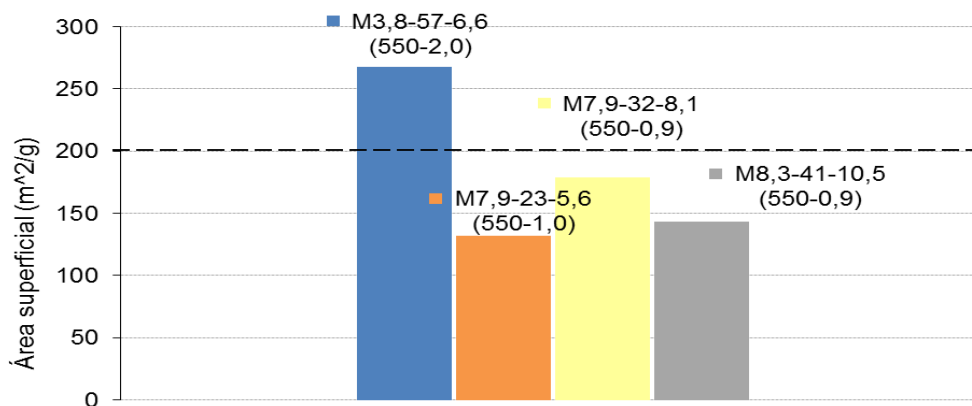


Gráfico N°8: Área superficial del aditivo producido a las condiciones base y de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación nominal de 8 Kg/h de coque a las mismas condiciones

Del gráfico anterior, se puede observar que ninguno de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación de sólidos de 8 kg/h aprox. y las condiciones base de temperatura y flujo de aire, alcanzó el valor mínimo de área superficial requerida en la especificación del aditivo carbonoso. Esto pudo deberse en el caso de M7,9-23-5,6(550-1,0) a que el tiempo de residencia total fue muy bajo para estas condiciones de temperatura y flujo de aire. Mientras que en los casos de M7,9-32-8,1(550-0,9) y M8,3-42-10,5(550-0,9), la obtención de la poca área superficial puede atribuirse al alto porcentaje de carga del horno, por lo que el contacto aire – coque no se dio de forma óptima.

El gráfico N°9 agrupa el área superficial de los sólidos obtenidos usando flujos de alimentación menores a 7 Kg/h de coque a diferentes temperaturas.

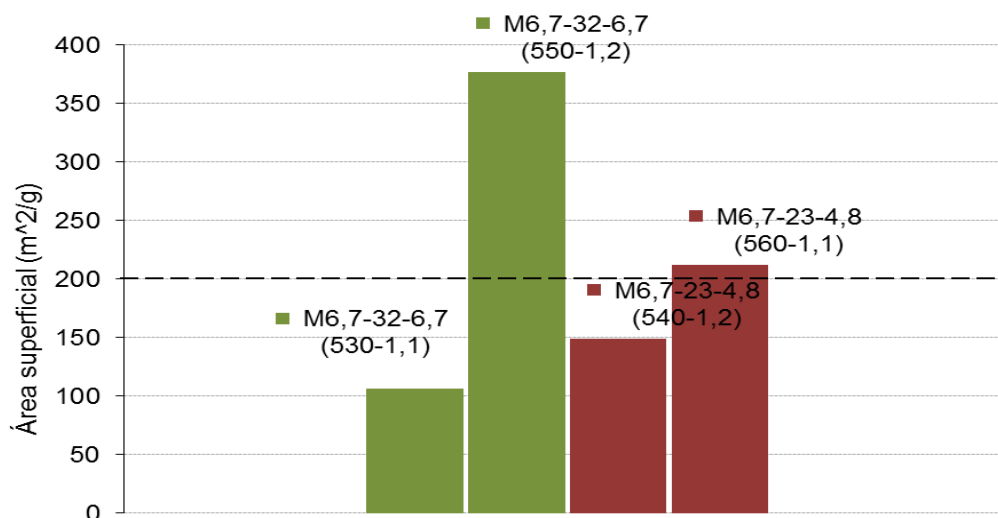


Gráfico N°9: Área superficial de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación de 6,7 Kg/h de coque a diferentes temperaturas

En el gráfico N° 9 se representan dos ejemplos de la variación de las temperaturas de operación manteniendo los otros parámetros constantes, observándose que a una mayor temperatura promedio en la zona efectiva de calentamiento, se obtienen mejores resultados en cuanto a los valores de área superficial. Las temperaturas específicas de cada zona de calentamiento para estas pruebas se detallan en la Tabla N°10.

Tabla N°10: Temperaturas de operación de las pruebas en caliente a 6,7 kg/h de flujo de alimentación

	Temperaturas de operación (°C)									
	Zona I (Pre-calentamiento)			Zona II (Zona efectiva de calentamiento)				Zona III (Enfriamiento)		
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
M6,7-32-6,7 T _{prom} = 530°C	497	522	525	528	531	533	535	507	451	250
M6,7-32-6,7 T _{prom} = 550°C	501	531	534	552	556	556	554	531	485	272
M6,7-23-4,8 T _{prom} = 540°C	511	535	535	538	541	541	547	516	457	253
M6,7-23-4,8 T _{prom} = 560°C	504	532	539	545	555	564	576	587	536	313

En la experiencia donde la temperatura promedio resultó de 560°C, se evidenció la aparición de llama en las zonas de calentamiento II y III del horno. Como se puede ver en la Tabla N°10, la mayor temperatura registrada alcanzó los 587°C en la zona donde normalmente comienza el enfriamiento del material. Esta aparición de llama motivó a realizar las pruebas subsiguientes a menores temperaturas de operación, manteniendo una temperatura promedio de 550 °C en la zona efectiva de calentamiento. Sin embargo, es importante acotar que la aparición de la llama no afecta necesariamente la generación de área superficial, ya que a esta condición, la muestra de sólido presentó un valor de área superficial acorde a las propiedades esperadas del aditivo carbonoso, mientras que la muestra de sólido obtenida de la prueba a menor temperatura no presentó suficiente área superficial.

El Gráfico N°10 muestra la variación en las temperaturas para condiciones de operación de igual tiempo de residencia e igual porcentaje de carga y un flujo de sólidos de 7,9 Kg/h. En este gráfico se confirma lo que se había reportado en el Gráfico N°9, donde las temperaturas promedio en la zona central de calentamiento menores a 550 °C generan menor área superficial en los sólidos.

Los Gráficos N° 11 y 12 reflejan el área superficial obtenida cuando se modificó el flujo de aire y por ende la relación aire-coque.

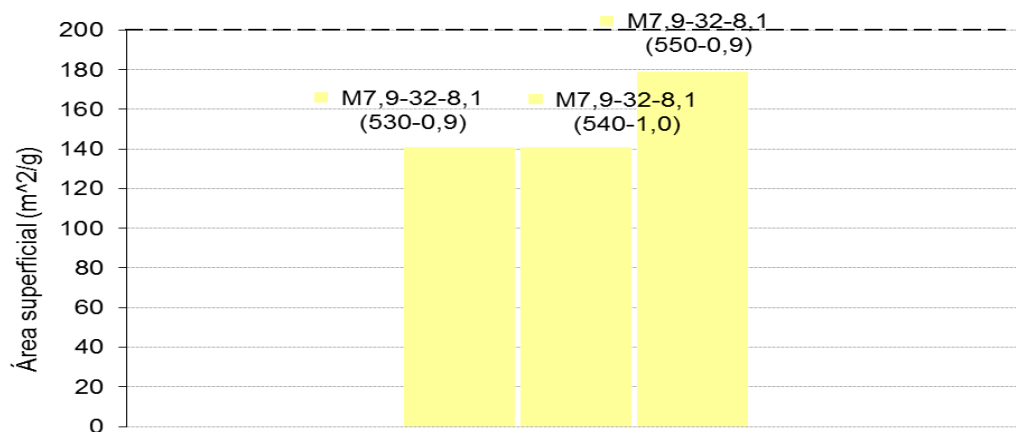


Gráfico N°10: Área superficial de los productos obtenidos usando un flujo de alimentación de 7,9 Kg/h de coque y variación en las temperaturas

En el Gráfico N°11 se puede ver cómo a medida que aumenta la relación aire – coque el área superficial alcanzada por los sólidos es menor. Al comparar las muestras M6,7-32-6,7(550-1,2) y M6,7-32-6,7(550-1,8), se observa que la muestra que se produjo a mayor flujo de aire, presenta menos área superficial. Este comportamiento se repite al comparar el área obtenida para las muestras M7-32-7,1(560-1,9) y M7-32-7,1(560-2,6). Ambos resultados sugieren que hay un valor óptimo de relación aire – coque para cada condición fluidodinámica.

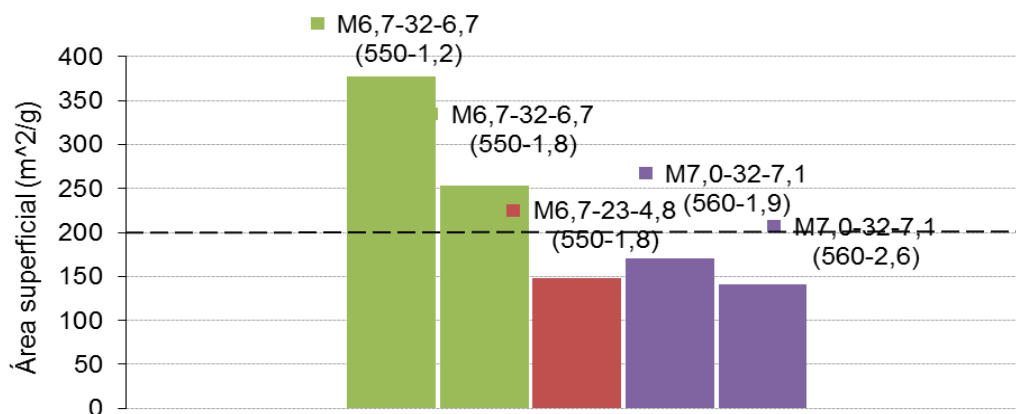


Gráfico N°11: Área superficial de los productos obtenidos usando flujos de alimentación menores a 7 Kg/h de coque y variación en la relación aire – coque

Por otro lado, al comparar las muestras M6,7-23-4,8(550-1,8) y M6,7-32-6,7(550-1,8), obtenidas a la misma relación de 1,8 m³ estándar de aire/Kg coque, la muestra de menor tiempo de residencia y menor porcentaje de carga, obtuvo menos área superficial, lo que indica que la falta de tiempo de residencia en la zona de calentamiento del horno rotatorio es un parámetro importante que no necesariamente puede ser compensado con una reducción en el porcentaje de carga.

El siguiente gráfico muestra los resultados del área superficial para el conjunto de muestras al que se les varió la relación aire-coque, para un flujo nominal de sólidos alimentados de 8 Kg/h.

