



**Universidad Michoacana de
San Nicolás de Hidalgo**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROPUESTA DE UN CONJUNTO MÁXIMO
DE REACCIONES QUÍMICAS INDEPENDIENTES
PARA MODELAR EL PROCESO DE GASIFICACIÓN
DE COQUE DE PETRÓLEO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

JUAN CARLOS PANIAGUA RODRÍGUEZ

DIRECTOR DE LA TESIS:

RAFAEL MAYA YESCAS

LINEAS DE INVESTIGACIÓN:

**INGENIERÍA DE PROCESOS
(REACTORES Y REACCIONES)**

MORELIA, MICHOACÁN

FEBRERO 2012.

Propuesta de un Conjunto Máximo de Reacciones Químicas Independientes para Modelar el Proceso de Gasificación de Coque de Petróleo

El presente trabajo se enfocó a investigar las reacciones linealmente independientes, termodinámicamente factibles, que se llevan a cabo durante el proceso de gasificación de moléculas complejas de coque de petróleo. Por medio de la metodología llamada "Estequiometría Generalizada" se encontró un sistema que contiene el número máximo de reacciones químicas independientes requeridas para simular el proceso de gasificación, el cual consta de tres ecuaciones estequiométricas linealmente independientes: a) combustión parcial entre el coque y el oxígeno; b) oxidación entre el coque y el dióxido de carbono, conocida como "reacción de Boudouard"; y c) reacción entre agua y monóxido de carbono, conocida como "reacción Water-Shift".

La simulación del proceso se enfocó a la predicción de flujos molares de los productos principales (H_2 , CO , CO_2 , H_2S), lo que permitió conocer los avances molares de las tres reacciones mencionadas previamente. Esta simulación se utilizó para comparar cinco tipos de coque ($CK1A$, $CK1B$, $CK2A$, $CK2B$ y $CK3$), de diferente composición y fórmula empírica, elegidos como casos de estudio.

A fin de explorar la flexibilidad, se simularon dos políticas de operación del proceso de gasificación, manteniendo relaciones CO/CO_2 en el intervalo de 20 a 30; este intervalo se reporta en la literatura como de operación nominal. En la primera de estas políticas se modificó el suministro de agua de forma decreciente, manteniendo constante los flujos de oxígeno y de coque; la segunda política de operación consideró el cambio del flujo de oxígeno, manteniendo constantes los flujos de vapor y de coque.

A continuación, para cada caso simulado se obtuvo la composición de la fase gas para los cinco tipos de coque de estudio, los flujos molares de las sustancias de dicha fase se sumaron y se comparó el volumen relativo del reactor requerido para llevar a cabo la gasificación de cada tipo de coque, tomando como referencia el volumen de la fase gas generada al gasificar el coque de peso molecular menor ($CK3$, $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A$). Finalmente, se pudo observar que el tamaño relativo del reactor requerido para gasificar cada tipo de coque sigue, cualitativamente, la misma tendencia de dos parámetros, la relación másica H/O y el contenido de carbono, %peso, de cada coque. De igual forma, la demanda de agua suministrada también sigue la tendencia del contenido de carbono de cada coque.

Proposal of a maximum set of independent chemical reactions to model the process of gasification of petroleum coke

This work was focused on investigating the linearly independent reactions, thermodynamically feasible, carried out during the gasification process of complex molecules of petroleum coke. Through the methodology called "Generalized Stoichiometry" a system that contains the maximum number of independent chemical reactions to simulate the gasification process was found, which consists of three linearly independent stoichiometric equations: a) partial combustion between petroleum coke and oxygen; b) oxidation between petroleum coke and carbon dioxide, known as "Boudouard Reaction"; and c) reaction between water and carbon monoxide, known as "Water-Shift reaction".

The simulated process is focused on the prediction of molar flows of the main products (H_2, CO, CO_2, H_2S), which allowed to know the molar advances for three reactions previously mentioned. This simulation was used to compare five types of coke (*CK1A, CK1B, CK2A, CK2B* and *CK3*), of different composition and empirical formula, chosen as case studies.

In order to explore the flexibility, two operating policies of the gasification process were simulated, engaging CO/CO_2 ratios in the range of 20 to 30; this range is reported in the literature as nominal operation. In the first of these policies water supply was changed in decreasing order, maintaining constant oxygen and coke fluxes, the second operating policy considered change of oxygen flow, holding constant steam and coke flows.

Later, case gas phase composition was obtained for each simulated type of studied coke, molar fluxes of substances of this phase were added and compared the relative volume of the reactor to carry out the gasification of each type of coke, with reference to the volume of the gas phase generated when the lightest coke was gasified (*CK3, $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A$*). Finally, it was observed that the relative size of the reactor required to gasify each type of coke follows, qualitatively, the same trend of two parameters, the mass ratio H/O and the carbon content, weight %, of each coke. Similarly, the demand for water supply also follows the trend of the carbon content in each coke.

CONTENIDO

	<i>Pág.</i>
Agradecimientos	<i>vii</i>
LISTA DE TABLAS	<i>viii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>x</i>
NOMENCLATURA	<i>xii</i>
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. El petróleo y su composición	1
1.2. Clasificación del petróleo por grupos orgánicos	3
1.2.1. Compuestos saturados	3
1.2.2. Compuestos aromáticos	4
1.2.3. Compuestos resínicos	4
1.2.4. Compuestos asfálticos	5
1.3. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad	6
1.4. Refinación	7
1.4.1. Procesos de separación	8
1.4.2. Procesos de conversión	8
1.4.3. Procesos de Hidrotratamiento o purificación	8
1.4.4. Esquemas de refinación del petróleo	8
1.5. Procesos de rechazo de carbón	10
1.5.1. Coquización retardada	11
1.5.2. Coque de petróleo	12
1.5.2.1. Tipos de coque de petróleo	13
1.5.2.2. Asfaltenos	15
1.5.2.2.1. Composición y estructura de los asfaltenos	16
1.5.2.2.2. Agregación y depósito de asfaltenos	18
1.6. Proceso de gasificación	20
1.6.1. Bases prácticas de la gasificación	21
1.6.2. Bases teóricas de gasificación	22
1.6.3. Combustión	22
1.6.3.1. Oxidación parcial	23
1.6.4. Comparación entre tecnologías de gasificación	24
1.6.4.1. Reactores de lecho móvil	24
1.6.4.2. Reactores de lecho fluidizado	24
1.6.4.3. Reactores en suspensión o por arrastre	25

1.6.5.	Descripción general del proceso de gasificación	26
1.7.	Planteamiento del problema	31
1.8.	Justificación	32
1.9.	Hipótesis	32
1.10.	Objetivos	32
1.10.1.	General	32
1.10.2.	Particulares	32
2.	ANTECEDENTES	
2.1.	Gasificación de combustibles sólidos	35
2.2.	Fundamentos y química de la gasificación	35
2.3.	Compuestos contaminantes de carbón	37
2.4.	Balance de energía del proceso de gasificación	38
3.	METODOLOGÍA	
3.1.	Coques estudiados	39
3.2.	Cálculo de las constantes de equilibrio	40
3.3.	Metodología de estequiometría generalizada	46
3.3.1.	Matriz atómica y ecuaciones generales de balance	46
3.3.2.	La relación entre la matriz atómica y la estequiometría de la reacción	48
3.3.3.	Número máximo de reacciones independientes	49
3.3.4.	Álgebra de los balances elementales	49
3.3.5.	Primer arreglo de la matriz atómica	50
3.3.6.	Segundo arreglo de la matriz atómica	53
3.4.	Análisis de grados de libertad	57
3.5.	Balances de masa en la unidad de gasificación	60
3.6.	Balances por componente con reacciones químicas múltiples utilizando el avance de reacción	69
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1.	Esquemas cinéticos	73
4.1.1.	Resultados para el coque CK1A	74
4.1.2.	Resultados para el coque CK1B	77
4.1.3.	Resultados para el coque CK2A	80
4.1.4.	Resultados para el coque CK2B	83

4.1.5.	Resultados para el coque CK3	85
4.2.	Dependencia de la región de operación con respecto a la composición de cada coque	87
4.2.1.	Dependencia del flujo de agua con la composición de coque	87
4.2.2.	Dependencia del flujo de oxígeno con la composición de coque	88
4.2.3.	Avances de reacción al modificar el flujo de agua de alimentación	89
4.2.4.	Avances de reacción al modificar el flujo de oxígeno de alimentación	92
4.3	Cálculo del volumen relativo del reactor de gasificación	95
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	
	Conclusiones	99
	Perspectivas	101
	BIBLIOGRAFÍA	103
	ANEXO I. ARTÍCULO PUBLICADO	107

Agradecimientos

Primero me gustará agradecer a las personas e instituciones que desempeñaron un papel importante durante mis estudios de posgrado, enseguida deseo agradecer a todos mis familiares y seres queridos que me brindaron su apoyo, cariño, y motivación para terminar este proyecto.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**. Por la beca No. 334521 otorgada para realizar mis estudios de posgrado.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo** y en especial a la **División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química** por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría, con el apoyo de sus Profesores y en sus instalaciones. Muy en particular a mi asesor, el Dr. Rafael Maya Yescas, por haberme llevado a Ixtapa, a distraerme y recrearme la pupila. Gracias.

Al comité tutorial de este flamante trabajo, Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, Dr. Javier Lara Romero, Dr. Rafael Huirache Acuña, y M.C. Enrique Aguilar Rodríguez quien desde el Instituto Mexicano del Petróleo aportó sus experiencias a este trabajo.

A los profesores, Dr. José María Ponce, Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga y mi asesor, por sus cursos formativos.

LISTA DE TABLAS

1.1.	Tipos de petróleo según su densidad	8
3.1.	Análisis elemental y fórmulas empíricas de los coques estudiados	39
3.2.	Valores de las constantes del polinomio de la capacidad calorífica	41
3.3.	Valores de las propiedades de las sustancias a 298 K y 1atm	42
3.4.	Reacciones químicas probables para el CK3	44
3.5.	Valores de energía libre de Gibbs y constante de equilibrio	45
3.6.	Esquema cinético resultante	45
3.7.	Matriz "α" Distribución atómica de los elementos	50
3.8.	Coefficientes estequiométricos de las sustancias que conforman el primer conjunto de reacciones	53
3.9.	Conjunto de reacciones químicas linealmente independientes para CK3	53
3.10.	Matriz "α" Distribución atómica de los elementos	54
3.11.	Coefficientes estequiométricos de las sustancias para el segundo conjunto de reacciones	55
3.12.	Conjunto de reacciones químicas linealmente independientes para el CK3	56
3.13.	Conjunto definitivo de reacciones químicas linealmente independientes para el CK3	57
3.14.	Reacción de oxidación entre el coque y el agua, para cada coque estudiado	61
3.15.	Ecuaciones de balance de masa en función de avance de reacción	70
3.16.	Ecuaciones de balance de masa en función de avance de reacción simplificadas	71
4.1.	Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK1A	74
4.2.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua en función de la relación CO/CO_2	74
4.3.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno en función de la relación CO/CO_2	74
4.4.	Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK1B	77
4.5.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua en función de la relación CO/CO_2	77
4.6.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno en función de la relación CO/CO_2	77
4.7.	Conjunto de reacciones linealmente independiente, CK2A	80

4.8.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua en función de la relación CO/CO_2	81
4.9.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno en función de la relación CO/CO_2	81
4.10.	Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK2B	83
4.11.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua en función de la relación CO/CO_2	83
4.12.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno en función de la relación CO/CO_2	83
4.13.	Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK3	85
4.14.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua en función de la relación CO/CO_2	86
4.15.	Avances de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno en función de la relación CO/CO_2	86
4.16.	Comparación de avances de reacción (mol/s), al variar el suministro de agua	90
4.17.	Comparación de avances de reacción (mol/s), al variar el suministro de oxígeno	93

LISTA DE FIGURAS

1.1.	Compuestos derivados del azufre	2
1.2.	Compuestos derivados del nitrógeno	2
1.3.	Compuestos derivados del oxígeno	3
1.4.	Estructuras hipotéticas de resinas	4
	a). Petróleo crudo americano. b). Bitumen turco	
	Modelo promedio de estructuras de asfaltenos	
1.5.	a), b). Asfaltenos estables provenientes de residuo de vacío	6
	c), d). Asfaltenos inestables provenientes de residuos de vacío	
1.6.	Estructura hipotética de un asfalteno proveniente de un petróleo venezolano	7
1.7.	Esquema típico de una refinería mexicana	10
1.8.	Esquema de una refinería integrando el proceso de gasificación	11
1.9.	Clasificación de métodos de tratamiento de fondos de barril según el tipo de coque	12
1.10	a). Micrografía de un coque esponja típico (magnificación 100 X)	14
	b). Micrografía de un coque esponja isotrópico (magnificación 100X)	
1.11.	Micrografía de un coque de petróleo en modo de electrones retro dispersados , BSE	15
1.12.	Micrografía de un coque de petróleo en modo de electrones retro dispersados , BSE	16
1.13.	Estructuras probables propuestas para asfaltenos	18
1.14.	Fenómeno de agregación de asfaltenos	20
1.15.	Tipos de reactores comerciales para el proceso de gasificación	27
3.1.	Reactor de Gasificación y distribución de sustancias de cada corriente	58
4.1.	Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK1A	75
4.2.	Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK1A	76
4.3.	Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK1B	78
4.4.	Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK1B	79
4.5.	Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK2A	82
4.6.	Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK2A	83
4.7.	Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK2B	84
4.8.	Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK2B	85
4.9.	Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK3	86
4.10.	Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK3	87

4.11.	Variación del flujo de agua para las relaciones de $CO/CO_2 = 20$ y $CO/CO_2 = 30$, y porcentaje en peso de carbón en cada coque	88
4.12.	Variación del flujo de oxígeno para las relaciones de $CO/CO_2 = 20$ y $CO/CO_2 = 30$, y porcentaje en peso de carbón en cada coque	89
4.13.	Evolución de los avances de reacción, (mol/s) al cambiar el suministro de agua	89
4.14.	Incremento gradual del avance de reacción ε_1 (mol/s), al cambiar el flujo de agua	91
4.15.	Dependencia del avance de reacción ε_1 (mol/s), en función del porcentaje de carbón para cada tipo de coque	91
4.16.	Evolución de los avances de reacción, (mol/s) al cambiar el suministro de oxígeno	92
4.17.	Incrementos graduales de los avances de reacción ε_2 y ε_3 (mol/s), al variar el flujo de oxígeno	94
4.18.	Avances de reacción ε_2 y ε_3 (mol/s), al variar el flujo de oxígeno	94
4.19.	Volumen relativo del reactor y flujo másico alimentado de oxígeno basado en el volumen requerido para el coque CK3	95
4.20.	Volumen relativo del reactor y relaciones ce Carbón/Hidrógeno, Carbón/Oxígeno, contenido en cada coque	96
4.21.	Volumen relativo del reactor y relación Hidrógeno/Oxígeno, contenido en cada coque	97
4.22.	Volumen relativo del reactor y porcentaje de carbón contenido en cada coque	97