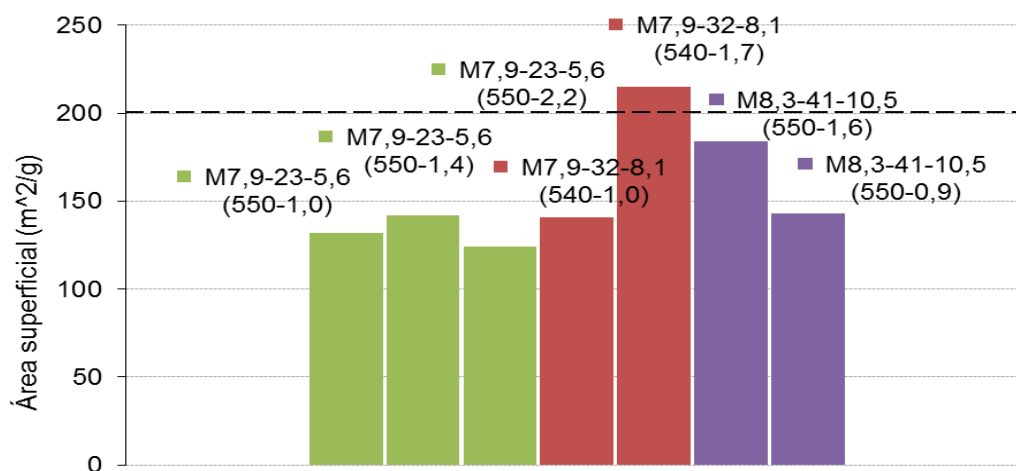


Gráfico N°12: Área superficial de los productos obtenidos usando flujos de alimentación mayores a 7 Kg/h de coque y variación en la relación aire-coque

En el Gráfico N°12 se presenta un primer conjunto de sólidos en los que se ve una tendencia en la que el área superficial aumenta a medida que aumenta la relación aire-coque, sin embargo hay un punto a partir del cual ya el aumento de dicha relación deja de ser una ventaja y por el contrario, hace que disminuya el área superficial. Este comportamiento coincide con los resultados del Gráfico N°11 y los resultados presentados por Arellano (2001). De acuerdo a los Gráficos 11 y 12, el intervalo óptimo de la relación aire-coque se encuentra entre 1,2 y 1,7 m³ estándar de aire / Kg coque.

De los Gráficos N°8, 10 y 12 se puede apreciar que sólo una de las condiciones probadas con flujos mayores de 8 kg/h (M7,9-32-8,1(540-1,7) obtuvo el área superficial requerida para el aditivo en especificación, lo que es consistente con los resultados de pérdida de peso reportados para estas pruebas en la Tabla N°9.

IV.2.3 Caracterización de la morfología del sólido por microscopía electrónica de barrido

Los sólidos generados en la fase de pruebas en caliente que obtuvieron el porcentaje de pérdida de peso y área superficial dentro del intervalo del aditivo carbonoso (Tabla N° 11), deben cumplir además con la morfología superficial adecuada. Para verificar esto se tomaron imágenes magnificadas del sólido mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

Tabla N°11: Muestras que presentaron un área superficial dentro del intervalo de especificación del aditivo

Nombre de la muestra	Pérdida de peso (%)	Área superficial (m ² /g) [medida con CO ₂ a 0°C]
M6,7-32-6,7(550-1,2)	23	377
M6,7-32-6,7(550-1,8)	20	253
M7,0-32-7,1(540-1,0)	23	352
M6,7-23-4,8(560-1,1)	15	212
M7,9-32-8,1(540-1,7)	11	215

En la columna izquierda de la Figura N°15, se muestra la morfología del coque de petróleo sin tratamiento térmico a distintas magnificaciones, en ella se puede observar que la superficie irregular de los granos del sólido no presenta aberturas o bocas de poros visibles, y en cambio tiene partículas finas que cubren su superficie. En la columna derecha de la misma figura, se muestra el tipo de morfología del aditivo carbonoso producido a las condiciones típicamente usadas en Intevep con el mismo lote de coque empleado durante las pruebas en caliente. En la superficie del sólido se pueden observar las aperturas de los poros generados así como la ausencia de partículas finas cubriendo su superficie. Lo ideal es que los poros generados sean profundos y sigan la forma de pequeños caminos de hormiga.

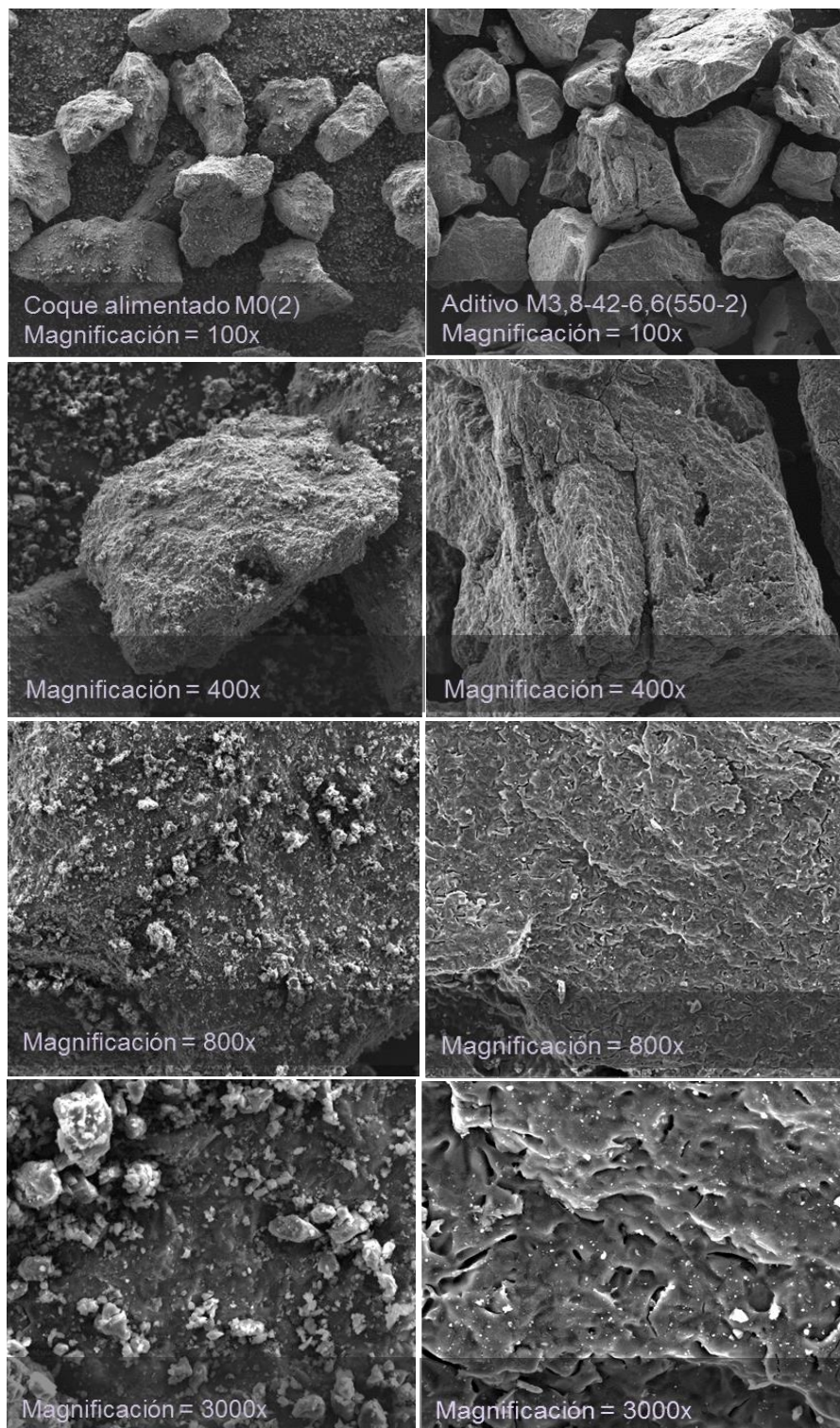


Figura N°15: Micrografías del coque de petróleo antes (izq) y después (der) del tratamiento térmico a diferentes magnificaciones (100X, 400X, 800X y 3000X)

En las Figuras N°16 y 17 se presentan las micrografías de los sólidos obtenidos en el tratamiento térmico que generaron tanto una pérdida de peso como un área superficial dentro del intervalo del aditivo carbonoso. Ambos valores se encuentran resumidos en la Tabla N°13. El único sólido que aparece en la tabla que no tiene micrografía es el M7,0-32-7,1(540-1,0).

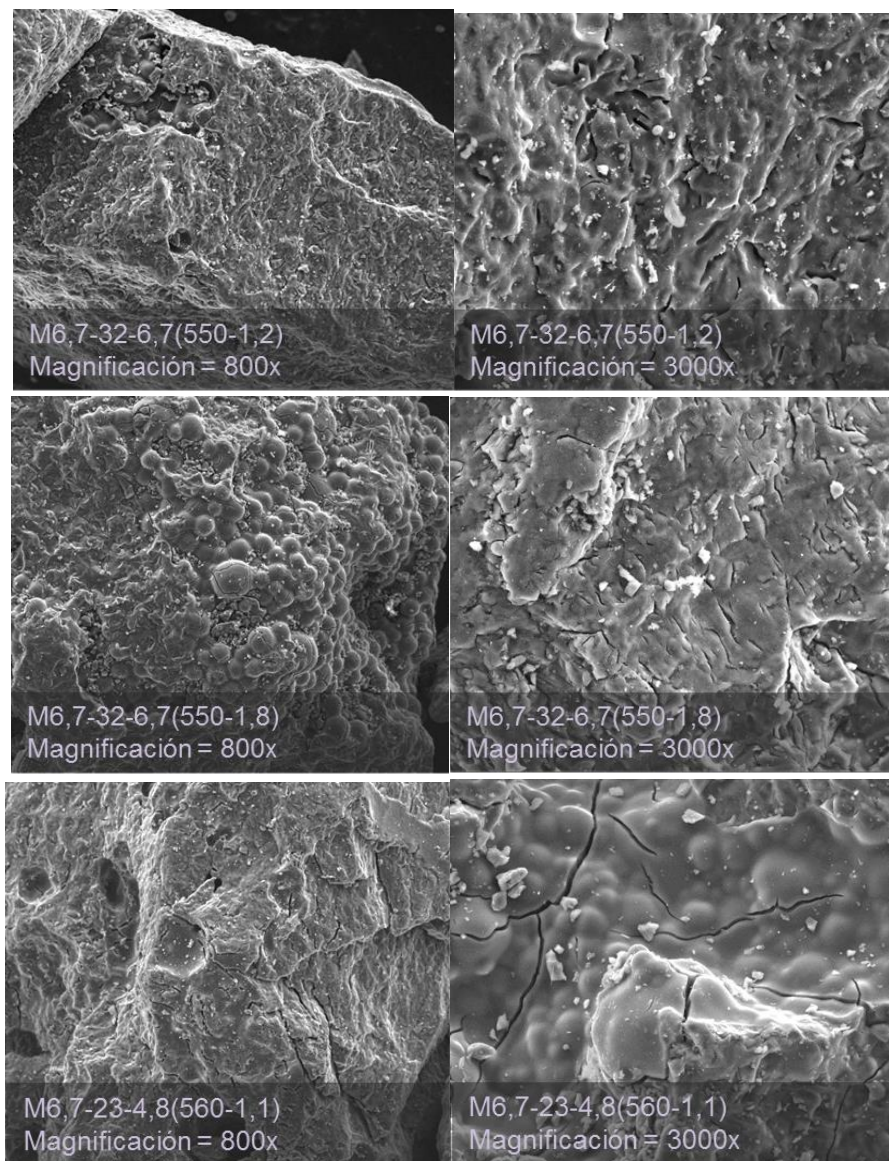


Figura N°16: Micrografías de los productos obtenidos en las distintas pruebas en caliente a dos magnificaciones (800X y 3000X)