NOMENCLATURA

Símbolo y siglas	Descripción
MCR	Contenido de micro-carbón como residuo
API	American Petroleum Institute
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
BSE	Modo de electrones retro dispersados
FCC	Fluidized-bed Catalytic Cracking (Desintegración catalítica en lecho fluidizado)
PCB	Quemadores de carbón pulverizado
CFB	Quemadores de lecho fluidizado
POX	Combustión incompleta u oxidación parcial
CK1A	Coque de fórmula empírica $C_{274.5} H_{141.34} O_{11.45} N_{2.2} S_{7.37} A$
CK1B	Coque de la siguiente composición $C_{268} H_{137.8} O_{10.6} N_{2.0} S_{7.0} A$
CK2A	Coque de fórmula empírica $C_{248} H_{131.4} O_{11.1} N_{1.9} S_{6.7} A$
CK2B	Coque de fórmula empírica $C_{168.5} H_{101.4} O_{10.1} N_{1.3} S_{4.7} A$
CK3	Coque de fórmula empírica $C_{36} H_{51.5} O_{8.5} N_{0.15} S_{1.5} A$
ΔS_T	Cambio de entropía de 298°K a 1500°K y de 1 atmósfera a 35 atmosferas, en J/mol*K
ΔH_T	Cambio de entalpía de 298°K a 1500°K y de 1 atmósfera a 35 atmosferas, en J/Mol
$\Delta H_f^{\circ}_{298}$	Cambio de entalpía de formación a 298°K, y 1 atmósfera, en J/mol
$\Delta S_f^{\circ}_{298}$	Cambio de entropía de formación a 298°K, y 1 atmósfera, en J/mol*K
$\Delta G_{R,T}$	Cambio de energía libre de Gibbs de 298°K a 1500°K y de 1, en atmósfera a 35 atmosferas, para una reacción química dada, en J/mol*K
C_p/R	Capacidad calorífica entre la constante de los gases
R	Constante de los gases, en J/mol*K
σ_s	Coefficiente estequiométrico de la sustancia "s", en una reacción química
K	Constante de equilibrio químico para una reacción química
$\sigma_{s,r}$	Coefficiente estequiométrico de las sustancia "s" en una reacción química r
\overline{N}_s	Flujo neto de salida de la sustancia "s" para un sistema ó proceso químico, en mol/s
I	Corrientes de entrada para un sistema ó proceso químico
J	Corrientes de salida para un sistema ó proceso químico
$\sum_{i=1}^J \overline{N}_s^J$	Flujo total de salida de la sustancia "s" para todas las corrientes de salida, en mol/s

Símbolos y siglas**Descripción**

$\sum_{i=1}^I \overline{N}_s^i$	Flujo total de entrada de la sustancia "s" para todas las corrientes de entrada, en mol/s
$\sum_{s=1}^S \alpha_{es} \overline{N}_s$	Flujo neto molar de salida del elemento "e" con todas las sustancias "s"
A_e	Indica el peso atómico del elemento "e"
$M_s = \sum_{e=1}^E A_s \alpha_{es}$	Peso molecular de la sustancia "s", en g/mol-g
α_{es}	Número de moles del elemento "e", contenidas en un mol de la sustancia "s"
$\alpha_{es} \sigma_s$	Número de moles del elemento "e" en el número de moles de la sustancia "s"
n_C	Número de moléculas diferentes en un sistema reactivo
N_V^m	Número de variables requeridas para el balance de masa
N_E^m	Número de ecuaciones requeridas para el balance de masa
n_{corr}	Número de corrientes del reactor en el proceso de gasificación
n_C	Número de sustancias ó moléculas presentes en el sistema de gasificación
n_r	Número mínimo de reacciones químicas independientes
$N_{i,K}$	Flujo molar de la sustancia "s" en la corriente "k"
N_D^m	Número de grados de libertad del sistema
N_I	Flujo molar total de la corriente "I" de entrada
N_J	Flujo molar total de la corriente "J" de salida
X_{coque}	Conversión del coque, mol/s
$at_{e,S,K}$	Número de átomos del elemento "e" en la sustancia "S" que se encuentra en la corriente "k"
ε_r	Avance de reacción de la reacción "r", mol/s

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El petróleo y su composición

La palabra petróleo proviene de las voces latinas “**PETRA**” y “**OLEUM**”, que significan piedra y aceite, respectivamente, dado que el mismo se encuentra en la naturaleza atrapado entre las rocas del subsuelo. Hasta estos momentos no se conoce el origen preciso del petróleo, pero existe una hipótesis ampliamente aceptada, la cual establece que el petróleo es de origen orgánico y sedimentario, producto de la descomposición de materia proveniente de restos vegetales y animales depositados en mares y océanos, que al ser cubiertos por sedimentos generan un proceso físico-químico complejo donde la presión, el calor, la presencia de microorganismos y sobre todo el paso del tiempo, fueron transformando estos restos de materiales en aceites y gas dentro de un medio poroso; medio compuesto por arcillas y arenas, normalmente llamado roca madre petrolífera (Speight, 2003). La composición porcentual típica de un petróleo puede considerarse como: carbono **85%**, hidrógeno **11.98%**, oxígeno **2%**, azufre **1%**, vanadio **0.0075%**, níquel **0.005%**, hierro **0.0005%** (p. ej. Palmitesta, 2004; Barbieri, 1998). Se considera que el petróleo es una mezcla oleaginosa natural, flamable, cuyo color varía desde amarillo hasta negro, de densidad igual o menor al agua y dependiendo de su origen, puede tener un amplio intervalo de viscosidades. En su estado natural, el petróleo se encuentra constituido por una serie completa de hidrocarburos sólidos, líquidos y gaseosos. Estos hidrocarburos son moléculas que consisten de átomos de carbono e hidrógeno, los cuales varían tanto en proporción C/H, como en estructura molecular. Al mismo tiempo posee heteroátomos que se encuentran en forma de grupos funcionales como fenoles, cresoles, mercaptanos, tiofenos, sulfuros, bisulfuros y compuestos órgano-metálicos e influyen en la “calidad” de los derivados del petróleo (Speight, 2003). A continuación se analizan algunos de los compuestos que contienen heteroátomos.

- El azufre es el heteroátomo más abundante en crudos y asfaltos, según la concentración de éste último decimos que un gas o hidrocarburo es “dulce” o “amargo”. Algunos compuestos típicos de azufre se muestran en la Figura 1.1.

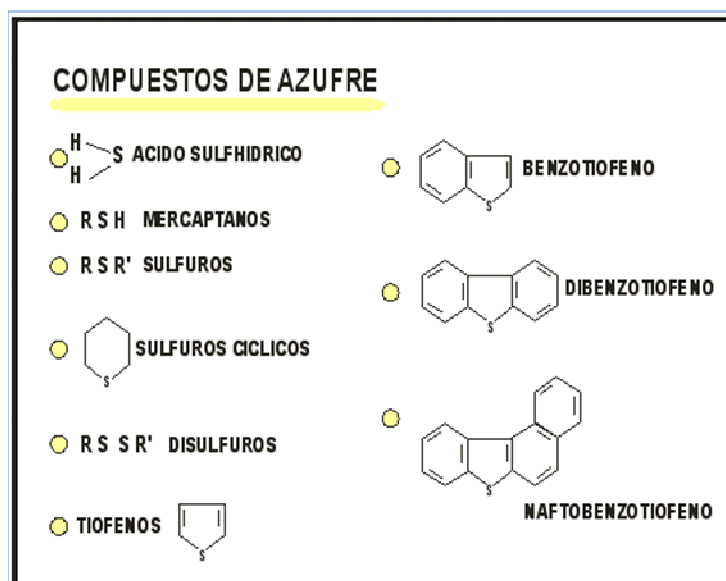


Figura 1.1. Compuestos derivados del azufre (p.ej. IMP, 2007).

- El nitrógeno suele estar contenido en gases y asfaltos, en formas conocidas (Figura 1.2). En los gases suele aparecer como N_2 , provocando que la capacidad calorífica del gas natural descienda.

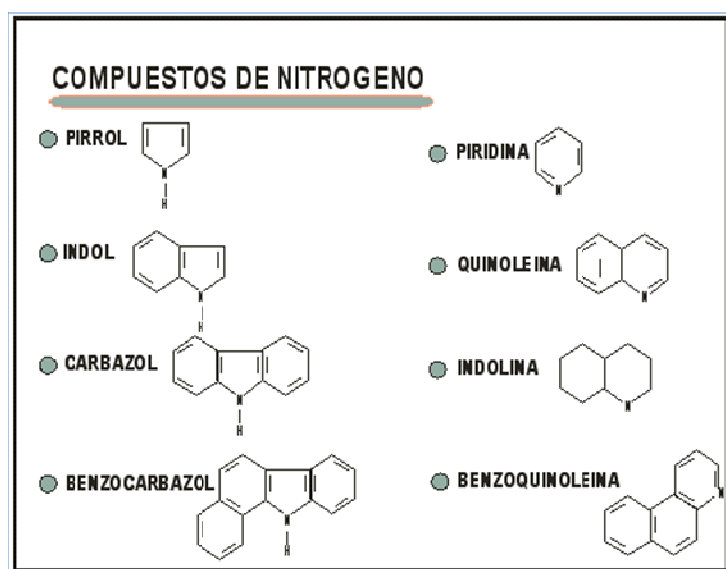


Figura 1.2. Compuestos derivados del nitrógeno (p.ej. IMP, 2007).

- En los crudos también pueden estar presentes hidrocarburos que contienen oxígeno, los cuales se agrupan en moléculas típicas, también (Figura 1.3).

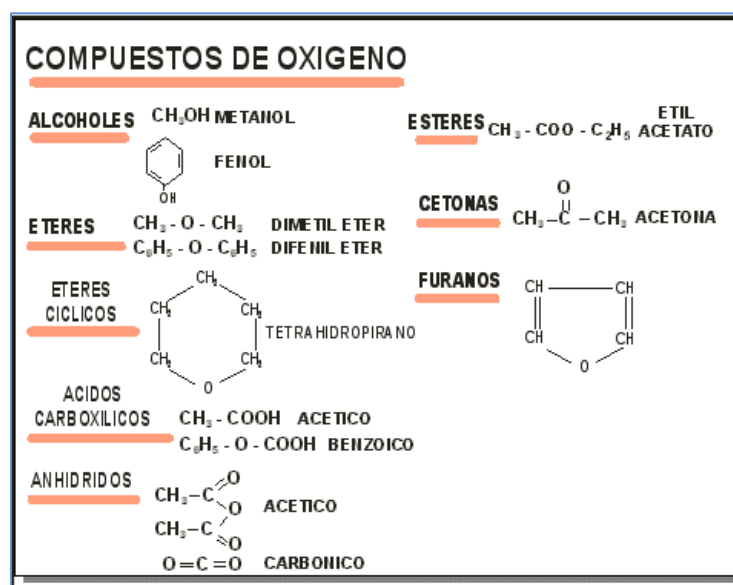


Figura 1.3 Compuestos derivados del oxígeno (p.ej. IMP, 2007).

1.2. Clasificación del petróleo por grupos orgánicos

Una forma de clasificar la naturaleza del petróleo crudo es la agrupación de sus constituyentes en cuatro grupos orgánicos definidos: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos; esta clasificación es conocida como SARA.

1.2.1 Compuestos saturados

El componente principal del crudo es el conjunto llamado parafinas o alcanos, los cuales son moléculas que exhiben gran estabilidad y baja reactividad. En general, son muy fluidos, de color claro, y constituyen una cantidad importante de naftas y lubricantes obtenidos en el proceso de refinación. Estos compuestos están conformados por carbono e hidrógeno en el intervalo de $\text{C}_{38}\text{-C}_{50}$, y su contenido de heteroátomos es relativamente bajo. Estructuralmente están conformados por largas cadenas alquílicas y con anillos nafténicos. El valor del residuo-micro-carbón (MCR, indicador de la tendencia a la coquización) tiende a un 0 % en peso, lo que indica que esta fracción no tiende a coquizarse (Sawarkar y col., 2007).

1.2.2. Compuestos aromáticos

La fracción de aromáticos se constituye por anillos poli-insaturados, en el intervalo C₄₀-C₅₃, aproximadamente. Pueden ser desde estructuras simples hasta fracciones estructurales de resinas y asfaltenos; exhiben valores de MCR medios, aproximadamente 3.7% en peso, es decir esta fracción tiende a coquizar; su contenido de heteroátomos es bajo.

1.2.3. Compuestos resínicos

Son compuestos viscosos, pegajosos y volátiles como para ser destilados como hidrocarburos. Estructuralmente, las resinas contienen cantidades apreciables de carbón aromático (40-53%), con parafinas de longitud de cadena intermedia sobre estructuras nafténicas y anillos aromáticos; aproximadamente la tercera parte de los compuestos aromáticos se encuentran puenteados (Figura 1.4). La fracción resínica actúa como dispersante de compuestos asfaltenicos en la fase malténica (fase líquida compuesta por líquidos pesados, resinas y asfalteno); también se componen de heteroátomos (Sawarkar y col., 2007).

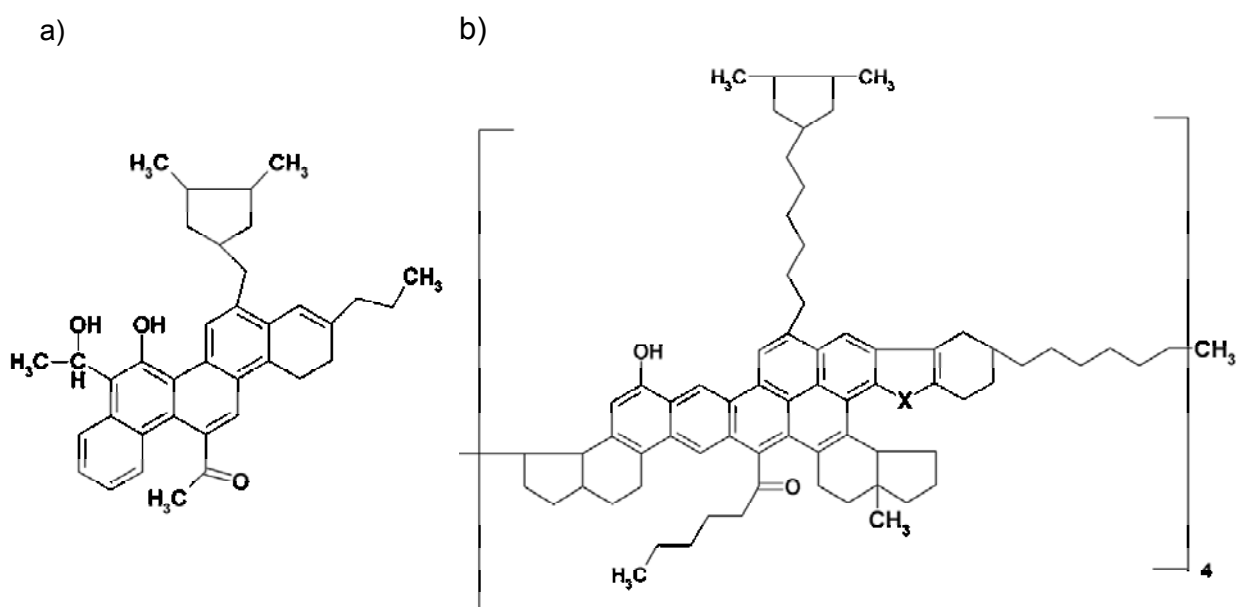


Figura 1.4. Estructuras hipotéticas de resinas (Sawarkar y col., 2007).

a) Petróleo crudo americano; b) Bitumen turco.