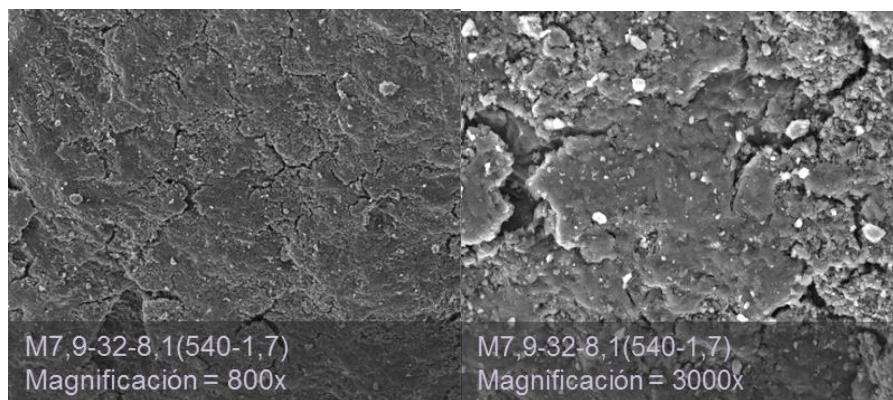


Figura N°17: Micrografías de los productos obtenidos en las distintas pruebas en caliente a dos magnificaciones (800X y 3000X)

Las micrografías de los sólidos M6,7-32-6,7(550-1,2) y M6,7-32-6,7(550-1,8) muestran una superficie de poros alargados poco continuos y en el caso de M6,7-32-6,7(550-1,8), más pequeños y de menor profundidad. La diferencia entre los sólidos M6,7-32-6,7(550-1,2) y M6,7-32-6,7(550-1,8) es que el último, se generó a un mayor flujo de aire, por lo que el contacto del gas con los granos de coque se dio con mayor rapidez, esto genera entonces bocas de poros alargados y poco profundos.

El sólido M6,7-23-4,8(560-1,1) se generó a una relación aire-coque de 1,1 L estándar de aire/g de coque y temperatura promedio en la zona de calentamiento de 560°C. En la experiencia para generar este último sólido se presentó una llama en la zona de circulación de los gases en el cilindro rotatorio que duraba 2 segundos y aparecía cada 3 segundos aproximadamente. Como se puede observar en su micrografía, su superficie presenta ciertas fracturas no deseadas, que hacen que disminuya la resistencia del material y el área superficial microporosa que se quiere obtener. Esto se debe a las altas temperaturas que se alcanzaron en el sistema durante la operación producto del descontrol en las temperaturas de ajuste ocasionado por la presencia de llama, lo cual hizo que se sobrecalcinara el material y que por ende se perdiera la morfología deseada para el aditivo carbonoso.

El sólido con las características morfológicas más alejadas del aditivo base fue el M7,9-32-8,1(540-1,7), que a pesar de tener un área superficial dentro del intervalo

establecido ($215 \text{ m}^2/\text{g}$), mostró una porosidad reducida y muy diferente a la esperada. Este resultado se le atribuye al comparativamente alto porcentaje de carga en el horno que se usó para generar este sólido, lo que desfavorece enormemente el contacto de las partículas con el aire y por ende la oxidación.

Otro sólido que presentó una morfología porosa bastante similar a la del aditivo carbonoso, pero que sin embargo no obtuvo un área superficial adecuada fue el M6,7-23-4,8(550-1,8). Esta muestra se generó a una relación aire-coque de 1,8 L estándar de aire /g de coque y temperaturas promedio de 550°C . En la Figura N°18, se pueden ver las micrografías de dicho sólido.

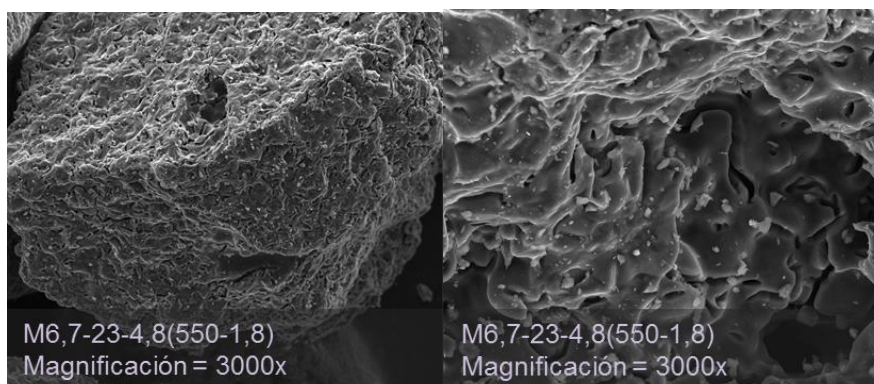


Figura N°18: Micrografías del sólido con estructura porosa igual al aditivo pero baja área superficial

La muestra M6,7-23-4,8(550-1,8) a pesar de obtener una estructura porosa igual a la requerida para el aditivo, tuvo un área superficial de $148 \text{ m}^2/\text{g}$. Los resultados de las micrografías y de área superficial medida por CO_2 a 0°C , no son directamente relacionables ya que el método de adsorción por CO_2 determina el valor de área superficial que aportan los microporos al sólido, y estos microporos tienen un tamaño menor a 2nm , mientras que en las micrografías se evidenciaron poros cercanos a los 2000 nm .

En cuanto a la obtención de la morfología, se puede concluir que mientras se trabaje con un porcentaje de carga en el horno menor o igual al 7% la formación de poros es más parecida a la especificación. Un aumento en la relación aire – coque hace que se

generen poros alargados y poco profundos que no son iguales a los deseados en el aditivo carbonoso. Cuando se genera llama en el horno, se fractura el material y se destruyen los poros deseados. Las muestras con la morfología más parecida a la del aditivo carbonoso fueron M6,7-32-6,7(550-1,2) y M6,7-23-4,8(550-1,8).

IV.2.4 Área superficial medida usando N₂ a -196 °C de los sólidos generados en las pruebas en caliente

El análisis de adsorción física con nitrógeno arroja un valor estimado del área superficial del sólido correspondiente a los macroporos, mesoporos y microporos de su estructura. Sin embargo, para este tipo de superficies carbonosas, la medición de la microporosidad con nitrógeno es muy poco reproducible debido a los problemas difusionales que se presentan durante el análisis (Lozano y col., 2004), esta es la razón por la cual la técnica de adsorción por nitrógeno no sea la técnica de caracterización principal del aditivo carbonoso, sin embargo se realizó esta medición con el fin de verificar que los valores de área superficial por N₂ de los sólidos generados en las pruebas en caliente, se encuentren cercanos al valor de área con N₂ que presenta el aditivo carbonoso producido a condiciones base en esta investigación. En la Tabla N° 12 se muestra el valor del área superficial que se obtuvo para cada sólido generado en las pruebas en caliente, tanto para la medición realizada con nitrógeno, como la de CO₂.

En la Tabla N° 12 se resaltan los valores de área superficial medidos por CO₂ de aquellas muestras con un área dentro del intervalo especificado para el aditivo carbonoso. A pesar de que los sólidos M6,7-23-4,8(560-1,1) y la M7,9-32,8,1(540-1,7) se encuentran señalados dentro de este grupo con áreas de 212 m²/g y 215 m²/g respectivamente, fueron los que presentaron los valores más bajos de área superficial medida con N₂ (4 y 6 m²/g respectivamente); exhibiendo además una porosidad, observada a través de las micrografías, muy alejada de la esperada. El resto de las muestras con un área superficial por CO₂ dentro del intervalo de especificación del

aditivo carbonoso: M6,7-32-6,7(550-1,2), M6,7-32-6,7(550-1,8) y M7,0-32-7,1(540-1,0), presentó tanto un área superficial por nitrógeno mayor a la obtenida para el aditivo base como una estructura porosa adecuada, lo que es un indicador de un buen equilibrio entre los microporos, mesoporos y macroporos buscado en el aditivo carbonoso.

Tabla N°12: Valores de área superficial de los sólidos producidos durante las pruebas en caliente medidos con distintos adsorbatos

Nombre de la muestra	Área superficial (m ² /g) [medida con N ₂ a -196°C]	Área superficial (m ² /g) [medida con CO ₂ a 0°C]
M3,8-57-6,6(550,2,0)	10	268
M6,7-32-6,7(530-1,1)	23	106
M6,7-32-6,7(550-1,2)	14	377
M6,7-32-6,7(550-1,8)	17	253
M7,0-32-7,1(540-1,0)	19	352
M7,0-32-7,1(560-2,6)	8	141
M7,0-32-7,1(560-1,9)	8	170
M6,7-23-4,8(550-1,8)	14	148
M6,7-23-4,8(560-1,1)	4	212
M6,7-23-4,8(540-1,2)	6	149
M7,9-23-5,6(550-1,0)	9	132
M7,9-23-5,6(550-1,4)	14	142
M7,9-23-5,6(550-2,2)	7	124
M7,9-32-8,1(540-1,7)	6	215
M7,9-32-8,1(530-0,9)	19	141
M7,9-32-8,1(550-0,9)	19	179
M8,3-41-10,5(550-0,9)	17	162
M8,3-41-10,5(550-1,6)	17	184
M8,3-41-10,5(550-0,9)	18	143

En los grupos de M6,7-23-4,8, M7,9-32-8,1 y M8,3-41-10,5 (4 grupos de 6) se puede distinguir una tendencia en la que el sólido con mayor área superficial medida con nitrógeno posee el menor valor de área superficial medida con CO₂, lo cual indica que en los sólidos en los que se forman macro y mesoporos hay menor cantidad de microporos disponibles para la adsorción.

La muestra que presentó menor área superficial medida con nitrógeno (M6,7-23-4,8(560-1,1)) fue generada a temperaturas de operación mayores de 560°C en presencia de llama intermitente, y como se evidenció en las micrografías, la estructura porosa del sólido se vio afectada. Adicionalmente, se observa en la Tabla N° 12 que todos los sólidos producidos a temperaturas promedios de 560°C presentaron los valores más bajos de área superficial medida con nitrógeno, lo que confirma que el aditivo carbonoso no puede ser generado a partir de esta temperatura.