1.2.4. Compuestos asfálticos

La fracción de asfaltenos se presenta en colores del marrón al negro, no volátil, generalmente son sólidos amorfos (Figuras 1.5, 1.6).

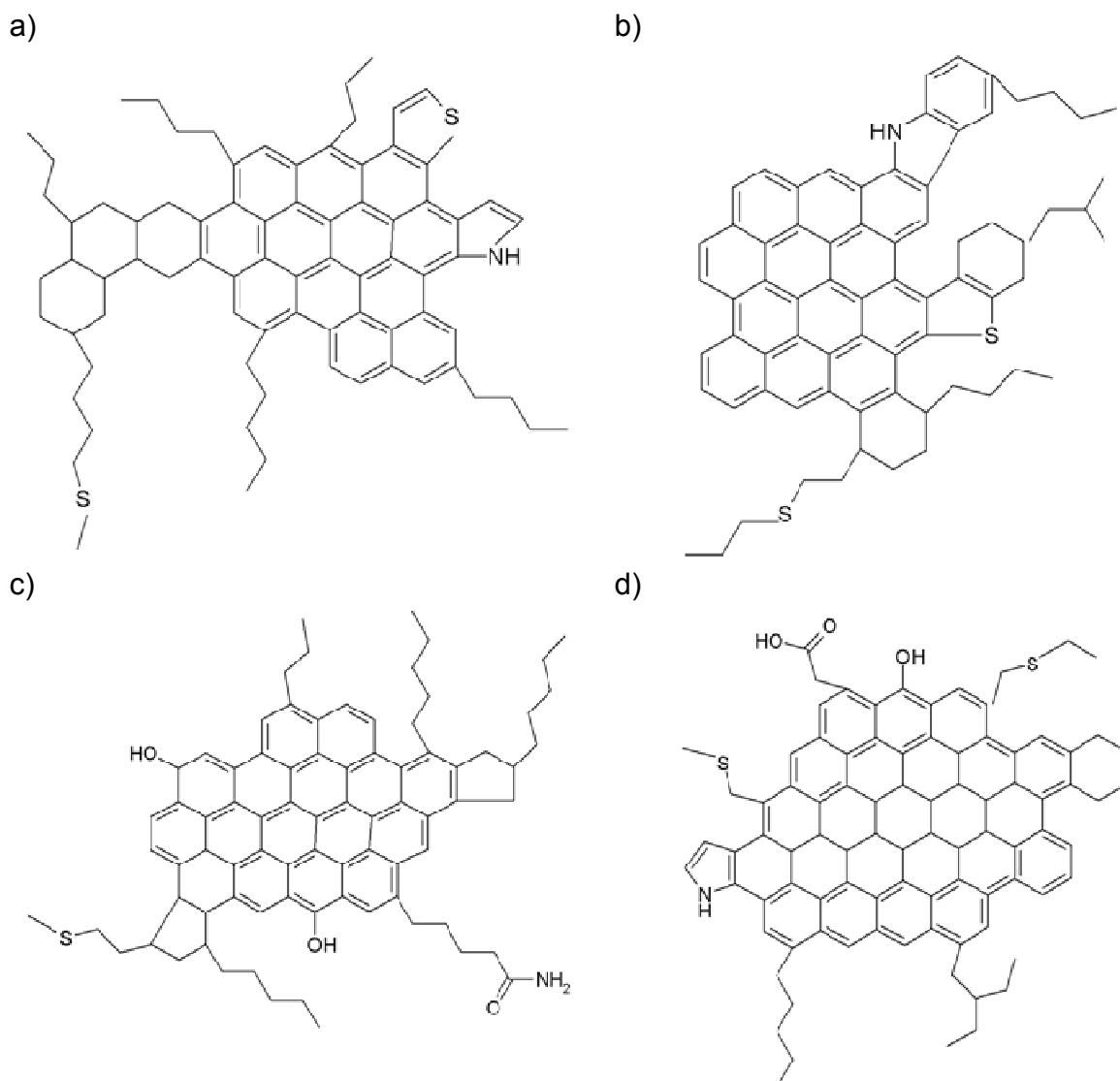


Figura 1.5. Modelo promedio de estructuras de asfaltenos (Sawarkar y col., 2007)

a), b) – Asfaltenos estables provenientes de residuo de vacío
c), d) – Asfaltenos inestables provenientes de residuos de vacío.

Los asfaltenos son insolubles en n-alcanos, como son n-pentano y n-heptano, pero solubles en benceno y tolueno (IP-143 y ASTM D-4124); son compuestos de peso molecular alto, los cuales precipitan en el proceso de coquización retardada y forman parte del coque de petróleo. Más detalles de estructura y mecanismos de agregación y depósito de asfaltenos se revisan en la sección 1.4.4.2.

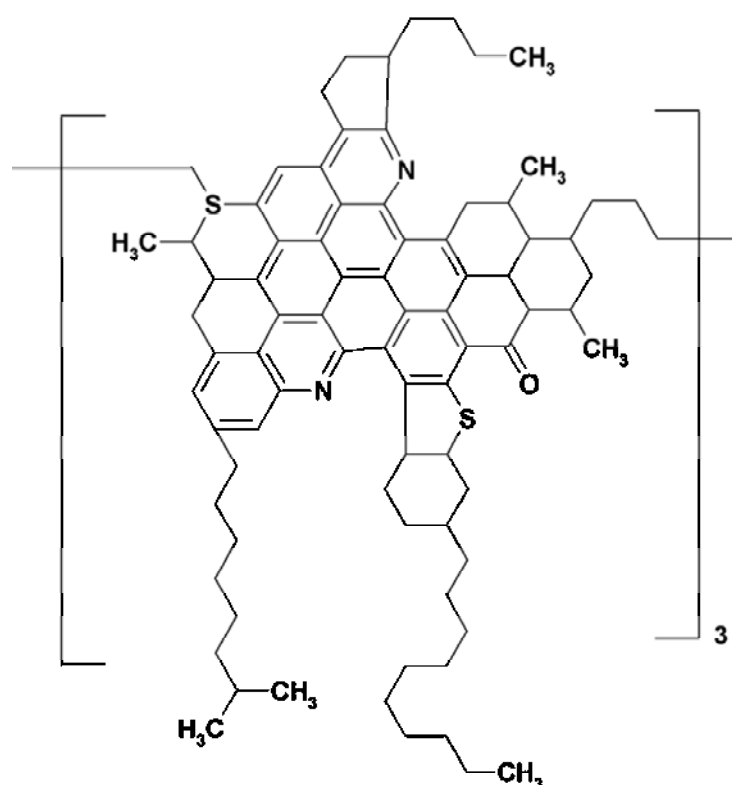


Figura 1.6. Estructura hipotética de un asfalteno proveniente de un petróleo venezolano (Sawarkar y col., 2007).

1.3. Clasificación del petróleo de acuerdo a su densidad

Los criterios de clasificación del petróleo más comúnmente utilizados son gravimétricos y químicos. El primero de ellos considera a la gravedad (densidad relativa) API (acrónimo de American Petroleum Institute) como parámetro (Speight, 2003); ésta se calcula mediante la ecuación (1.2.1); y una posible clasificación se muestra en la Tabla 1.1.

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{Densidad Relativa}} - 131.5 \quad (1.2.1)$$

Aquí la densidad relativa está definida por:

$$\text{Densidad relativa} = \frac{\text{Densidad del líquido}}{\text{Densidad del agua}} \quad (\text{a } 60^\circ\text{F, } 15.6^\circ\text{C}) \quad (1.2.2)$$

Tabla 1.1. Tipo de petróleo según su densidad (www.imp.mx/petroleo/tipos).

<i>Petróleo o Crudo</i>	<i>Densidad (g/ml)</i>	<i>Densidad relativa (°API)</i>
<i>Extra pesado</i>	>1	<10
<i>Pesado</i>	1-0.92	10-22.3
<i>Mediano</i>	0.92-0.87	22.3-31.10
<i>Ligero</i>	0.87-0.83	31.10-39
<i>Súper ligero</i>	<0.83	>39

El segundo criterio, toma en consideración el porcentaje de hidrocarburos perteneciente a las diversas familia que predominan en el crudo, por lo tanto se clasifican en petróleos parafínicos (P), nafténicos (N), aromáticos (A) o mixtos; a esta clasificación se le conoce como “análisis PNA”.

1.4. Refinación

Al conjunto de procesos físicos y químicos que permiten transformar un crudo en productos útiles y con mayor valor agregado se le denomina refinación. La refinación consiste en el empleo de calor, presión y/o sustancias químicas y catalizadores para separar, combinar y/o modificar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo; mediante procesos de refinación con reacciones químicas se puede, inclusive, reorganizar las estructuras y tipos de enlaces. En la mayoría de los casos, las propiedades de los productos resultantes y sus fracciones están directamente relacionadas con las características del hidrocarburo que se pretende separar o convertir. Es por ello que el factor más significativo del proceso es el tipo de hidrocarburo presente en el crudo original (www.iae.org.ar/archivos/educ1202). En términos generales, en la refinación del crudo se pueden distinguir 3 tipos básicos de proceso, descritos a continuación.

1.4.1. Procesos de separación

Consisten en la separación del crudo en diferentes fracciones sin producir alteraciones en las estructuras químicas de las moléculas; se basan en diferencias de solubilidad, peso molecular, punto de ebullición y/o polaridad de distintas fracciones que componen al crudo.

1.4.2. Procesos de conversión

Se fundamentan en la transformación o descomposición de la estructura molecular de compuestos de cadenas largas, de alto peso molecular, a productos más ligeros. Estas reacciones, por lo general, no son espontáneas y requieren suministro de calor o presencia de catalizadores para ocurrir. La utilidad de la desintegración radica en el alto valor comercial que tienen varias fracciones ligeras, principalmente cuando se emplean como combustibles y materiales para subsiguiente procesamiento. A este tipo de procesos pertenecen la desintegración térmica y catalítica (p. ej. www.oni.escuelas.edu.ar/2007/BUENOS-AIRES/petroleo; Rendón, 2008; Jiménez-García y col., 2011).

1.4.3. Procesos de hidrotratamiento o purificación

Utilizan hidrógeno como insumo principal, el cual reacciona y remueve heterocompuestos de azufre, nitrógeno, metales y oxígeno presentes en los hidrocarburos. Esta operación se realiza con el fin de cumplir especificaciones comerciales de combustibles, generalmente relacionadas al aspecto ambiental. En estos procesos ocurren reacciones adicionales que permiten convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos, requieren de temperaturas y presiones altas, y se realizan en reactores químicos de lecho de catalizador sólido (<http://cesiq.univalle.edu.co/html/modules>).

1.4.4. Esquemas de refinación del petróleo

A continuación se muestran dos esquemas de refinación de petróleo, el primero de ellos es el esquema típico actual de una refinería mexicana (Figura 1.7), y el segundo de ellos es un diagrama que incluye al proceso de gasificación de coque de petróleo (Figura 1.8). La gasificación es un proceso químico conducente a la generación de productos de alto valor (productos químicos, electricidad, combustibles sintéticos

limpios) partiendo de productos baratos como lo es el carbón, residuos de los procesos de refinación de petróleo o biomasa. La gasificación es un proceso de oxidación parcial, aunque en la mayoría de los procesos de gasificación se suministra vapor de agua al gasificador.

Los gasificadores pueden variar con respecto al oxidante (aire u oxígeno), temperatura de operación (superior a 1350°C), presión de operación (10 a 70 bares), sistema de alimentación (seca o lodos acuosos), método de enfriamiento del syngas (“apagado con agua” o intercambiadores de calor radiativos o convectivos) y sistema de limpieza del gas utilizado. Todas estas alternativas de diseño determinan la fracción del combustible de alimentación convertida en syngas (gas de síntesis). Como la economía depende en gran medida de la escala, la gasificación solamente es aceptable para grandes plantas.

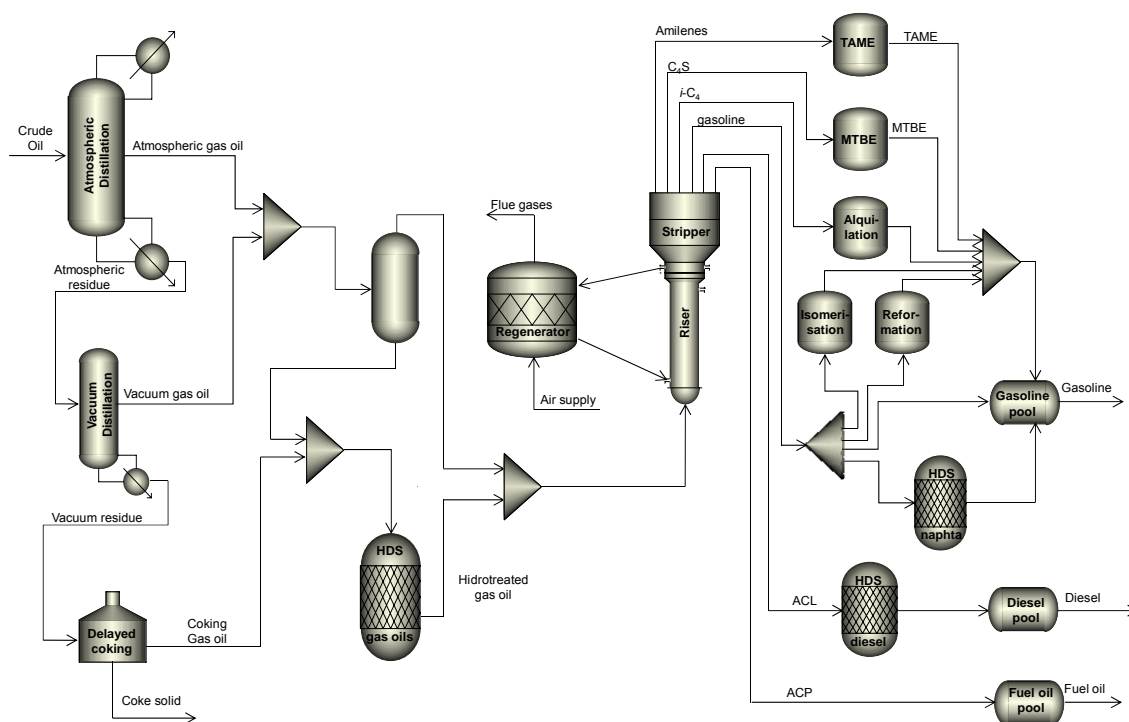


Figura 1.7. Esquema típico de una refinación mexicana (Ancheyta, 2011).