En conclusión, los valores de área por nitrógeno no siguen las mismas tendencias que el área por CO₂, sin embargo, son bastantes consistentes con lo visualizado a través de las micrografías, por lo que permiten dar una idea de la porosidad buscada que no puede ser medida a través de las isothermas de adsorción con CO₂.

IV.2.5 Volumen microporoso medido con CO₂ a 0 °C de los sólidos generados en las pruebas en caliente

El aditivo carbonoso debe tener un volumen microporoso entre 0,01 y 0,16 cm³/g determinado mediante la técnica de adsorción de CO₂ a 0 °C. En el Gráfico N°14 se muestra el volumen de microporos de los sólidos obtenidos en las pruebas en caliente.

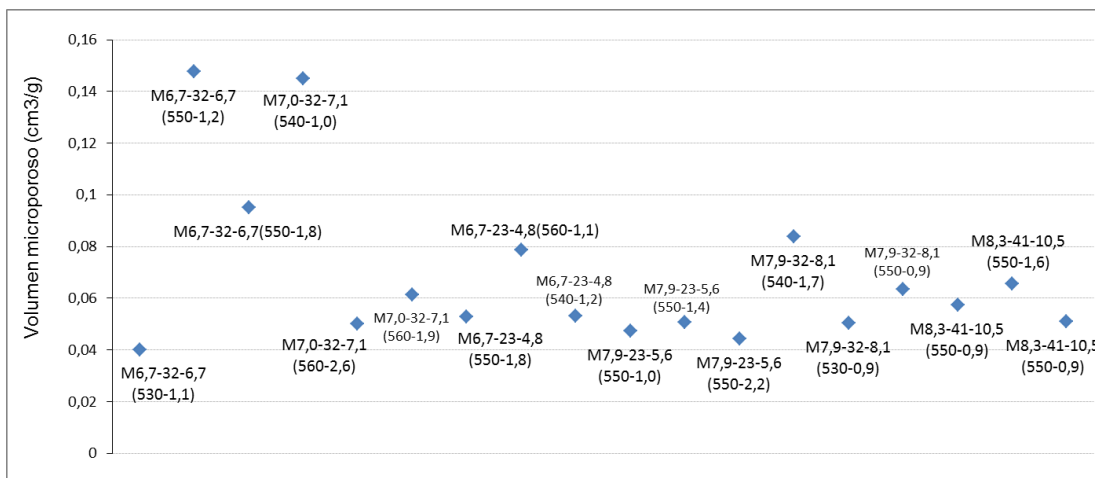


Gráfico N°14: Volumen microporoso de los sólidos producidos en las pruebas en caliente

Todos los sólidos obtuvieron un volumen de microporo dentro del intervalo especificado para el aditivo carbonoso. Los sólidos M6,7-32-6,7(550-1,2) y M7,0-32-7,1(540-1,0) son los que presentaron el mayor volumen microproso debido a que fueron las dos muestras que exhibieron una mayor área superficial medida con CO₂. Además, como ya fue mencionado anteriormente, el sólido M6,7-32-6,7(550-1,2) fue uno de los que mostró la morfología más parecida al aditivo carbonoso.

El sólido que presentó menor área superficial por CO₂, M6,7-32-6,7(530-1,1), es el que posee un menor volumen de microporos, y tal y como se discutió en la sección anterior es el que posee un mayor área superficial por nitrógeno atribuible a un posible mayor número de macroporos y mesoporos que de alguna forma absorbieron los microporos.

IV.2.6 Distribución de tamaño de partícula y Resistencia mecánica de los sólidos generados en las pruebas en caliente

Al analizar los resultados de distribución de tamaños de partícula de los sólidos generados en las pruebas en caliente (Gráfico N°15), se encontró que se trabajó con dos lotes de sólidos de distinta distribución de tamaños de partículas.

Las series de datos resaltadas con líneas continuas poseen una distribución de tamaños de partícula más amplia, donde el tamaño promedio se encuentra entre 400 y 700 micras, siendo menor al tamaño promedio del otro lote de sólidos, representado por las curvas discontinuas, el cual se encuentra entre 600 y 800 micras. El primer lote poseía entonces mayor cantidad de partículas pequeñas que el segundo lote. Según lo reportado por Molina y col. (2009) el tamaño promedio de partículas recomendado para el aditivo debe encontrarse entre las 300 y 500 micras, por lo que se puede concluir que el primer lote poseía el tamaño promedio más cercano a dicha recomendación. Es importante mencionar que la mayoría de los sólidos generados durante las pruebas en caliente que cumplieron con las características superficiales del aditivo fueron producidos con el primer lote de coque.

Por otro lado, del Gráfico N°15, se ve que la distribución de tamaños de partícula varía muy poco entre la muestra de coque original de la segunda carga de sólidos (representada en el gráfico como M0(2)), y el sólido generado luego del tratamiento térmico. Esto quiere decir que la generación de finos en el proceso térmico es bastante baja y la disminución en los tamaños de partícula no es considerable.

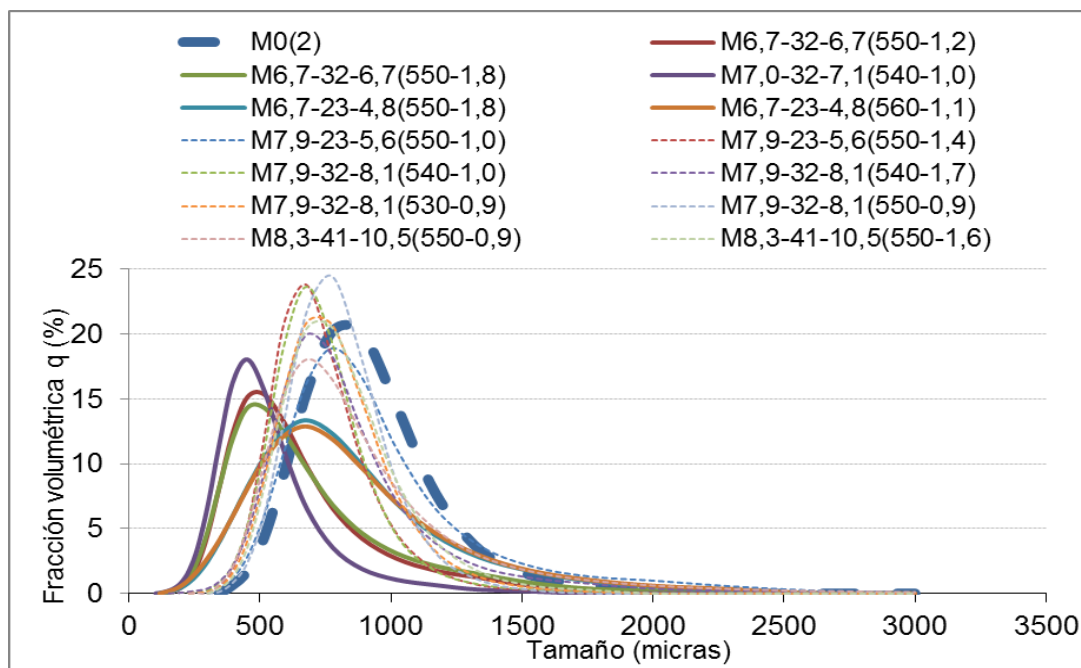


Gráfico N°15: Distribución de tamaños de partículas de las muestras obtenidas en la fase de pruebas en caliente

La resistencia mecánica del aditivo carbonoso no había sido reportada con anterioridad, por lo que no existe un punto de comparación base sobre el mínimo de resistencia que debe exhibir cada sólido. Sin embargo, al realizar el mismo ensayo de atrición para todos los sólidos generados en las pruebas en caliente, se determinó que tanta cantidad de finos se generaban como resultado de la prueba y esto permitió establecer un criterio sobre cuál sólido resultó más frágil. El Gráfico N°16 muestra tanto la cantidad de finos (partículas menores a 212 micras) que tenía cada sólido producido después de las pruebas en caliente como la cantidad generada durante los ensayos de atrición.

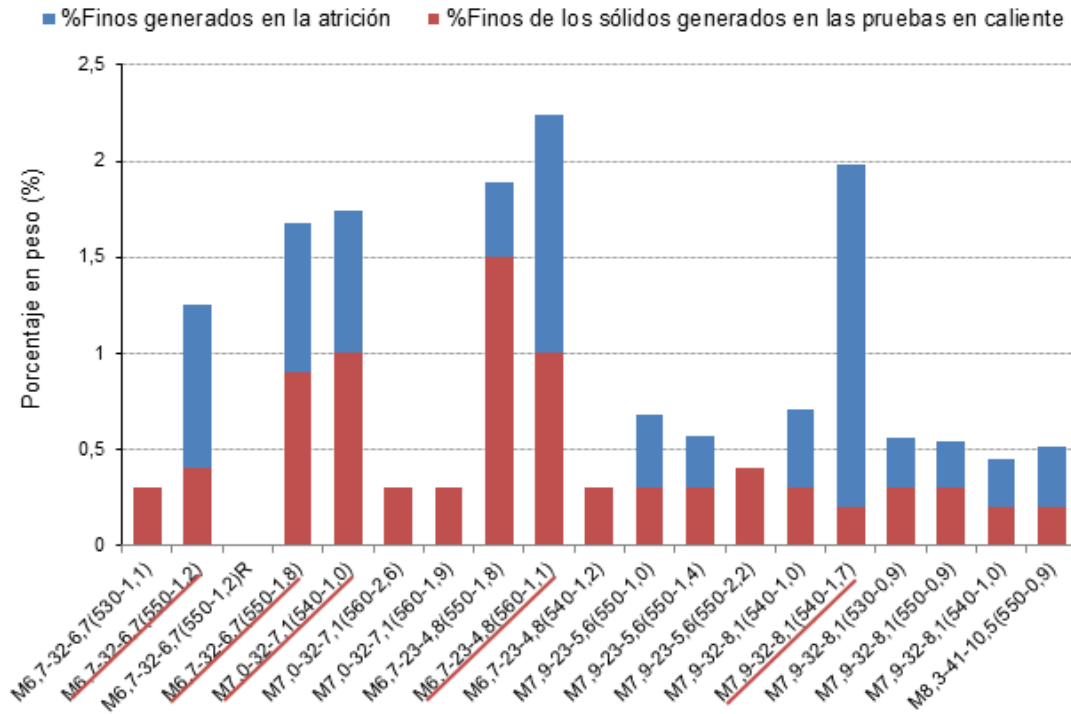


Gráfico N°16: Porcentaje de finos generados por cada sólido en los ensayos de atrición

Los finos generados en el ensayo de atrición no superaron el 1% en peso para la mayoría de los sólidos. El sólido M6,7-23-4,8(560-1,1) presentó el segundo porcentaje de finos más alto luego de la prueba de atrición (1,24%), esto puede ser atribuido a las fracturas que exhibió en su estructura superficial por las altas temperaturas a las que fue sometido durante el tratamiento térmico en el que se evidenció llama intermitente. En cuanto al alto porcentaje de finos generados (1,78%), comparativamente hablando, luego de realizar el ensayo de atrición del sólido M7,9-32-8,1(540-1,7), se presume que durante dicho ensayo se aumentó la velocidad de aire involuntariamente como resultado de un aumento de la presión en la línea de aire de servicio del laboratorio donde se llevaba a cabo el ensayo, por lo que este resultado debe ser descartado al analizar la tendencia obtenida.