Mediante la gasificación de carbón u otros combustibles de baja relación H/C se pueden obtener combustibles limpios sintéticos de alta relación H/C . Estos podrían ser gas natural sintético, gasolina/diesel Fisher-Tropsch, dimetil éter, metanol y gasolina procedente de metanol vía proceso Mobil (Prieto Fernández, 2002). Además se puede recuperar corriente eléctrica también, integrando el reactor de gasificación a un ciclo combinado de generación de energía; esto finalmente añade otro poco de valor a residuos pesados y que no interesan como combustibles.

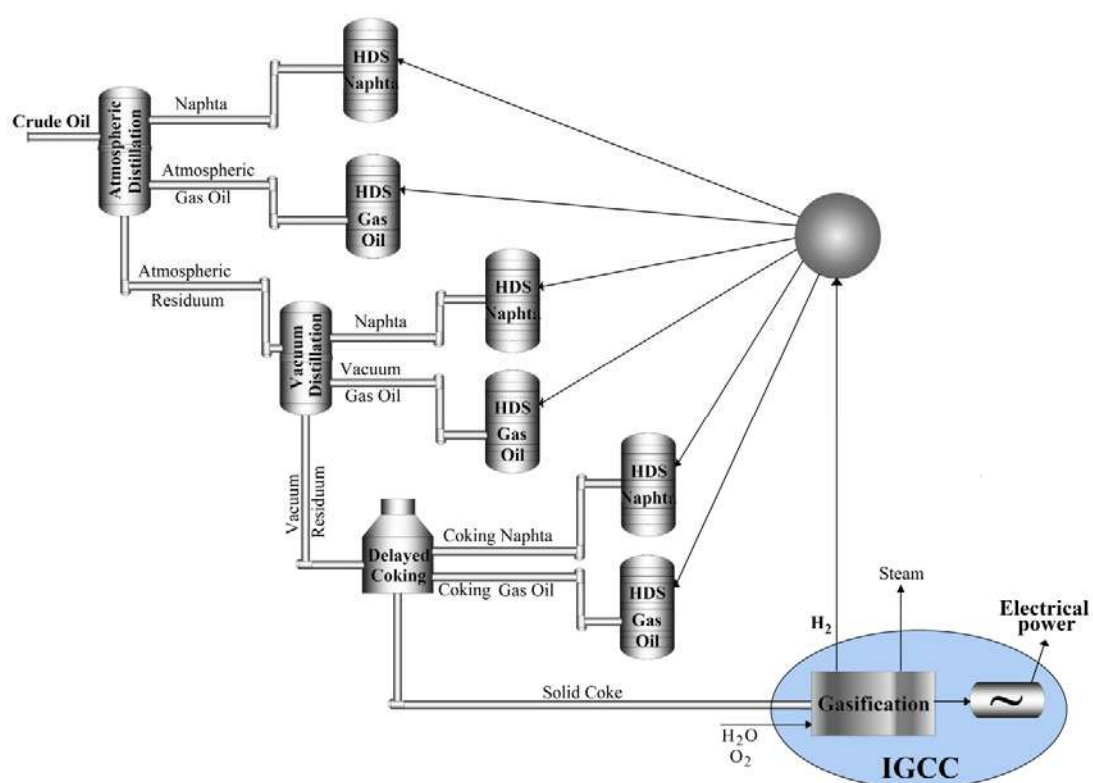


Figura 1.8. Esquema de una refinería integrando el proceso de gasificación.

1.5. Procesos de rechazo de carbón

Los procesos de rechazo de carbón funcionan mediante desintegración, se clasifican en dos tipos según la presencia o no de catalizadores. El primero es conocido como desintegración térmica, en él la energía requerida para la ruptura de los enlaces químicos es provista únicamente por una fuente externa de calor. Por otra parte, la

desintegración catalítica además de calor emplea uno o más catalizadores, aumentando la selectividad del producto deseado. En este apartado se describirá la coquización retardada, proceso de desintegración térmica utilizado para recuperar un poco de líquidos de residuos de vacío; su producto sólido, el coque de petróleo, es el objetivo de estudio de este trabajo.

1.5.1. Coquización retardada

Es aquel proceso de conversión térmica que provoca ruptura de enlaces, carbono-carbono y carbono-heteroátomos de hidrocarburos pesados y extra pesados, mediante la adición de calor. Este proceso de refinación, clasificado como de rechazo de carbón, se utiliza para tratamiento de fondos de barril (Es la corriente de residuos más pesados que resultan del proceso de destilación a vacío) en crudos que, ya sea por su residuo carbonoso o su contenido de metales, se consideran como pesados para ser “mejorados” mediante hidrotratamiento. El crudo que más se utiliza en el Sistema Nacional de Refinerías es el tipo Maya (IMP, 2007), el cual cae dentro de la clasificación de pesados que requieren tratamiento de fondos de barril mediante rechazo de carbón (Figura 1.9).

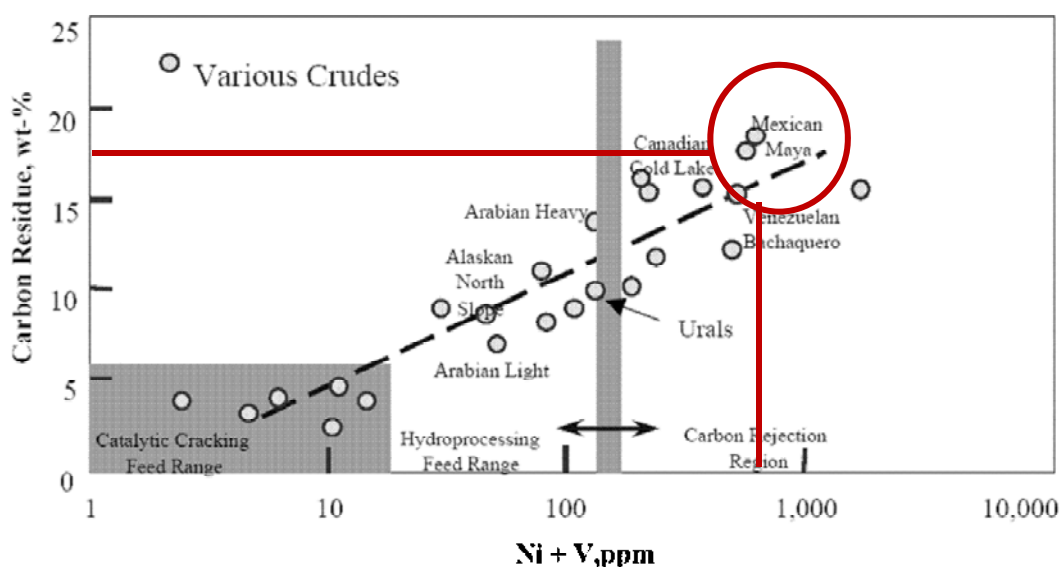


Figura 1.9 Clasificación de métodos de tratamiento de fondos de barril según el tipo de coque (Sawarkar y Col., 2007).

En principio, el proceso de coquización retardada fue desarrollado para minimizar el rendimiento de combustibles residuales pesados en las refinerías, aplicando un tratamiento térmico severo (pirólisis), y obteniendo coque como uno de los productos finales. Además de coque se producen gas combustible, naftas sin estabilizar, y otros destilados (gasóleos) usados como materia prima en procesos de hidrodesulfuración. En este proceso generalmente se utilizan residuos provenientes de la destilación a vacío, alimentación que se calienta durante un breve periodo a más de 490° C y se bombea a unos de los tambores de coquización. Un horno suministra el calor necesario para que se genere la desintegración, manteniendo la reacción en el tambor de coque (Rondón Contreras, 2008).

En la coquización retardada, los tambores de coquización operan como reactores en donde se completan las etapas restantes de reacción, produciéndose vapores que se desprenden por el domo y pasan al fondo del fraccionador. El reactor contiene la mezcla de intermediarios, altamente viscosa, que progresivamente se transforma en coque de petróleo e hidrocarburos líquidos. Las condiciones de operación deben de ser controladas a fin de minimizar efectos no deseados tales como coquización en los tubos del horno, en el fraccionador o en procesos corriente abajo. Las reacciones que ocurren en este proceso son endotérmicas, las tres etapas principales son: evaporación principal y desintegración relativamente suave en el horno, desintegración de los vapores en el tambor y desintegración con polimerización de la masa de coquización en el tambor (Rondón Contreras, 2008).

1.5.2. Coque de petróleo

El coque de petróleo es un material sólido, carbonoso, de color gris oscuro a negro, de alta resistencia química y mecánica; proviene de procesos de desintegración térmica, tales como coquización, y se caracteriza por su alto contenido de carbono y bajo contenido de cenizas; su tamaño está en el intervalo de polvo fino hasta 0.5 m. Su estructura consta de arreglos de cristales (grafíticos principalmente) de formas, orientaciones y tamaños diferentes, atravesados por huecos cuyas dimensiones varían de acuerdo a la pureza, a las condiciones del proceso y a las características de los residuos del petróleo crudo del cual se obtiene (Rincón, 2002).

1.5.2.1. Tipos de coque de petróleo

Dependiendo del tipo de alimentación al proceso de coquización y de las reacciones que ocurran en el mismo, se obtendrán diferentes tipos de coque. De acuerdo a su forma física, el coque puede ser clasificado como esponja, panal (perdigón) y aguja, que son diferentes en apariencia y en algunas propiedades tales como el coeficiente de expansión térmica y la conductividad eléctrica. (Subero y col., 2006).

El coque tipo esponja se produce por alimentación de residuos con alto contenido de resinas y asfaltenos. Las resinas son similares en estructura a los asfaltenos, pero contienen cantidades mayores de nitrógeno y azufre, y presenta un tamaño de poros relativamente pequeño sin interacciones entre sí (Figura 1.10). Se le denomina esponja por su apariencia, y es producido durante la destilación a vacío de crudos con concentración moderada de asfaltenos.

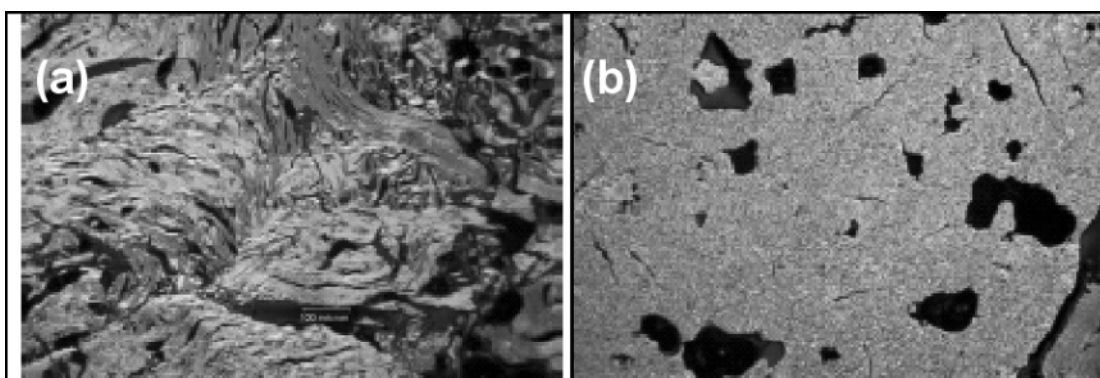


Figura 1.10. a) Micrografía de un coque esponja típico (Magnificación 100X), b) Micrografía de un coque esponja isotrópico (Magnificación 100X). (Subero y col., 2006)

Según la estructura cristalina existen dos tipos de coque esponja, uno de estructura **anisotrópica**, que presenta diferencias internas en la estructura cristalina y por lo tanto condiciones físico-químicas distintas en los diferentes planos (No se tiene la misma cristalinidad por lo tanto diferentes arreglos de acuerdo a su orientación) y otro de estructura **isotrópica**, que normalmente se usa en la industria del aluminio, por su orden cristalográfico y una porosidad mejor definida.

La porosidad del coque de petróleo se clasifica de acuerdo al diámetro estructural del poro (ASTM, IUPAC) en tres tipos, cuyas características más importantes son las siguientes:

- **Macroporos** ($15\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$). Influyen en la permeabilidad y sus áreas superficiales son pequeñas.
- **Microporos** ($0.5\mu\text{m}$ - $15\mu\text{m}$). Influyen en la reactividad del coque de petróleo calcinado.
- **Submicroporos** ($<0,5\mu\text{m}$). No influyen en la reactividad del coque de petróleo calcinado, ya que sus coeficientes de difusión son demasiado pequeños para permitir cualquier reacción dentro de ellos.

La morfología de coques es heterogénea en tamaños de partícula, (Figura 1.10) y diferentes estructuras porosas caracterizan a las muestras de coque, en el segundo tipo (Figuras 1.11) predomina la estructura lamelar y poco porosa.

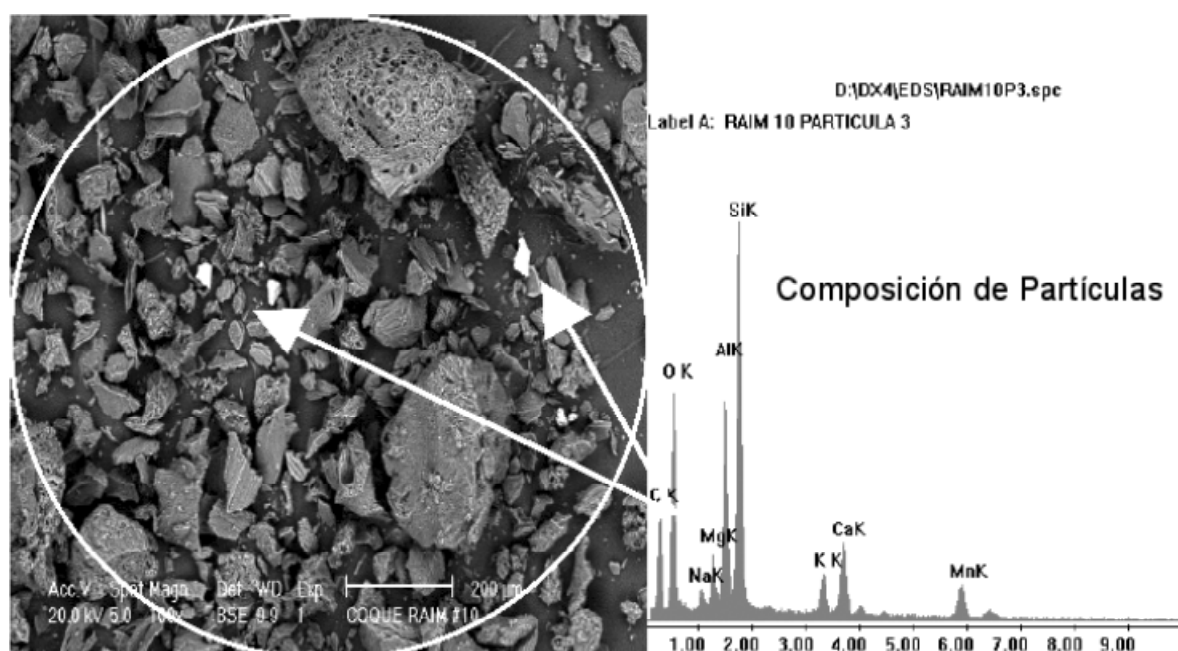


Figura 1.11. Micrografía de un coque de petróleo en modo de electrones retro dispersados BSE. Variación granulométrica observada a 100X.



Figura 1.12. Micrografía de un coque de petróleo en modo de electrones retro dispersados (BSE). Variación granulométrica observada a 250X. Micromarca de 100 μ m (Subero y col., 2006).

La producción de coque llamado aguja está creciendo; el nombre “de aguja” deriva de su estructura cristalina elongada, este coque se produce a partir de materias primas altamente aromáticas, y bajo contenido de asfaltenos y azufre, como los provenientes de FCC (Jiménez-García y col., 2011), gasóleos pesados o aceites decantados; exhibe baja resistencia eléctrica y bajo coeficiente de dilatación.

El coque perdigón se le llama así debido a la presencia de bolitas del tamaño de un perdigón, es esférico y más duro que el tipo esponja. Se produce a partir de alimentaciones con bajo o medio contenido de azufre, asfaltenos y normalmente durante desajustes operacionales, probablemente como resultado de temperaturas bajas en el tambor de coque o de presiones bajas (de la Torre Sánchez, 1999; Costa López, 2003).

1.5.2.2. Asfaltenos

La fracción pesada del crudo contiene a los llamados Asfaltenos; por otro lado, a medida que el crudo es más pesado incrementa su fracción de fondos de barril, fracción pesada, que promueve problemas en la refinación de crudos (Delgado, 2006). A pesar

de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en exceso de n–alcano (pentano o heptano). Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O; la relación C/H en los asfaltenos es del orden de 1:1.1, así mismo aproximadamente el 40% del carbono presente es aromático.

1.5.2.2.1. Composición y estructura de los asfaltenos

La estructura “molecular” de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. El alto contenido de heteroátomos permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerógeno (producto de la degradación de las materia orgánica por microorganismos), hasta tal punto que una de las hipótesis que intentan explicar el origen de los asfaltenos los presenta como un estado de maduración intermedio entre el kerógeno y los hidrocarburos livianos. Delgado y col. (2006) determinaron que los asfaltenos poseían relaciones C/H y N/C similares, sin importar el crudo de donde provienen, lo que sugiere que pueden considerarse con composición relativamente definida. Con el incremento del peso molecular promedio del crudo, en la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste de un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede contener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos. En la Figura 1.13 se muestran algunas estructuras supuestas de asfaltenos.

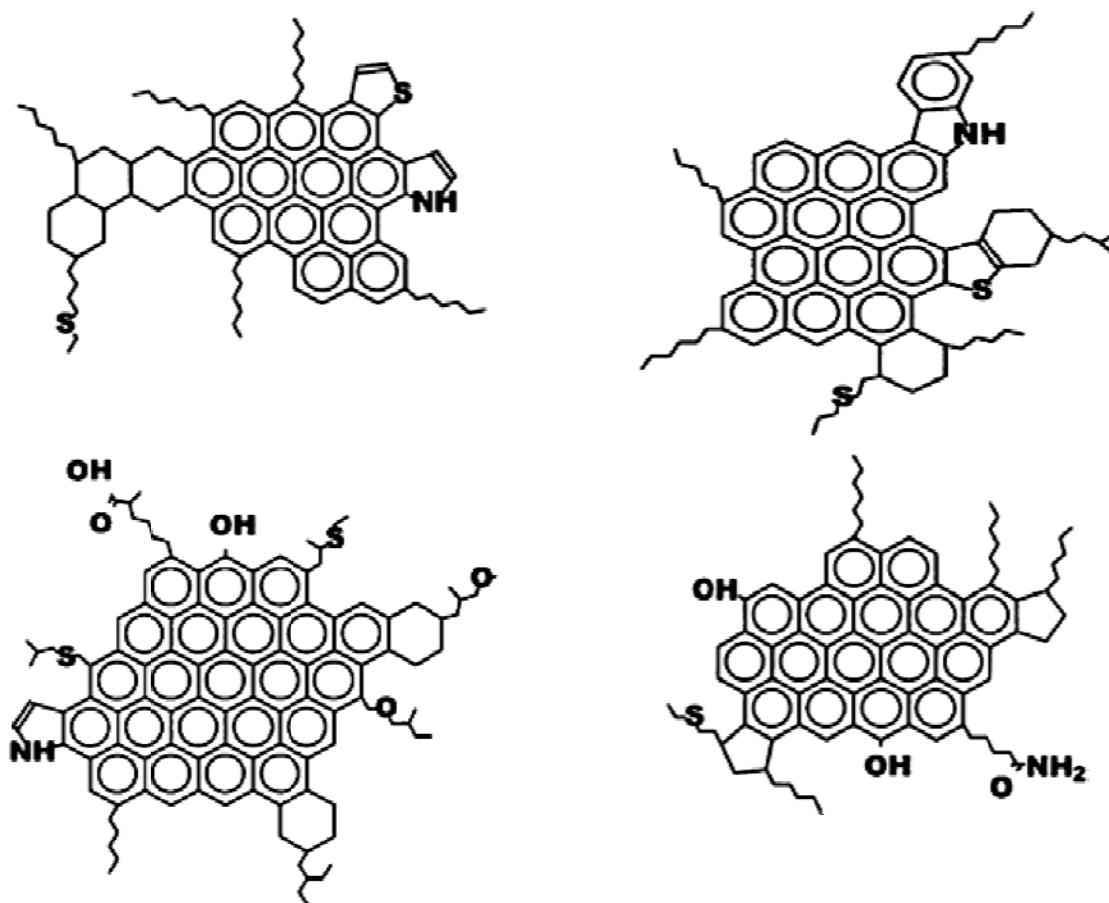


Figura 1.13. Estructuras probables propuestas para asfaltenos (Delgado, 2006).

La determinación de la estructura molecular de los asfaltenos se puede realizar utilizando diversas técnicas analíticas; entre las más importantes están difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, absorción atómica, espectroscopía molecular de fluorescencia, difracción de neutrones a pequeños ángulos, espectroscopía de masas, ultra centrifugación, microscopía de sonda de barrido, hidrogenación, oxidación, entre otras (Delgado, 2006).

Los diferentes tipos de heteroátomos presentes en los asfaltenos están organizados en grupos funcionales tales como carboxilo, cetonas, aldehídos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, naftenobenzotiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquil-arílicos y sulfuros arílicos. Los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en

las fracciones asfálticas en cantidades importantes, son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno. Estos metales se encuentran comúnmente en forma de porfirinas, pero aún se desconoce si estas son parte o no de la estructura de los asfaltenos (Delgado, 2006).

Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales; las micelas de asfaltenos, se aglomeran en forma de partículas ramificadas. Estudios realizados empleando técnicas de despolarización fluorescente han demostrado que el peso molecular de una molécula de asfalteno puede encontrarse entre valores de 500 a 1000 Da (Daltons), y su diámetro puede ser entre 10 y 20 Å (Delgado, 2006). Por otro lado, se ha propuesto también que el masa molecular de una molécula de asfalteno oscila entre 3000-5000 Da (Sawarcar y col., 2007). Estas mediciones del peso molecular de los asfaltenos han sugerido que las micelas de asfaltenos forman aglomerados y esta asociación está en función de la polaridad del disolvente, de la concentración de asfaltenos en el petróleo y de la temperatura para la cual son hechas las mediciones.

1.5.2.2. Agregación y depósito de asfaltenos

Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar (Figura 1.14 a). Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como Browniano. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción en los pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento Browniano presentan contacto en

áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo de dos partículas que difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite (Figuras 1.14 b y c). A este fenómeno se le conoce como agregación (Delgado, 2006). Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitar hacia al fondo y a pegarse a las paredes de tanques o tuberías; a este fenómeno se le conoce como depositación orgánica (Figura 1.14 d).

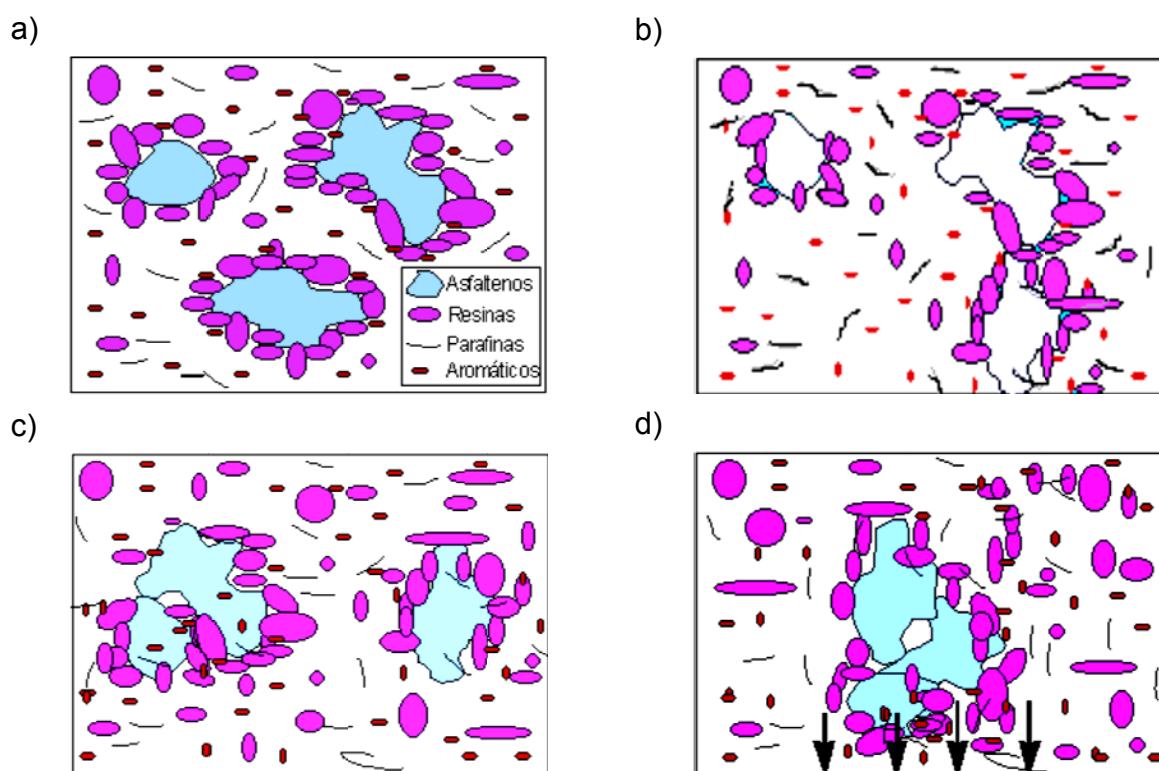


Figura 1.14. Fenómeno de agregación de asfaltenos. (a) Asfaltenos en estado coloidal. (b) Después de inyectar un solvente ionizador. (c) Si dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resina, forman cúmulos. (d) Cuando el tamaño de los cúmulos aumenta tienden a depositarse en el fondo del recipiente donde se encuentren (Delgado, 2006.)

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provoca la inestabilidad del sistema, que se traduce en agregación de asfaltenos y da lugar a la formación de un material insoluble en el crudo.

La formación de emulsiones de agua en crudo (W/O) es un problema recurrente en los procesos de recuperación, tratamiento y transporte de petróleo; tales emulsiones deben romperse para lograr la separación de las fases acuosa y oleica. Por otro lado, se ha establecido que los asfaltenos y las resinas son componentes del crudo, que debido a su actividad interfacial y estructura, se acumulan en la interfase agua-aceite e influyen los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones (Delgado, 2006).

1.6. Proceso de Gasificación

La conversión del carbón y sus diferentes formas alotrópicas en gas combustible ha sido una práctica comercial desde los principios del siglo XIX. Las primeras compañías de gas se establecieron en 1812 en Inglaterra y en 1816 en Estados Unidos, para producir gas para iluminación, mediante el calentamiento o pirolisis del carbón. La necesidad de mejorar los procesos químicos para obtener energía de manera económica y no contaminante ha originado que aumente el interés por los procesos de gasificación. La gasificación ha sido utilizada comercialmente para producir gas de síntesis que es alimentado a los ciclos de cogeneración para producción de electricidad; también se puede utilizar para obtención de hidrógeno, utilizado en procesos de hidrotreatmento en refinación de petróleo. La gasificación puede ofrecer las siguientes ventajas al incorporarse a una refinería:

- ✓ Aumento de la eficiencia térmica total.
- ✓ Los costos de energía eléctrica producida son menores a los de las plantas con cargas de carbón.
- ✓ Beneficios ecológicos al eliminar compuestos no deseados.
- ✓ Se obtienen subproductos inertes: escoria metálica y azufre elemental.
- ✓ Flexibilidad en el tipo de carga procesada (puede procesar desechos de otras unidades).
- ✓ Coproducción de químicos comerciales.

- ✓ Puede constituir una fuente de hidrógeno para las plantas de hidrotratamiento de las refinerías (de la Torre Sánchez, 1999; Perry y col., 2001).

Al acoplar el proceso de gasificación a un ciclo de cogeneración se puede mejorar la eficiencia de ambos procesos, al lograr ahorros de energía, disminuir el consumo de servicios auxiliares, reutilizar las corrientes del proceso mismo, y suministrar el hidrógeno requerido para otros procesos; al mismo tiempo se beneficia al ambiente al convertir contaminantes potenciales en fuentes de energía.