Todos los sólidos que presentaron un área superficial medida con CO₂ dentro del intervalo especificado para el aditivo y un mayor volumen de microporos fueron resaltados en el Gráfico N° 16. Como se puede ver, dichos sólidos produjeron

porcentajes de finos después del ensayo de atrición superiores al 0,70%, mientras que el resto de los sólidos producidos durante las pruebas en caliente, obtuvieron porcentajes de finos luego de la prueba de atrición entre 0,20 y 0,40%, lo que indica que a mayor área superficial y mayor volumen microporoso el material se hace más frágil. Esto señala una gran consistencia entre los resultados de la caracterización mediante el ensayo de atrición, y la medición de área superficial por CO₂. Es importante mencionar que del grupo de sólidos que exhibió un área superficial medida con CO₂ dentro del intervalo especificado para el aditivo, la muestra M6,7-32-6,7(550-1,2) fue la que presentó una menor cantidad de finos totales.

Por otro lado, la cantidad de finos generados después del tratamiento térmico de todos los sólidos, no supera el 1,5% en peso (Gráfico N° 16), el cual es un porcentaje de finos manejable ya que según la especificación del aditivo carbonoso el porcentaje de finos no debe superar el 1,4%. Aún considerando los finos generados después del ensayo de atrición, la mayoría de los sólidos no supera el porcentaje máximo establecido para el aditivo.

IV.2.7 Determinación de la condición óptima de operación para producir el aditivo y resultados de las pruebas de reproducibilidad

Esta condición óptima se determinó a partir del análisis de los resultados de las caracterizaciones de los sólidos, es decir, el sólido que presentó una pérdida de peso de al menos 20%, una morfología más cercana a la morfología original del aditivo, un área superficial y volumen microporoso medidos por CO₂ dentro del intervalo establecido en la Tabla N°4, un área superficial medida con N₂ mayor o igual a la del aditivo base y un porcentaje de finos totales generados menor a 1,4%.

En la Tabla N°13 se presentan las propiedades del aditivo carbonoso obtenido con las nuevas condiciones de operación, en comparación a las propiedades del aditivo carbonoso obtenido a las condiciones base de Intevep. Así mismo se muestran las micrografías de ambos sólidos en la Figura N°19.

Tabla N°13: Propiedades del aditivo carbonoso generado usando las condiciones base y las condiciones óptimas seleccionadas

	Tasa de producción de aditivo (kg/h)	Pérdida de peso (%)	Área superficial medido con CO ₂ @ 273 K (m ² /g)	Volumen de microporos medido con CO ₂ @ 273 K (cm ³ /g)	Área superficial medido con N ₂ @ 77 K (m ² /g)	Finos después del tratamiento térmico (%m/m)	Finos generados en la atrición (%m/m)
M3,8-57-6,6 (550-2,0)	3,0	21	268	0,10	10	<1,4	-
M6,7-32-6,7 (550-1,2)	5,2	23	377	0,14	14	0,4	0,85

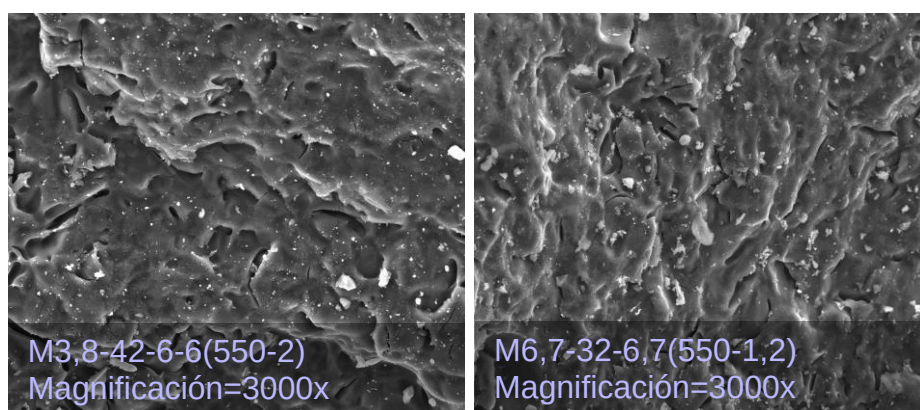


Figura N°19: Micrografía del aditivo base y del sólido M6,7-32-6,7(550-1,2)

En la Tabla N°14, se reporta la condición de operación óptima para el incremento en la producción del aditivo carbonoso, en comparación a la condición de operación base que se utilizaba en el horno rotatorio.

Tabla N°14: Condiciones de operación óptimas para producir el aditivo carbonoso

	Ángulo de inclinación (°)	Velocidad de rotación (rpm)	Flujo de sólidos alimentados (Kg/h)	Promedio de temperaturas de reacción en las zonas de calentamiento (°C)	Flujo de aire (L/min)	Relación aire/coque (adim)	Flujo de aditivo (Kg/h)	Tiempo de residencia total (min)	Porcentaje de carga (%)
Base M3,8-57-6,6 (550-2,0)	1,2	2,5	3,8	546-550-296	120	2,0	3,0	57	6,6
M6,7-32-6,7 (550-1,2)	1,0	6,0	6,7	525-554-390	120	1,2	5,2	32	6,7

Como se puede ver en la Tabla N° 14, se logró incrementar la tasa de producción del aditivo de 3,0 Kg/h, hasta 5,2 Kg/h, lo que representa un aumento del 73,3%. En consecuencia, el tiempo de residencia disminuyó en un 43,8%, razón por la cual las temperaturas a partir de la segunda zona de calentamiento del horno rotatorio sufrieron un incremento para aumentar la severidad de la oxidación y compensar la disminución del tiempo. En cuanto al flujo de aire, a pesar de que se mantuvo el mismo valor que las condiciones base, al aumentar el flujo de sólidos alimentados se modificó intrínsecamente la relación aire coque, siendo esta relación la más favorable para generar la porosidad adecuada dentro de los valores probados. Por otro lado, el porcentaje de carga del horno rotatorio se mantuvo cercano al 6,6%. Es importante acotar que la condición base de esta variable dependiente fue medida experimentalmente durante el desarrollo de esta investigación, ya que no era monitoreada ni había sido reportada antes en Intevp, verificándose que es de gran importancia para la generación del aditivo carbonoso.

Las condiciones de operación óptimas de la Tabla N°14, se repitieron en una prueba de 7 horas de duración con el fin de verificar la estabilidad de las temperaturas y flujos de aire y de sólido, así como la reproducibilidad de las características del aditivo carbonoso en el tiempo. Las horas de operación comenzaron a contarse desde el momento en que el sistema alcanzó el estado estacionario de temperaturas y flujos, a partir de este punto se tomó una muestra del sólido cada dos horas para luego caracterizarlas por microscopía electrónica de barrido y adsorción de CO₂ a 0°C.

Los Gráficos N°17 y 18 muestran la variación del flujo de sólidos y del flujo de aire en función del tiempo para la prueba de reproducibilidad. Como se puede ver en el Grafico N° 17, el flujo de sólidos las primeras 3 horas osciló entre 5,75 kg/h y 5,58 kg/h y luego de este tiempo osciló entre 5,58 kg/h y 5,46 kg/h hasta hacerse completamente constante. Ambas variaciones están contenidas en la tolerancia definida para el flujo de sólidos en esta investigación ($\pm 0,2$ kg/h), por lo que se considera un flujo estable.

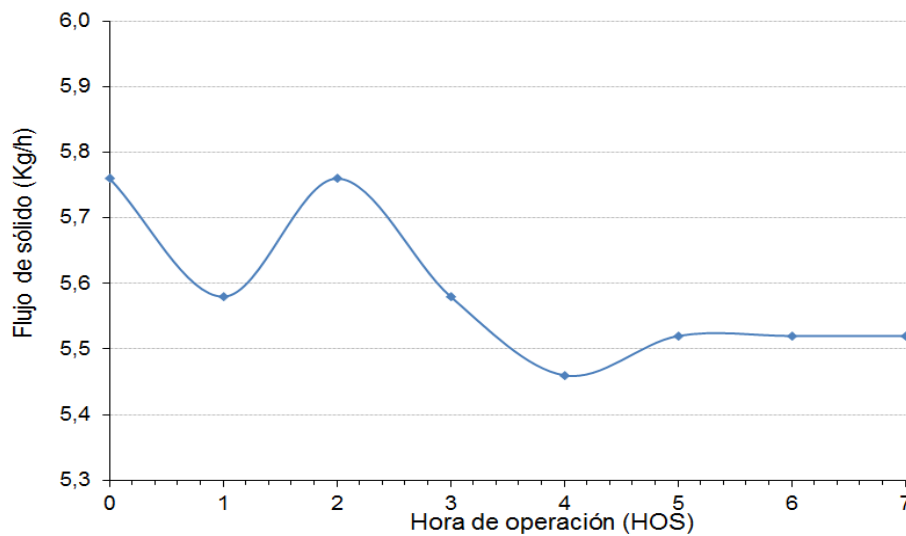


Gráfico N°17: Perfil de flujo de sólido en función del tiempo

Se puede observar en el Gráfico N° 18 que el flujo de aire varió en forma sinusoidal cada hora, lo que se atribuyó a los cambios en la presión de la línea de flujo de aire principal del laboratorio.

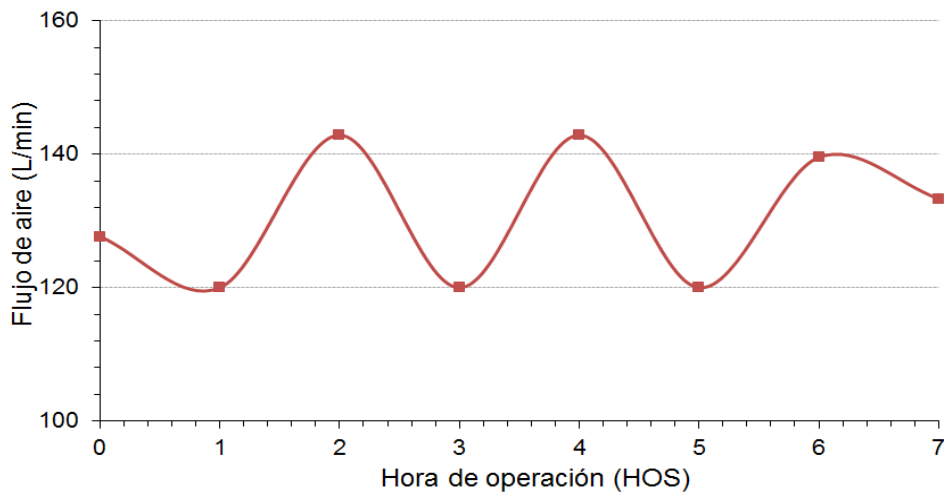


Gráfico N°18: Perfil de flujo de aire en función del tiempo

Esta variación fue 20% mayor al flujo establecido (120 L/min), afectando en la misma proporción a la relación aire-coque fijada para esta prueba (1,2 m³ estándar de aire/ Kg de coque). Sin embargo, se debe destacar que aún con un flujo de 144 L/min se obtiene una relación aire coque dentro del intervalo óptimo encontrado en esta

investigación (1,2-1,7 m³ estándar de aire/Kg de coque) por lo que dicha variación no afecta las propiedades del aditivo carbonoso que se quieren conseguir, considerando que dichas propiedades tienen un amplio intervalo de especificación.

Los Gráficos N°19, 20, y 21 muestran la variación que tuvieron las temperaturas de las zonas de calentamiento del horno rotatorio en función al tiempo de operación.

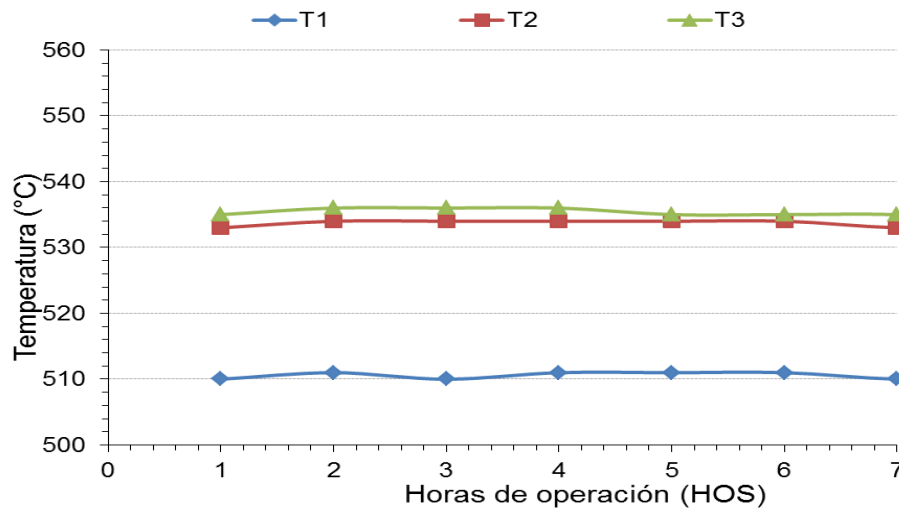


Gráfico N°19: Perfil de temperaturas de la zona de calentamiento I registrado durante la prueba de reproducibilidad

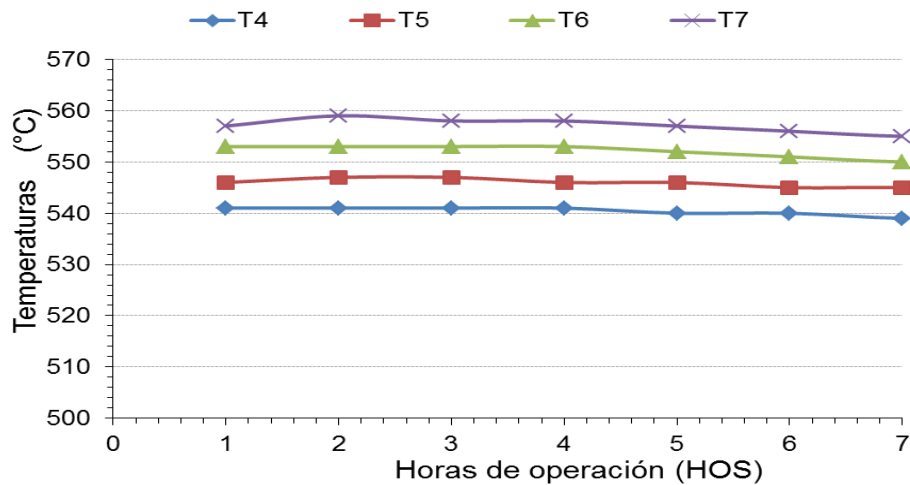


Gráfico N°20: Perfil de temperaturas de la zona de calentamiento II (zona efectiva de calentamiento) registrado durante la prueba de reproducibilidad

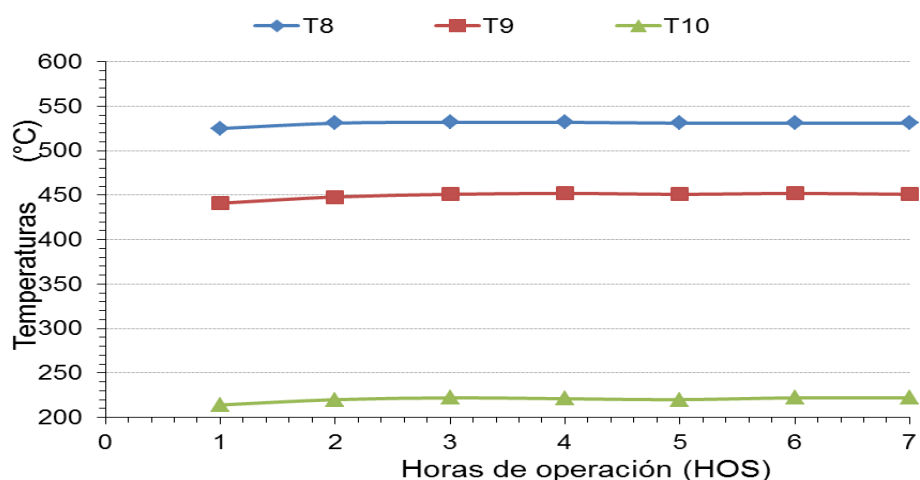


Gráfico N°21: Perfil de temperaturas de la zona de calentamiento III registrado durante la prueba de reproducibilidad

Como se puede ver en los tres gráficos anteriores, todas las temperaturas permanecieron constantes en el tiempo, no ocurrió disminución o aumento brusco de las temperaturas en ninguna de las zonas de calentamiento en las horas de operación, por lo que la prueba se considera estable en cuanto a esta variable.

En cuanto a la caracterización de los tres sólidos tomados cada dos horas de operación, MR1, MR2 y MR3, se obtuvieron los resultados mostrados en la siguiente tabla.

Tabla N°15: Características de las distintas muestras de sólido recolectadas durante la prueba de reproducibilidad

	Flujo de aditivo (Kg/h)	Pérdida de peso (%)	Área superficial medida con CO ₂ @ 0°C (m ² /g)	Volumen de poros medido con CO ₂ @ 0°C (cm ³ /g)
M6,7-32-6,7 (550-1,2)	5,2	23	377	0,147
MR1	5,7	14	153	0,053
MR2	5,4	19	175	0,062
MR3	5,5	18	140	0,050

En los tres casos, el flujo de sólido resultó más alto que el original (5,2 Kg/h) y por ende la pérdida de peso calculada dio justo por debajo del 20% requerido. Mientras más cercano es el valor de flujo de sólidos medido experimentalmente con respecto al original, el área superficial obtenida es más cercana al valor especificado para el aditivo. Este resultado indica que no se dio una oxidación suficiente para generar la pérdida de peso y el área superficial esperados, lo que se puede atribuir a las diferencias que se tuvieron en las temperaturas en la Zona II y III entre la prueba original escogida y la prueba de reproducibilidad, tal y como se verifica en la siguiente tabla.

Tabla N°16: Diferencia en las temperaturas de operación de la prueba de reproducibilidad con la prueba escogida como mejor condición

	Temperaturas de operación (°C)						
	Zona II (Zona efectiva de calentamiento)				Zona III (Enfriamiento)		
	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
M6,7-32-6,7 (550-1,2)	552	556	556	554	531	485	272
MR1	541	547	553	558	532	451	222
MR2	540	546	552	557	531	451	220
MR3	539	545	550	555	531	451	222

En la zona efectiva de calentamiento, las temperaturas de las termocuplas T4 y T5 de la prueba de reproducibilidad (MR1, MR2 y MR3) resultaron 10°C por debajo de las temperaturas de la prueba original escogida (M6,7-32-6,7(5501,2)), lo que pudo generar la disminución en el proceso de oxidación del coque. Así mismo, las temperaturas de las termocuplas T9 y T10 de la zona de enfriamiento resultaron tener 30 y 50°C por debajo de las temperaturas de la prueba original escogida y esto pudiera haber afectado el tratamiento térmico de los sólidos.

En cuanto al volumen de microporos indicado en la Tabla N° 15, se tiene que las tres

muestras reproducidas estuvieron dentro del intervalo especificado para el aditivo, notándose, sin embargo, que los valores se situaron por debajo de los $0,147 \text{ m}^3/\text{g}$ que presentó el sólido original.

La Figura N°20 muestra las micrografías de las distintas muestras de producto recolectadas durante la prueba de reproducibilidad (MR1, MR2 y MR3) y del sólido original M6,7-32-6,7(550-1,2).

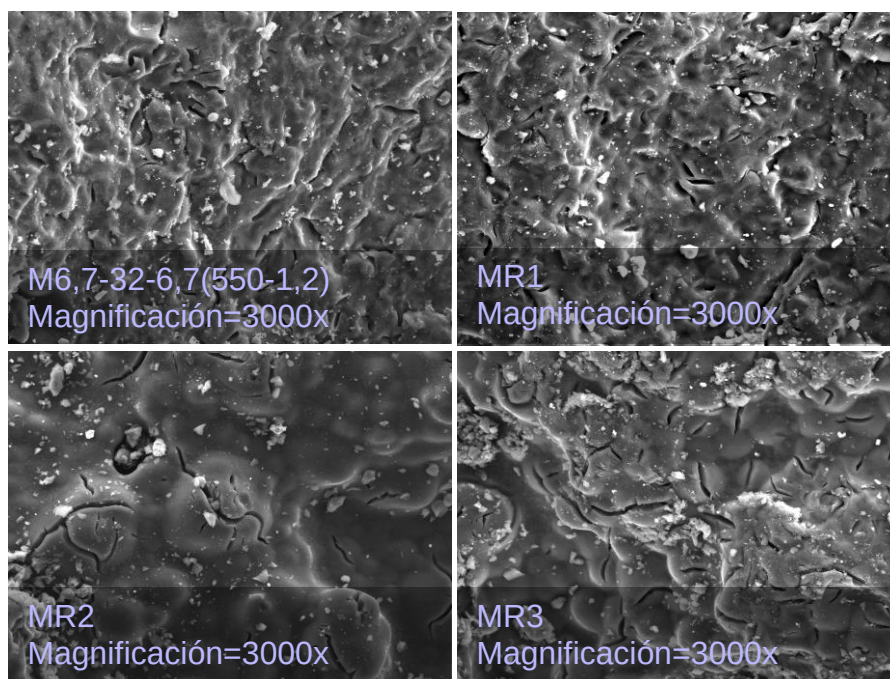


Figura N°20: Micrografías de los productos recolectados durante la prueba de reproducibilidad (MR1, MR2 y MR3)

La figura anterior revela que sí se obtuvieron las características superficiales del aditivo carbonoso a lo largo de toda la prueba de reproducibilidad, a pesar de que los valores de área superficial no resultaron cercanos al valor original que se tenía para estas condiciones ($377 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0,147 \text{ m}^3/\text{g}$), por las razones mencionadas anteriormente.