1.6.1. Bases prácticas de la gasificación

- ❖ El petróleo tiene valor como fuente de energía y como materia prima de innumerables productos.
- ❖ Debido a la gran demanda de producción de combustibles cada día se utilizan crudos más pesados, que generan gran cantidad de residuos, lo que se conoce como fondos de barril.
- ❖ Una alternativa para procesar crudos más pesados de forma rentable, la constituyen los procesos de hidrotratamiento, coquización retardada y gasificación. Los dos últimos son unidades de conversión y tratamiento de residuos.
- ❖ Mediante el proceso de hidrotratamiento se adiciona hidrógeno para remover los heteroátomos de las cadenas de hidrocarburos, logrando entre otras cosas, mejorar la calidad de los productos obtenidos del petróleo (combustibles).
- ❖ El hidrógeno requerido por el proceso de hidrotratamiento se obtiene principalmente por reformación de gas natural y reformación de naftas, y en una menor proporción a partir de gas de síntesis.
- ❖ Al utilizar las unidades de coquización para conversión de residuos, se generan residuos más pesados y difíciles de procesar, tal como el coque.
- ❖ El coque normalmente es considerado como desecho, teniéndose las siguientes opciones para su eliminación: Relleno sanitario, quemadores de carbón pulverizado (PCB), quemadores de lecho fluidizado (CFB), proceso de gasificación, manufactura del cemento y acumulación en sitios cercanos a las refinerías.

De estas opciones de desecho, la única que no causa impacto ambiental negativo, además de no ser una pérdida por concepto de costos de transporte y manejo para las refinerías, es el proceso de gasificación (de la Torre Sánchez, 1999; Perry y col., 2001).

1.6.2. Bases teóricas de gasificación

La química de la gasificación de carbón en diferentes formas alotrópicas es muy compleja para su estudio, a raíz de la gran cantidad de reacciones simultáneas y complejas que se desarrollan durante el proceso, así como la generación de sustancias simples que después pueden reaccionar y formar nuevas sustancias. Como la gasificación del carbón siempre ocurre a temperaturas elevadas, la descomposición térmica o pirólisis tiene lugar cuando el carbón entra al reactor de gasificación y es expuesto a estas temperaturas. A altas temperaturas, las reacciones endotérmicas se ven favorecidas a expensas de las reacciones exotérmicas. El conocimiento de la estequiometría, las condiciones de equilibrio y las velocidades de reacción proporcionan una base para establecer y extrapolar sistemas de gasificación. Esto puede depender no solo de las características del carbón, sino también del método de calentamiento, velocidad de calentamiento y dinámica de partículas del gas (Perry y col., 2001).

1.6.3. Combustión

La combustión es una reacción química entre dos sustancias, llamadas combustible y comburente, en la que se libera energía en forma de calor principalmente, es decir es una reacción exotérmica. Los componentes del combustible susceptible de ser quemados (carbono, coque de petróleo, azufre e hidrógeno) se oxidan al combinarse con el oxígeno que aporta el comburente. Generalmente se utiliza el aire como comburente, que además de oxígeno (21%), aporta a la reacción otros elementos, como el nitrógeno (78%), vapor de agua, dióxido de carbono y gases nobles en pequeñas proporciones (<1%).

El proceso de combustión se inicia con la aplicación de una fuente de calor a una mezcla suficientemente rica de combustible y comburente, produciéndose una reacción rápida de oxidación del combustible, que se manifiesta en forma de llama. Dependiendo de las proporciones en que intervienen el combustible y el comburente en la reacción de combustión, se pueden definir tres formas de combustión:

1. **Combustión completa:** La reacción de combustión completa es la que se produce en presencia de exceso de oxígeno, formado solo CO_2 y H_2O . De esta forma se aprovecha al máximo el combustible disponible, pero se generan pérdidas de calor, al eliminarse mayor cantidad de gases junto con los humos.
2. **Combustión Neutra (o estequiométrica):** En este tipo de combustión se aporta a la reacción la cantidad de oxígeno estrictamente necesaria para quemar completamente todo el combustible disponible.
3. **Combustión Incompleta:** Es la que se produce con falta de oxígeno, al aportarse a la reacción de combustión una cantidad menor a la estequiométrica necesaria para quemar completamente el combustible disponible. La Combustión Incompleta es también llamada oxidación parcial (POX).

El tipo de combustión se elegirá en función de los productos de interés que se requieran; en el caso particular de este trabajo interesa la combustión incompleta u oxidación parcial, a fin de obtener H_2 , y CO (Treviño Coca, 2004; de la Torre Sánchez, 1999).

1.6.3.1. Oxidación parcial

La reacción de oxidación parcial es un proceso no catalítico en el cual se hacen reaccionar sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, que contengan carbón, en presencia de oxígeno o aire, y la adición de un moderador que puede ser vapor, dióxido de carbono o agua, el cual controlando su dosificación estabiliza la temperatura del reactor, para obtener gas de síntesis (hidrógeno + monóxido de carbono, principalmente). La reacción se lleva a presiones altas, por arriba de 80 bares, el proceso es exotérmico y tiene lugar a temperaturas altas, de $1250^\circ C$ a $1400^\circ C$. En el proceso de gasificación, el calor necesario para la reacción se obtiene de la combustión parcial del combustible y no se requiere fuente de calor externa.

El POX es usado para la gasificación de alimentación pesada como residuos de petróleo, en este caso coque y carbón. El proceso es muy flexible y puede operar con diferentes hidrocarburos, desde gas natural hasta asfaltos, incluyendo residuos de materiales como plásticos. Para evitar el asentamiento de carbón, los reactivos deben estar completamente mezclados y la temperatura de reacción no debe ser menor a $1200^\circ C$ (Treviño Coca, 2004; de la Torre Sánchez, 1999).

1.6.4. Comparación entre tecnologías de gasificación

Existen tres tipos principales de reactores comerciales que se emplean en la actualidad: el de lecho móvil (a veces mencionado como lecho fijo, pero no es así ya que retira los productos sólidos de reacción), el de lecho fluidizado y el reactor de suspensión. Estos reactores difieren en el tamaño del carbón alimentado, flujo de reactivos y productos, tiempos de residencia y temperaturas de reacción.

1.6.4.1 Reactores de lecho móvil

Este tipo de reactor fue uno de los primeros en utilizarse. Requiere de tamaños de partícula de coque de 2 mm a 50 mm y se utiliza comercialmente con aire u oxígeno. El moderador y reactivo para la reacción de “water-shift” es vapor, introducido junto con el oxígeno (o aire), las cenizas se retiran por el fondo del reactor. El coque es sometido a pirólisis a medida que pasa hacia la parte inferior del gasificador, se producen alquitranes y aceites que deben recuperarse. La mezcla resultante de líquidos orgánicos y agua condensada debe separarse y el agua tiene que ser purificada antes de descargarse.

La máxima dimensión del reactor para el gasificador Lurgi (La Lurgi Kohle u Mineralöltechnik GmbH, compañía que desarrollo el gasificador Lurgi) disponible en la actualidad es de 3.9 m (12.8 ft) de diámetro interno. La capacidad del gasificador depende de la calidad del carbón y puede manejar aproximadamente 750 GJ de carbón alimentado/h, equivalente a más de 25000 Kg/h de carbón ó 70000 m³/h de gas producido. Estas unidades operan por lo general a presiones de 30 bar (Perry y col., 2001).

1.6.4.2. Reactores de lecho fluidizado

La gasificación comercial del carbón con oxígeno (o aire) y vapor se inició con un reactor de lecho fluidificado desarrollado por Winkler (patente alemana 437970 registrado Sep. 28, 1922), (Perry y col, 2001). El carbón es usualmente molido en tamaños de partículas menores de 8 mm, lo que permite que todo el carbón pueda ser utilizado. En contraste con el reactor de lecho móvil, el reactor de lecho fluidificado es en esencia un reactor que opera con corrientes en paralelo y completamente mezcladas. En el sistema Winkler, el carbón se inyecta en el lecho fluidizado y los

reactivos gaseosos se inyectan en dos niveles del lecho fluidificado, para maximizar la conversión del carbono. Las unidades disponibles comercialmente operan básicamente a presión atmosférica y utilizan carbón natural o derivados de la carbonización del lignito. El reactor de lecho fluidificado trabaja a mayor temperatura que el reactor de lecho móvil y, como se trata de un sistema completamente mezclado, la temperatura de los gases de salida es mayor. Esto reduce la eficiencia de la conversión, pero destruye alquitranes y aceites y reduce el problema de la contaminación del agua. El principal problema del sistema de lecho fluidizado es el transporte de partículas finas a través del reactor. Por lo general, estas partículas tienen alto contenido de carbono y deben recolectarse para evitar pérdidas económicas. Los gasificadores disponibles en la actualidad tienen diámetro exterior superior a 4 m y alturas de alrededor de 20 m.

1.6.4.3. Reactores en suspensión o por arrastre

Utilizan partículas finas de carbón con tiempos breves de residencia en el reactor. El proceso es en paralelo, con las partículas de carbón transportadas en los gases reactivos. El proceso Koppers-Totzek, que opera en la actualidad a presión atmosférica, es el más utilizado para la gasificación por arrastre. Se han construido más de 50 gasificadores de este tipo, la mayor parte de ellos para la producción de amoníaco usando gas de síntesis. A consecuencia del corto tiempo de reacción, generalmente de pocos segundos, las partículas de carbón son volatilizadas rápidamente y pierden cualquier característica inherente al carbón original. Todos los tipos de carbón pueden ser manejados en los gasificadores Koppers-Totzek. La alta temperatura de operación gasifica eficazmente todos los hidrocarburos, alquitranes o de sustancias fenólicas que puedan formarse durante la gasificación. Esto reduce los problemas de purificación del gas y manejo de condensados del agua.

Los gasificadores por arrastre ofrecen ventajas como: capacidad para manejar amplia variedad de carbón, eliminación de alquitrán y aceite, desecho adecuado del agua condensada y de los residuos sólidos (Perry y col., 2001). Los problemas que se presentan corresponden al manejo de las altas temperaturas, la vida útil del refractario y el control de la escoria. Debido a la gran velocidad de reacción, es necesario tener un buen control con objeto de prevenir el exceso de oxígeno, lo que puede evitarse al interrumpir la alimentación de carbón para evitar el avance de la reacción. No existen

depósitos de carbón, como sucede en el caso de reactores de lecho móvil o fluidizado (Perry y col., 2001).

En la Figura 1.15 se muestra la comparación entre los 3 tipos diferentes de reactores más utilizados para el proceso de gasificación; se pueden observar las diferencias en cuanto a diseño, alimentaciones y variables de proceso (García Peña, 2009).

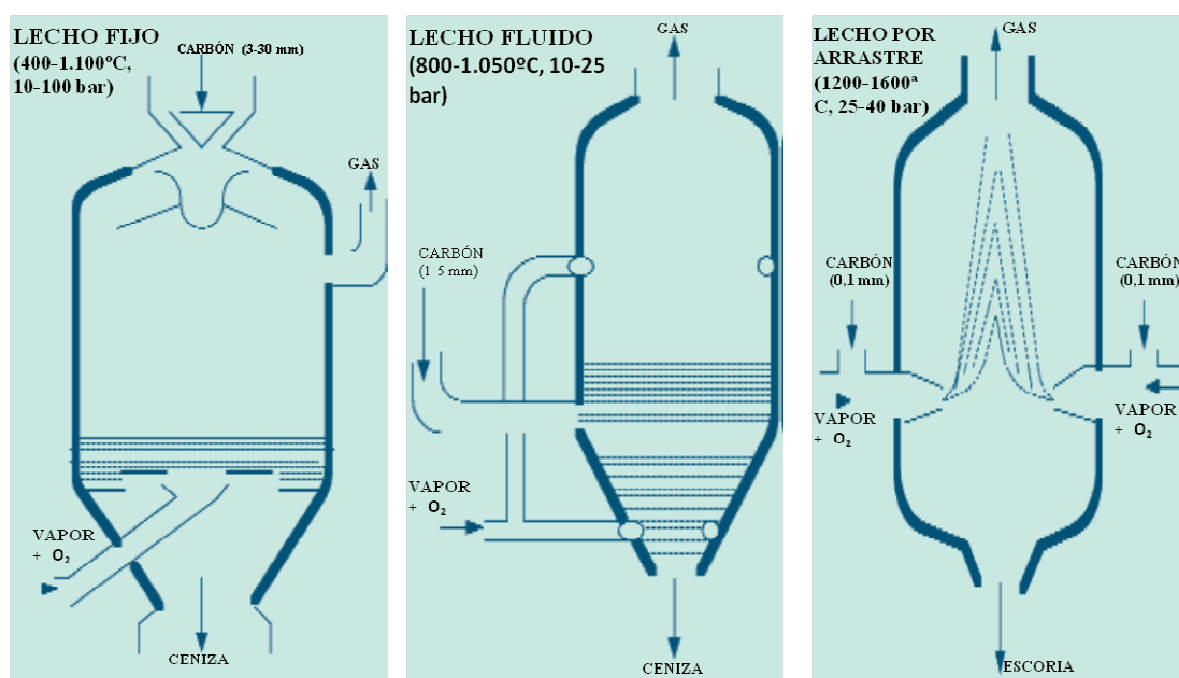


Figura 1.15. Tipos de reactores comerciales para el proceso de gasificación.

1.6.5. Descripción general del proceso de gasificación

1. Para este proceso se utilizan precalentador de la carga, inyector, combustor, reactor (gasificador), unidad de lavado de gas amargo y sección para el manejo de sólidos. Si se procesan cargas de residuales, se incorporan unidades de recuperación de carbón, el cual se convierte en pellets que son recirculados al gasificador o sirven de combustible de otros equipos, evitando subproductos indeseables.
2. La corriente de alimentación se precalienta a temperatura alta para reducir el consumo de oxidante y mejorar la eficiencia global del proceso.