Se concluye de la prueba de reproducibilidad que, una vez alcanzadas las condiciones de estado estacionario, la producción de aditivo carbonoso bajo las nuevas condiciones de operación es estable en cuanto a las temperaturas del horno rotatorio y

el flujo de sólidos. Con respecto al flujo de aire, se sabe que hay una variación sinusoidal del 20% que se considera que no afecta las propiedades del aditivo ya que su variación está dentro del intervalo óptimo de relación aire-coque encontrado durante esta investigación. Asimismo, se puede concluir que las características físicas y superficiales del sólido son reproducibles en el tiempo, siempre y cuando se haga un buen ajuste de las temperaturas de operación para asegurar la tasa de oxidación del material.

IV. 3 LIMITACIONES Y PROPUESTA DE MEJORAS

IV.3.1 Sistema

Los resultados de la caracterización de los sólidos muestran que el tratamiento térmico se ve más favorecido para conseguir las características superficiales del aditivo cuando se opera en el horno rotatorio con una carga menor al 7%, para un tiempo de residencia en la zona caliente del horno rotatorio de entre 18 y 32 min.

De las pruebas en frío se concluyó que hay una relación lineal entre el porcentaje de carga y el tiempo para cada flujo de sólidos, sin importar la combinación de ángulo de inclinación y velocidad de rotación a la que se opere. Cada una de estas relaciones confluye hacia el origen, por lo que la variación entre el tiempo de residencia y la carga en función del flujo se puede extrapolar dado un punto cualquiera. Con el fin de determinar la condición límite en cuanto al flujo de sólidos, se realizó una prueba en donde se utilizó un flujo de 9 Kg/h, un ángulo de inclinación de $0,74^\circ$ y una velocidad de rotación de 6 rpm. A partir de este punto se construyó una recta tomando como segundo punto el origen de coordenadas (0,0). Este resultado se muestra en el Gráfico N°22..

Como se puede ver en el Gráfico N°22, utilizando el horno rotatorio actual es imposible obtener la combinación de parámetros adecuada (tiempo de residencia y

porcentaje de carga) para una tasa de alimentación mayor a 7 Kg/h. Por ejemplo, cuando se alimentan 9 Kg/h de coque, se obtienen un porcentaje de carga de 8,5% para un tiempo de residencia promedio de 20 min en la zona de calentamiento efectiva del horno, mientras que para obtener un porcentaje de carga de al menos 7% se tiene un tiempo de residencia de 16 min; condiciones que no favorecen la obtención del aditivo en especificación, tal y como se demostró en esta investigación. Esto constituye las limitaciones del sistema en cuanto al aumento en el flujo de sólidos.

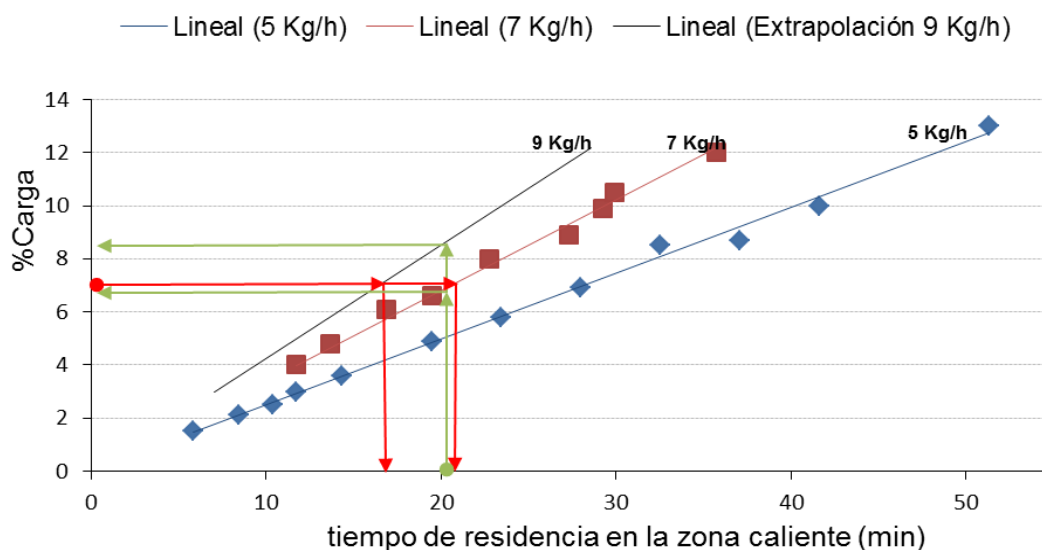


Gráfico N°22: Limitaciones de flujo del sistema.

En cuanto al flujo de aire se tiene que una buena relación aire – coque está entre 1,2 y 1,7 m³ estándar de aire /Kg de coque. Para un flujo de sólidos de 9 Kg/h, esta relación requeriría un caudal de aire entre 540 y 972 L/min, lo cual está al alcance del sistema que suministra el flujo de aire y no constituiría ninguna limitación en este sentido. Por otro lado, se determinó que una relación aire-coque mayor a 2 m³ estándar de aire /Kg de coque no favorece las propiedades del aditivo. Es importante acotar que por una limitación del sistema nunca se trabajó con un flujo de aire menor a 120 l/min, este era el valor mínimo de flujo que se podía regular a través de la válvula de compuerta.

Las limitaciones en cuanto a temperaturas del lecho serían un máximo de 560 °C y no menos de 540 °C en la zona central del horno ya que a estas temperaturas tampoco se favorecen las propiedades superficiales del aditivo carbonoso. Con respecto al control de temperaturas se considera que podría haber una limitación, ya que como se demostró durante la prueba de reproducibilidad (Tabla N°16), a pesar de tener pre-establecidos cada uno de los valores de los puntos de ajuste del control de temperatura a lo largo del horno rotatorio, no siempre se alcanzan las mismas temperaturas en el lecho de sólidos por deficiencias en el sistema de control y el poco aislamiento térmico del equipo. Es por esto que se recomienda para el mejor funcionamiento del sistema de control del equipo, la instalación de las carcasas de aislamiento que se colocan en los extremos de descarga y alimentación del horno rotatorio de modo que haya un mejor aislamiento térmico del cilindro rotatorio.

IV.3.2 Equipos

Tanto el tiempo de residencia como el porcentaje de carga dependen de las dimensiones del horno y de las variables de operación (Sullivan y col., 1927), y para el caso de un aumento en el flujo de al menos 7 Kg/h, ya el cambio en las variables de operación no satisface los requerimientos de producción del aditivo. Entonces, para vencer las limitaciones se tendrían que modificar las dimensiones del horno, lo que comprende aumentar el diámetro y la longitud del cilindro rotatorio para disminuir el porcentaje de carga. El incremento en la longitud del cilindro generaría además un aumento en el tiempo de residencia de los sólidos, y en el sistema actual esta modificación no sería necesaria ya que es posible conseguir tiempos de residencia adecuados con la longitud existente.

El horno rotatorio de PDVSA Intevep utilizado para la producción del aditivo carbonoso posee un diámetro interno (D_i) de 17,8 cm, una longitud total (L_t) de 2,97 m y una longitud efectiva de calentamiento (L_c) de 1,98 m, lo que resulta en una relación L_c/D_i igual a 11,1. En este caso no se puede realizar el cambio en las dimensiones del cilindro rotatorio ya que, como se puede ver en la Figura N°21, la

caja de calentamiento indirecto que posee las resistencias y el material refractario que permiten calentar el cilindro tiene la abertura justa para el diámetro del cilindro que posee actualmente, y su longitud es fija. Para aumentar la longitud del cilindro, se tendría que extender el cilindro por la zona de descarga del horno y la relación L_t/D_i aumentaría, sin embargo, la relación L_c/D_i permanecería igual debido a que la longitud de la zona de calentamiento efectiva depende sólo de la caja de material refractario que rodea al cilindro (Figura N°21), entonces el tiempo de residencia en la zona caliente no se vería afectado sino que los sólidos tendrían una etapa prolongada de enfriamiento. En el caso de aumentar la longitud se tendría una limitación de área en el espacio disponible para la instalación del horno rotatorio.

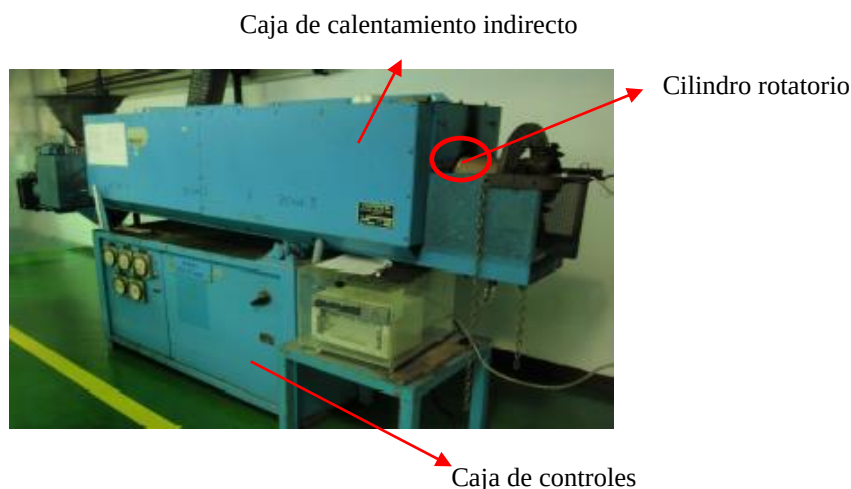


Figura N°21: Sistema del horno, cilindro rotatorio, caja de calentamiento, tolva y caja de control.
Fuente: Procedimiento de operación del horno rotatorio Peña (2013)

Otra solución podría ser implementar los internos tipo rectangulares en el cilindro con lo que se aumentaría el tiempo de residencia de los sólidos y se podría manejar más carga. Los internos que posee el horno rotatorio del sistema de producción de PDVSA Intevep, son de tipo rectos (Figura N°8-b). Si se implementaran los internos tipo rectangulares (Figura N°8-a) se generaría un contacto diferente de aire – coque con respecto al que se tiene con el interno tipo recto, que no retiene los sólidos, ya que los internos rectangulares retienen el sólido hasta la parte superior del cilindro, desde donde cae por gravedad por el espacio vacío que es a su vez, por donde circula

el aire. Debido a dicho cambio en el tipo de contacto aire-coque, habría que realizar un estudio adicional sobre el efecto de ésta variable sobre las propiedades del aditivo.

Tomando en cuenta el tiempo de vida útil del equipo y las limitaciones encontradas en la investigación, una sugerencia de mayor impacto sería cambiar completamente el horno rotatorio actual por otro de mayores dimensiones si se requiere un aumento en la producción mayor al 73% obtenido con esta investigación. En este sentido, Intevep solicitó evaluar las propuestas técnicas de dos hornos rotatorios comerciales que ofrecen dos compañías fabricantes las cuales se comparan en la siguiente tabla:

Tabla N°17: Hornos rotatorios comerciales

	Intevep	Fabricante 1	Fabricante 2
Diámetro interno [Di] (cm)	17,8	15,2	22,8
Longitud total [Lt] (m)	3,0	4,9	3,3
Longitud de la zona de calentamiento [Lc] (m)	2,0	1,5	1,8
Volumen del cilindro (cm ³)	0,076	0,088	0,137
Relación Lt/Di	16,6	32,8	14,6
Relación Lc/Di	11,1	10,0	8,0

De los hornos propuestos se tiene que el horno rotatorio ofrecido por el Fabricante 1, posee una longitud que se encuentra cercana al límite de área disponible para su instalación (6 metros), lo que dejaría poco margen para la acción de los operadores dado el caso de adquirirlo. Otra desventaja importante es que la longitud de la zona efectiva de calentamiento de dicho horno es menor a la que se tiene con el horno rotatorio actual, lo que afectaría el tiempo de residencia efectivo para las reacciones de oxidación que se llevan a cabo dentro del cilindro rotatorio a las condiciones de operación ya establecidas. El diámetro interno del cilindro del Fabricante 1 es menor al del horno rotatorio utilizado en Intevep, lo que tendría un efecto negativo en cuando al porcentaje de carga ya que no se lograría alcanzar el valor aceptado del 7% para un flujo de sólidos mayor a 7 Kg/h. A pesar de tener mayor longitud total, la

diferencia entre el volumen del cilindro del Fabricante 1 y el de Intevep no es significativa como para lograr incrementar la cantidad de coque procesado a un porcentaje de carga favorable.

El horno propuesto por el Fabricante 2 posee mayor diámetro en el cilindro como se propuso para el horno de Intevep, y una longitud similar de 3,3 m, que es adecuada para el espacio que se tiene disponible. Con el aumento del diámetro se tiene casi el doble de volumen en el cilindro lo cual disminuiría el porcentaje de carga en el horno al trabajar con flujos mayores de 7 Kg/h. Una desventaja que puede presentar el equipo del Fabricante 2, es que su longitud de calentamiento efectiva también es menor que la del horno rotatorio actual, sin embargo esta diferencia de 0,2 m pudiera ser compensada variando algunos parámetros como la velocidad de rotación y el ángulo de inclinación.

En base a las especificaciones técnicas mostradas en la Tabla N°17, los intervalos de condiciones de operación óptimos seleccionados durante esta investigación y el área física disponible para la instalación del equipo, se considera que el horno rotatorio del Fabricante 2 es el adecuado para sustituir el equipo actual en caso de necesitar un aumento en la producción de aditivo mayor al 73,3% logrado en esta investigación.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES

- ❖ Los parámetros más influyentes en el tratamiento térmico del coque de petróleo para generar porosidad en un horno rotatorio son: el porcentaje de carga en el horno entre 5 y 7%, el tiempo de residencia efectivo de los sólidos entre 18 y 32 min, una temperatura en la zona efectiva de calentamiento entre 540 y 560 °C respectivamente y una adecuada relación aire-coque, de 1,2 a 1,7 m³ estándar de aire / Kg de coque.
- ❖ El porcentaje de carga y el tiempo de residencia tienen una relación lineal entre si para cada flujo de sólidos sin importar la velocidad de rotación ni el ángulo de inclinación del horno a la que se estén trabajando. Al incrementar el flujo de alimentación al sistema, el porcentaje de carga dentro del horno rotatorio aumenta y el tiempo de residencia de los sólidos dentro del sistema disminuye.
- ❖ La disminución de las temperaturas promedio del lecho en la zona de calentamiento efectivo del horno, por debajo de los 540 °C no generan las propiedades del aditivo carbonoso. El aumento en la relación aire-coque produce un incremento del área superficial del aditivo, sin embargo hay un máximo de la relación aire-coque en la cual deja de ocurrir un incremento y se desfavorece la generación del área superficial.
- ❖ Hay una relación directa entre los resultados de la caracterización mediante adsorción por CO₂, la pérdida de peso y la resistencia mecánica de los sólidos. A mayor área superficial por CO₂, se obtiene mayor pérdida de peso y menos

resistencia mecánica, es decir mayor cantidad de finos generados a partir del ensayo de atrición.

- ❖ Los resultados de los análisis de área superficial por N₂ coinciden con lo observado a través de las micrografías, a mayores valores de área superficial por nitrógeno, hay mayor porosidad en la muestra observada a través de microscopía electrónica de barrido con magnificaciones de 3000x.
- ❖ Las nuevas condiciones óptimas de operación que generan el aditivo carbonoso con un aumento del 73,3% en la producción bajo las especificaciones deseadas son: una alimentación de 6,7 Kg/h (apertura del tornillo alimentador de 0,4 rpm), ángulo de inclinación de 1,0°, velocidad de rotación de 6 rpm, temperaturas promedio de las zonas de calentamiento de 525-554-390 °C y un flujo de aire de 120 L/min.
- ❖ Las temperaturas de operación no pueden exceder los 560°C para evitar que se genere llama en el lecho. A partir de un flujo de operación de 8 Kg/h, las condiciones de operación no son favorables para la producción de aditivo y a partir de 9 Kg/h en adelante no habrán condiciones de operación que cumplan con el intervalo de tiempo de residencia y porcentaje de carga adecuados.
- ❖ No se visualizan modificaciones menores que se puedan realizar al horno rotatorio utilizado para la producción actual de aditivo carbonoso para procesar más de 7 Kg/h a un porcentaje de carga entre el 5% y el 7%, por lo que se necesita un horno rotatorio de mayor diámetro el cual puede conservar la longitud actual que cumple con el tiempo de residencia adecuado.

V.2 RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar el diseño mecánico de los cabezales protectores a la entrada y descarga del horno para evitar las pérdidas de calor al ambiente y mejorar así la hermeticidad del horno rotatorio.
- ❖ Optimizar el sistema de control de temperaturas del horno rotatorio para que se garantice la mínima variación de las temperaturas de operación establecidas durante la producción del aditivo.
- ❖ Realizar el estudio detallado del efecto de la relación aire-coque sobre la obtención de las propiedades del aditivo carbonoso, con el fin de optimizar esta variable aún más dentro del intervalo de condiciones de operación seleccionadas en este trabajo de investigación.
- ❖ Estudiar la influencia del tipo de contacto aire – coque sobre las características del aditivo, intercambiando varios tipos de internos que promuevan distintos tipos de mezclado y contacto aire – coque con el fin evaluar si al realizar el cambio de internos en el horno rotatorio actual, se consigue generar un aumento adicional en la producción de aditivo.
- ❖ Realizar un estudio estadístico con los datos obtenidos en la fase experimental para establecer relaciones directas entre la variación de los parámetros de operación y su efecto sobre las propiedades del aditivo carbonoso, con el fin de contribuir al escalamiento comercial de esta unidad.

BIBLIOGRAFIA

Angeles M. J., y col. (2014). A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catalysis Today*.

Arellano, F. (2001). *Escalamiento del proceso de porogénesis de coque de petróleo* [Trabajo Especial de Grado para obtener el título de Ingeniero Químico]. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas. Venezuela.

Bellussi G., y col. (2013). Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*.

Birghila S., Carazeanu I., y Dimitru A. (2011). Study on physical-chemical properties of petroleum cokes. *Romanian Journal of Physics.*, Vol. 56.

Boateng, A. A. (2008). Rotary Kilns: Transport phenomena and transport process. United States: Elsevier.

Bongo A. S. y col. (2014). Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln: Part II. Experimental hold-up and mean residence time modeling. *Powder Technol.*

Castillo E. (2006). Proceso HDHPLUS®/SHP, la opción para la conversión de residuos de crudos pesados y extrapesados. Jornadas Latinoamericanas de Refinación. 1ro de Octubre del 2006. Mendoza, Argentina.

Chen W. y col. (2009). Residence time and mass flow rate of particles in carbon rotary kilns. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 48, P. 955–960.

Coral, J. D. (2011). *Diseño de una herramienta computacional para el análisis del desempeño energético de reactores rotatorios para la producción de cemento*

[Trabajo especial de grado para optar por el título de Magister en Ingeniería Química]. Universidad Nacional de Colombia.

Galarraga, C y col. (1987). Informe Técnico: *Algunos aspectos de la caracterización de sólidos en el proceso HDH*. Los Teques: Intevep.

Galarraga, C y col. (2002). Informe Técnico: *Aditivo base coque para el proceso HDHPLUS®*. Los Teques: Intevep.

Herz F. y col. (2012). Influence of operational parameters and material properties on the contact heat transfer in rotary kilns. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 55, P. 7941–7948.

Heydenrych, M. D. (2001). *Modeling of Rotary kilns*. [Thesis]. University of Twente, The Netherlands.

Knight, A. (2013). *Sorbent attrition in fluidized carbon dioxide capture system* [Trabajo de Tesis para obtener el título de Master en Ciencias Aplicadas]. University of British Columbia. Vancouver. Canada.

León, P (2011). Declaraciones emitidas y publicadas en el sitio de la web oficial de PDVSA.

Liu X.Y. y Specht E. (2010). Temperature distribution within the moving bed of rotary kilns: Measurement and analysis. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 49, P. 147–150.

Lozano D., Cazorla. D., Linares A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 0 °C for the characterization of porous carbons. *Carbon*, Vol. 42, P. 1233–1242.

Martins M. A. y col. (2001). Franca. Modeling and Simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns. *Fuel*, Vol. 80, P. 1611-1622.

Molina, J y col. (2009). Informe Técnico: *Libro de Proceso de HDHPLUS®. Sección preparación y caracterización del aditivo base coque*. Los Teques: Intevep.

Núñez H., y col. (2004). Simulador de pozo productor SAGD con inyección de gas. Jornadas Técnico Científicas. Universidad del Zulia. Venezuela.

OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo), (2013). Boletín Estadístico Anual.

Ortiz O. A., Mengual C. A. y Petrovik L. M. (2003). Performance analysis of pilot rotary kiln for activated carbon manufacture, using a steady state mathematical model. *Latin America Applied Research*, Vol. 33, P. 295-300.

Peña J. P. (20013). “Manual de operación del horno rotatorio”. Los Teques: Intevep.

Sullivan, J. D., Charles, M. G., y Oliver, R. C. (1927). Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns. US Bureau of Mines, Technical Papers 384, 1-42.

Tillman D. y Harding N. (2004). *Fuels of Opportunity: Characteristics and uses in combustion systems*. Elsevier.