3. La alimentación, el moderador y el oxidante entran a través del quemador y fluyen corriente abajo al gasificador, donde se lleva a cabo el proceso de oxidación parcial o combustión parcial, que genera gas de síntesis.
4. Pueden utilizarse vapor o dióxido de carbono como moderadores. La elección de éstos, así como la proporción en que se alimentan en relación con la carga, depende de la composición H_2/CO y CH_4 , que se quiera obtener en el gas de síntesis, de acuerdo a los productos de interés.
5. El gasificador es un reactor refractario a presión, formado por tres partes: el quemador en la parte superior, la cámara de combustión en la parte media, y la sección de recolección de finos en el fondo del recipiente.
 - a. El reactor puede ser de lecho fijo, de lecho fluidizado o de lecho transportado.
 - b. La alimentación de los reactores de lecho fijo es únicamente seca de tamaño considerable, para los reactores de lecho fluidizado se tiene un tamaño de 3-6 mm, y para los reactores de flujo arrastrado se alimenta una corriente pulverizada o en suspensión.
 - c. El tamaño del gasificador es relativamente pequeño y no tiene partes internas móviles, lo cual mejora la confiabilidad y reduce el mantenimiento.
6. La temperatura de operación del gasificador es 1200°C - 1500°C . Debido a las altas temperaturas de reacción, se requieren bajos tiempos de residencia y se alcanza alta conversión de carbón. La presión de operación del gasificador, puede ser de 15 a 85 bares, dependiendo de las características deseadas en el producto de interés. La elevada presión de operación permite manejar flujos grandes en las corrientes de alimentación y producción de gas, en equipos de tamaño moderado, con lo cual se minimizan el área de planta y los requisitos de costo de capital. Además, estas condiciones de operación hacen del gasificador un excelente método de reducción de residuos indeseables.
7. En el gasificador, todo el azufre contenido en la alimentación es convertido en H_2S y pequeñas cantidades de COS , o en sulfuros inorgánicos que son removidos junto con los lodos. Tanto la cantidad de azufre que debe ser removido del gas de síntesis como el dióxido de carbono, pueden afectar la economía del proceso, por lo cual, se deberán llevar a cabo procesos de separación de acuerdo a las características que deba cumplir el gas obtenido del lavador.

8. El gas de síntesis caliente proviene del gasificador y es enfriado, ya sea directamente en una chaqueta de apagado, o indirectamente en un enfriador de syngas. Las corrientes para enfriamiento pueden dividirse: una parte del gas se manda a apagado directo y otra a enfriamiento indirecto. Esta alternativa es atractiva para aplicaciones particulares de síntesis química que requieren diferentes proporciones de H_2/CO , o para configuraciones de cogeneración que producen hidrógeno y energía eléctrica.
 - a. El uso final del gas determina el modo preferente de enfriamiento.
 - b. El syngas es enfriado hasta 160 °C aproximadamente, por lo que puede ser lavado antes de ser quemado y alimentado a la turbina de gas. Una mejor alternativa es tratar al syngas en una unidad de lavado de gases calientes, a temperaturas de 500-600° C.
9. El gas de síntesis saturado o enfriado se lleva a un lavador de gases para remover las trazas de impurezas, metales y carbón. El carbón presente en las alimentaciones sólidas o líquidas que no se convierte se transfiere al agua de lavado en forma de hollín, para recircularse, reciclarse o removerse. Los procesos de lavado del gas frío son variantes del proceso de endulzamiento de gas natural para remover impurezas ácidas y cualquier contenido de azufre presente.
10. Extracción de carbón: El agua del lavador se manda a la unidad de extracción de carbón donde el hollín es recuperado por cualquiera de los dos métodos siguientes:
 - a. La suspensión de hollín-agua se mezcla con un extractante, normalmente nafta, para extraer el carbón el cual es hidrófobo y puede separarse fácilmente en fase orgánica por decantación, La fase acuosa libre de hollín se lleva a un flash para remover las trazas de hidrocarburos antes de recircular al agua al lavador de syngas. La fase orgánica (nafta/hollín), sale por el domo del decantador. La nafta decantada se mezcla con una parte de la alimentación fresca o con otro extractante y se pasa a un agotador para recuperarla y recircularla al decantador. Los fondos del agotador que contienen hollín se recirculan al gasificador para ser extinguidos o se queman como combustible en algún quemador. La mayor parte del agua de fondos del decantador se recircula como agua de apagado, y una pequeña parte se manda a tratamiento de agua, para remover los contaminantes provenientes de la alimentación original, y trazas de productos indeseables.

- b. También es posible recircular el hollín al alimentarlo al gasificador como una suspensión compuesta de hollín y agua, pero en este caso, se necesita un consumo superior de oxígeno y regresar una parte del hollín como sólidos sin convertir para remover los contaminantes del circuito. Con este método no se necesita la unidad de extracción de carbón, pero su uso, depende de los precios del oxígeno y de la alimentación, del contenido de contaminantes en la alimentación, de las facilidades del proceso de tratamiento de aguas y de la disposición final de los residuos.
 - c. El hollín, las impurezas y las trazas de metales se remueven del agua por sedimentación y filtración, además de la opción de la recirculación parcial del hollín. Los materiales separados se remueven del agua para su reutilización como metales, disminuyendo su acumulación en el sistema de recirculación de agua.
 - d. Para alimentaciones sólidas como coque se utiliza mejor el sistema de sedimentación-filtración. Una pequeña cantidad de escoria vítrea es removida periódicamente del gasificador por medio de un sistema de tolva de seguridad. Esta escoria es rica en vanadio por lo que es un producto costeable.
 - i. En aquellas plantas donde se gasifican combustibles destilados, la recuperación de carbón se hace por transferencia directa del carbón del agua de apagado a la alimentación primaria, eliminando al agotador. Las alimentaciones gaseosas producen muy poco hollín, por lo que no se necesitan unidades de recuperación de carbón.
 - ii. En la sección de lavado de gases se remueven las cenizas de los gases de combustión. Ya que el syngas ha sido lavado, es enfriado y se genera vapor de media presión, se expande y se enfría generando vapor de baja presión antes de entrar a la unidad de remoción de ácido.
11. El gas de síntesis libre de sólidos se envía a una planta de endulzamiento, donde todo el H_2S y parte del CO_2 y COS son absorbidos. Pueden utilizarse procesos de absorción físicos o químicos para remover el ácido. La selección depende de la parte del proceso donde se requiere separar al H_2S del CO_2 y de la presión del gas

que se requiere, a bajas presiones resulta más económico utilizar un solvente químico como aminas o soluciones de carbonato.

A presiones mayores se utilizan procesos de absorción, utilizan solventes orgánicos y llevan a cabo la remoción de gases ácidos principalmente por efecto de la absorción como el proceso Selexol y el proceso Rectisol (que utilizan dimetil éter de polietilenglicol y metanol, respectivamente) (Fernández G Marianela, 2011) de una etapa, debido a su alta eficiencia a alta temperatura y buena separación de una fracción rica en H_2S del volumen de CO_2 , evitando problemas mecánicos y de corrosión. La fracción de H_2S se lleva a la unidad Claus donde se recupera cerca del 95% de azufre contenido en la alimentación original.

12. Debido a que casi todos los residuos pesados contienen cantidad de azufre (3-6%), el gas ácido que proviene del proceso de endulzamiento tiene una proporción favorable de H_2S/CO_2 para reaccionar en la unidad Claus.
13. Al salir de la unidad de endulzamiento, el syngas es saturado, y sobrecalentado. El gas dulce y libre de sólidos se divide en sub-corrientes, dependiendo de la aplicación, para la cual será destinado (producción de hidrógeno, o generación eléctrica).
 - a. Producción de Hidrógeno: El método de obtención o purificación de hidrógeno para una planta específica, se determina por los requerimientos de los productos, los requisitos de alimentación y los factores económicos. Una opción es utilizar una unidad de conversión de Shift con adición de vapor, de modo que el monóxido de carbono contenido en el gas desulfurado es convertido en hidrógeno y dióxido de carbono, por medio de la reacción catalítica de water-shift.
 - b. Otra opción es que la corriente desulfurada proveniente de la unidad de gasificación se separa por medio de un proceso de adsorción a presión controlada (PSA: Pressure Swing Adsorption), en hidrógeno puro e hidrógeno de baja calidad. El hidrógeno puro se envía a los procesos de hidrotratamiento en la refinería. El hidrógeno de baja calidad (atmosférico) se mezcla con gas combustible. La opción PSA es efectiva y de bajo costo, especialmente para volúmenes relativamente pequeños de hidrógeno.

14. El nitrógeno de la alimentación se convierte en nitrógeno molecular y unas trazas de amoníaco. El amoníaco se disuelve en el agua de proceso y neutraliza componentes ácidos como cloruros.
15. Las variables de diseño en el proceso son: pureza del oxidante (en este caso oxígeno, separado del aire), tamaño y geometría del combustor, diseño del quemador, tipo de aislante en el gasificador, presión del reactor, equipo de enfriamiento, recirculación de hollín, flujo y temperatura de la alimentación, relaciones oxidante/hidrocarburo o y moderador/combustible. Estas variables de diseño determinan la temperatura y tiempo de residencia en el gasificador, las cuales, junto con la conversión de carbón, CH_4 a la salida, y relación H_2/CO son las variables dependientes. En el proceso de gasificación, es importante considerar la alta temperatura de escurrimiento del coque, ya que, está es la variable que más puede afectar en la eficiencia del proceso, al necesitar la acción de un moderador de temperatura, que su función de acuerdo a su flujo de alimentación permita mantener la temperatura en el gasificador (de la Torre Sánchez, 1999).

1.7. Planteamiento del problema

A fin de diseñar y operar procesos de gasificación de moléculas complejas, tales como coque de petróleo, se requiere llevar a cabo su simulación, primero en estado estacionario y luego en dinámico. Para poder llevar a cabo esta simulación de manera exitosa se requiere saber cuántas y cuáles son las reacciones linealmente independientes necesarias para que los grados de libertad del sistema queden definidos correctamente. Sin embargo, a la fecha existen conjuntos grandes de reacciones (6 a 10) generados mediante la aplicación de la química orgánica que son redundantes y, generalmente, impiden la resolución matemática de los balances de masa del proceso de gasificación. Por ello, es necesario encontrar el conjunto de reacciones adecuado para simular el proceso de gasificación; estas reacciones deben ser termodinámicamente factibles y no sobre- o sub-definir el sistema de ecuaciones del modelo de balances de masa. En este trabajo se acota la generación del modelo al subproblema de balances de masa.

1.8. Justificación

Se requiere desarrollar conocimiento fundamental sobre procesos que involucran múltiples reacciones químicas y que, como en el caso de coquización retardada, proporcionen valor agregado a los productos que se desechan tales como el coque de petróleo obtenido en este proceso.

1.9. Hipótesis

La simulación del proceso de gasificación de moléculas complejas de coque se puede llevar a cabo utilizando el número máximo de reacciones linealmente independientes, termodinámicamente factibles, generadas por el método de estequiometría generalizada; este conjunto será de tamaño menor a aquel que se propone al generar todas las posibles reacciones por la vía de la química orgánica y especificará correctamente los grados de libertad del modelo de balances de masa del proceso.

1.10. Objetivos

1.10.1. General

Simular un proceso de Gasificación de Coque de Petróleo, empleando un conjunto máximo de reacciones químicas linealmente independientes, obtenidas por medio de estequiometría generalizada que permitan describir regiones de operación factibles.

1.10.2. Particulares

1. Buscar en literatura asfaltenos comúnmente encontrados en el coque de petróleo.
2. Buscar en literatura el sistema de reacciones que se llevan a cabo durante la gasificación.
3. Analizar independencia lineal de las reacciones propuestas en literatura.
4. Encontrar el número máximo de reacciones independientes que termodinámicamente sean factibles, utilizando el método de estequiometría generalizada.
5. Estimar la composición de la fase gaseosa durante las reacciones de gasificación en regiones de operación factibles reportadas.
6. Evaluar avances de las reacciones propuestas.

7. Predecir los volúmenes relativos del reactor de gasificación para tipos diferentes de coque de petróleo, encontrados en literatura.

2. ANTECEDENTES

A continuación se revisan algunas referencias que hay acerca de la estequiometría del proceso de gasificación de coque de petróleo, tema central de este trabajo.

2.1. Gasificación de combustibles sólidos

La gasificación es un proceso termoquímico por el que se transforma el carbón en gas combustible (gas de síntesis), mediante oxidación parcial con aire, oxígeno y/o vapor de agua. A diferencia de los procesos de combustión de carbón, la gasificación se realiza con deficiencia de oxígeno. De esta forma, el gas combustible obtenido está compuesto principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), y conserva la mayor parte de la energía del combustible inicial.

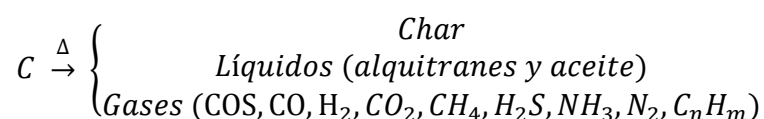
A nivel industrial, la gasificación de carbón no es un proceso novedoso; a comienzos del Siglo XIX ya era usado para la producción del “gas para la ciudad” (Treviño Coca, 2004), empleado para calefacción e iluminación. Posteriormente la gasificación ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de productos químicos como amoníaco, urea, metanol y gasolinas. Recientemente, la aplicación de la gasificación a la generación de electricidad en ciclos combinados ha cobrado un gran interés. Esto es debido a que esta tecnología posibilita el uso de carbón como combustible en las centrales modernas de ciclo combinado, de forma limpia y eficiente.

2.2. Fundamentos y química de la gasificación

En el proceso de gasificación se producen simultáneamente gran número de reacciones químicas en serie y en paralelo, pudiéndose distinguir tres etapas fundamentales:

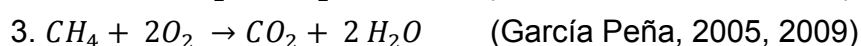
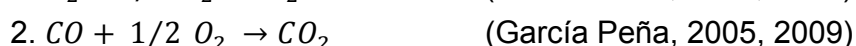
a) Pirólisis

Tras el secado y calentamiento, en el que se desprenden volátiles, se produce la pirólisis o descomposición térmica del carbón. En este proceso, se origina una fracción gaseosa rica en H₂, y un residuo carbonoso llamado “Char”.

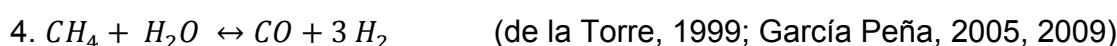


b) Combustión

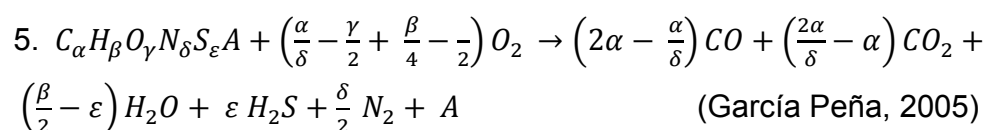
Los gases originados se queman, consumiéndose la mayor parte del oxígeno alimentado al gasificador. Las reacciones son exotérmicas, y desprenden el calor necesario para producir reacciones endotérmicas de gasificación.



Reacción de Reformación.



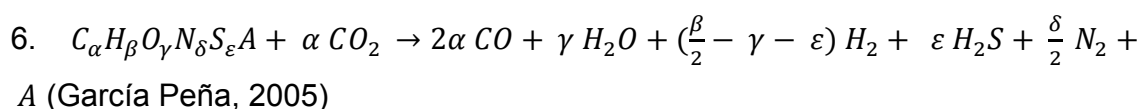
A su vez, el residuo carbonoso reacciona parcialmente con el oxígeno no consumido, hasta que éste se agota.



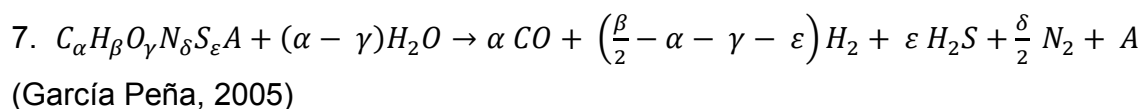
c) Gasificación

Una vez consumido el oxígeno, se producen reacciones entre los gases de combustión (CO_2 y H_2O) y el char, generando CO y H_2 . Las reacciones de gasificación tienen lugar como consecuencia de que se alimenta únicamente entre $1/3$ y $1/5$ del oxígeno teórico requerido para la combustión total.

(Reacción de *Boudouard*, endotérmica)

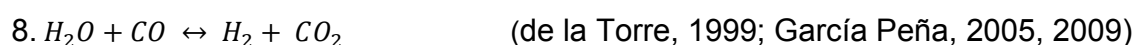


(Gasificación con vapor, endotérmica)



La relación en que se van a encontrar CO y H₂, principales componentes del gas final, está determinada por la reacción de equilibrio agua-gas:

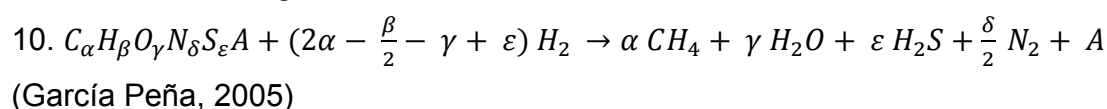
Reacción de Water-Shift



Reacción de Shift del ácido sulfhídrico



Reacción de Hidrodesintegración.



La composición al equilibrio del gas de síntesis depende de las condiciones de presión y temperatura, que a su vez dependen de los diferentes equilibrios que se establecen según el combustible y los agentes gasificantes (aire u oxígeno y vapor de agua) empleados. A temperaturas elevadas disminuyen las concentraciones de H₂O y CO₂, mientras que aumentan las de CO y H₂. En cambio, al aumentar la presión, disminuyen las concentraciones de CO y H₂, aumenta la de H₂O, y apenas varía la de CO₂. Además, en los procesos a baja temperatura se pueden producir especies como metano (CH₄), alquitranes, aceites y fenoles.

2.3. Compuestos contaminantes del carbón

Por las condiciones reductoras en que se produce la gasificación, el azufre del carbón no se convierte en SO₂, sino en H₂S y COS. De forma similar, el nitrógeno del carbón se transforma en N₂, NH₃ y HCN (García Peña, 2005). Estas especies contaminantes se pueden eliminar mediante procesos de lavado con agua y absorción con disolventes, obteniéndose así gas de síntesis "limpio".

2.4. Balance de energía del proceso de gasificación

El valor del gas de síntesis radica en que contiene la mayor parte de la energía química presente en el carbón inicial. En los gasificadores modernos, que exhiben conversión elevada del coque, se puede establecer de forma aproximada este reparto de la energía alimentada:

- Poder calorífico del gas de síntesis: 75% del poder calorífico del carbón.
- Calor sensible en el gas de síntesis: 15%. Esta energía se recupera en el enfriamiento del gas, mediante producción de vapor.
- Calor en el residuo sólido (escoria fundida y ceniza seca), y pérdidas de calor al ambiente: 10% (Treviño Coca, 2004).

Las reacciones mencionadas son las que se encontraron en literatura, y que contemplan al coque de petróleo usando una fórmula empírica de la pseudomolécula, y no como un conjunto de átomos o elementos que se estudian por separado. Existe también la tendencia a considerar que el proceso de gasificación de coque se puede simular a partir de una molécula de carbón, lo que conforma esquemas simples de reacción; con la desventaja de no permitir considerar las diferentes composiciones de coques de petróleo muestreados en diferentes crudos (Paniagua-Rodríguez y Col., 2011).

García-Peña (2005) expone un conjunto de reacciones probables que se presentan en el proceso de gasificación de coque, observándose una gran variedad de reacciones, en particular 10 en ese trabajo. Sin embargo, posteriormente retrocede (García Peña, 2009), respecto a sus anteriores trabajos, al tratar al coque de petróleo como carbón, con la finalidad de simplificar las reacciones simultáneas que se producen durante el proceso de gasificación de coque de petróleo.

3. METODOLOGIA

3.1. Coques Estudiados

A partir del análisis elemental de cinco tipos de coque (Tabla 3.1), dos de refinerías mexicanas, CK1A y CK1B (González-Rocha, 2008), uno reportado como asfalteno, CK3 (Wolf and Alfani, 1982), y dos de ellos de composición intermedia (Paniagua-Rodríguez y Col., 2011), se simularon las regiones de operación, en términos de reacciones y su avance, tomando como referencia la relación CO/CO₂ reportada entre 20 y 30 para operación industrial (García-Peña, 2005).

Tabla 3.1. Análisis Elemental y Fórmulas Empíricas de los Coques estudiados (Paniagua-Rodríguez y Col., 2011)

Coque	Elemento	Fracción Másica	Fórmula Empírica
CK1A (González-Rocha, 2008)	C	0.8424	$C_{274.5} H_{141.34} O_{11.45} N_{2.2} S_{7.37} A$
	H	0.0390	
	O	0.0468	
	N	0.0079	
	S	0.0604	
	A	0.0035	
Coque	Elemento	Fracción Másica	Fórmula Empírica
CK1B (González-Rocha, 2008)	C	0.8463	$C_{268} H_{137.8} O_{10.6} N_{2.0} S_{7.0} A$
	H	0.0391	
	O	0.0447	
	N	0.0720	
	S	0.0591	
	A	0.0036	
Coque	Elemento	Fracción Másica	Fórmula Empírica
CK2A (Intermedio)	C	0.8382	$C_{248} H_{131.4} O_{11.1} N_{1.9} S_{6.7} A$
	H	0.0399	
	O	0.0499	
	N	0.0750	
	S	0.0604	
	A	0.0038	

<i>Coque</i>	<i>Elemento</i>	<i>Fracción Másica</i>	<i>Fórmula Empírica</i>
CK2B (Intermedio)	C	0.8168	$C_{168.5} H_{101.4} O_{10.1} N_{1.3} S_{4.7} A$
	H	0.0442	
	O	0.0652	
	N	0.0073	
	S	0.0608	
	A	0.0055	
<i>Coque</i>	<i>Elemento</i>	<i>Fracción Másica</i>	<i>Fórmula Empírica</i>
CK3 (Wolf y Alfani, 1982)	C	0.6285	$C_{36} H_{51.5} O_{8.5} N_{0.15} S_{1.5} A$
	H	0.0810	
	O	0.1977	
	N	0.0030	
	S	0.0699	
	A	0.0199	

Se han reportado conjuntos de esquemas cinéticos que están conformados por siete reacciones (de la Torre Sánchez, 1999) y hasta conjuntos de diez reacciones (García Peña, 2009) lo que hace muy difícil predecir la composición de la fase gas del proceso de gasificación de coque, se tomó como base para el estudio de modelación, el conjunto conformado por diez reacciones químicas, algunas de ellas se llevan a cabo de manera simultánea y otras en paralelo lo que hace difícil simular el proceso.

3.2. Cálculo de las constantes de equilibrio

Para poder calcular la constante de equilibrio a las condiciones de reacción del proceso de gasificación (Masterton y Col., 1989) se llevará a cabo previamente la consulta de los valores de entalpías, y entropías para cada sustancia involucrada, tomando como el estado de referencia 298 Kelvin y 1 atmósfera de presión llevándolos hasta 1500 K y 35 atm, que son las condiciones de operación del proceso de gasificación elegido.

Para el cálculo de la entropía:

$$\Delta S_T = \Delta S_f^{\circ}_{298} + R \int_{298}^T \frac{Cp/R}{T} dT - R \int_1^P \frac{dP}{P} \quad (3.2.1)$$

Se requiere sustituir el polinomio para la capacidad calorífica (Cp/R) que está dado para cada sustancia que interviene en el proceso de gasificación (Tabla 3.2); los diferentes términos que conforman dicho polinomio se consideran constantes a excepción de la variable temperatura que se denota por la letra T, se sustituye en la ecuación 3.2.2 y se integra; cabe mencionar que la presión se considera constante, por lo cual resultan las ecuaciones 3.2.1.1. y la ecuación 3.2.3.1.

$$Cp/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (3.2.2)$$

Tabla 3.2. Valores de las constantes del polinomio de la capacidad calorífica (Masterton y Col., 1989; Smith y Van Ness, 1997).

Sustancia/Constante	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
H_{2g}	3.249	0.422	0	0.083
O_{2g}	3.639	0.506	0	-0.227
$Coque_s$				
H_2O_g	3.470	1.450	0	0.121
CO_g	3.376	0.557	0	-0.31
CO_{2g}	5.457	1.045	0	-1.157
CH_{4g}	1.702	9.081	-2.164	0
N_{2g}	3.280	0.593	0	0.040
H_2S_g	3.931	1.490	0	-0.232
COS_g	0.004145	5.178	32.01	0

$$\Delta S_T = \Delta S_f^{\circ}_{298} + R[A \ln(1500 - 298) + B(1500 - 298) + \frac{C}{2}(1500^2 - 298^2) - \frac{D}{2}(\frac{1}{1500^2} - \frac{1}{298^2}) - \ln(P - P_0)] \quad (3.2.1.1.)$$

Para el cálculo de la entalpía.

$$\Delta H_T = \Delta H_{f,298}^\circ + R \int_{298}^T C_{p/R} dT \quad (3.2.3.)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{f,298}^\circ + R \left[A(1500 - 298) + \frac{B}{2} (1500^2 - 298^2) + \frac{C}{3} (1500^3 - 298^3) - D \left(\frac{1}{1500} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (3.2.3.1)$$

Tabla 3.3. Valores de propiedades de las sustancias a 298 K y 1atm (Masterton y Col., 1989; Smith y Van Ness, 1997).

Sustancia/Propiedad	$\Delta S_{f,298}^\circ$ (J/mol * K)	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (J/mol)	$\Delta G_{f,298}^\circ$ (J/mol)
H_{2g}	130,6	0	0
O_{2g}	205.6	0	0
Coque _s			
H_2O_g	188.7	-241818	-228572
CO_g	197.9	-110525	-137169
CO_{2g}	213.6	-393509	-394359
CH_{4g}	186.2	-74520	-50460
N_{2g}	191.5	0	0
H_2S_g	205.6	-20630	-33560
COS_g	100.7	-139000	103000

En lo que se refiere a la variación de la entalpía, se pueden distinguir dos tipos de reacciones. Una reacción exotérmica es aquella en la cual ΔH es una cantidad negativa ($\Delta H < 0$), la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos; el sistema reaccionante cede calor al exterior. Por el contrario, para una reacción endotérmica, ΔH es una cantidad positiva ($\Delta H > 0$), la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos; para que la reacción se produzca, el sistema debe absorber calor del exterior. El calor de reacción (ΔH_R), se calculo mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{R,T} = (\sum \sigma_S \Delta H_S)_{\text{productos}} - (\sum \sigma_S \Delta H_S)_{\text{reactivos}} \quad (3.2.4)$$

Para decir si una reacción dada va a ser espontánea a una temperatura y presión dadas, debemos tener en cuenta otro factor además de la entalpía. Este factor es la variación de entropía de la reacción, ΔS :

$$\Delta S_{R,T} = (\sum \sigma_S \Delta S_S)_{\text{productos}} - (\sum \Delta \sigma_S S_S)_{\text{reactivos}} \quad (3.2.5)$$

La entropía es una medida del desorden molecular ó atómico de las sustancias en una región dada en el espacio. Las sustancias que están altamente desordenadas tienen altas entropías. La entropía baja está asociada a altamente sustancias ordenadas.

La energía libre de una sustancia, al igual que su entalpía o su entropía, es una función de estado. El cambio de energía libre de una reacción, ΔG , es la diferencia existente entre las energías libres de los productos y de los reactivos.

$$\Delta G_{R,T} = (\sum \sigma_S \Delta G_S)_{\text{productos}} - (\sum \sigma_S \Delta G_S)_{\text{reactivos}} \quad (3.2.6)$$

Aquí:

$\Delta G_{R,T} = 0$, Significa que la reacción se encuentra en el equilibrio.

$\Delta G_{R,T} < 0$, Significa que la reacción es espontánea, es decir se llevará a cabo.

$\Delta G_{R,T} > 0$,

Significa que la reacción no es espontánea, en su lugar se llevará la reacción inversa.

El signo del cambio de la energía libre de Gibbs se puede utilizar para determinar si una reacción es espontánea o no. Para una reacción que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes. La variación de energía libre de una reacción, ΔG , está relacionada a los cambios de entalpía y de entropía; la ecuación que relaciona estas funciones, llamada ecuación de Gibbs – Helmholtz:

$$\Delta G_{R,T} = \Delta H_{R,T} - T\Delta S_{R,T} \quad (3.2.7)$$

El cálculo de la constante de equilibrio se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$K = \exp(-\Delta G_{R,T}/RT) \quad (3.2.8)$$

Aquí:

$\Delta G_{R,T}$ = es la variación de la energía libre de Gibbs, (J/mol).

R = es la constante de los gases.

T = es la temperatura absoluta a 1500°K, y

K = es la constante de equilibrio.

Considerando como ejemplo el asfalteno (CK3), la Tabla 3.4 muestra el conjunto de reacciones probables.

Tabla 3.4. Reacciones químicas probables para el CK3.

1. $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$, (García Peña, 2005, 2009)
2. $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ (García Peña, 2005, 2009)
3. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$ (García Peña, 2005, 2009)
4. $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$ (García Peña, 2005, 2009)
5. $H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2$ (De La Torre, 1999; García Peña, 2005, 2009)
6. $H_2S + CO \leftrightarrow COS + H_2$ (De La Torre, 1999)
7. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 78.75 O_2 \rightarrow 9 CO + 27 CO_2 + 24.25 H_2O + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$
8. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 36 CO_2 \rightarrow 72 CO + 8.5 H_2O + 15.75 H_2 + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$
9. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 27.5 H_2O \rightarrow 36 CO + 51.75 H_2 + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$
10. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 56.25 H_2 \rightarrow 36 CH_4 + 8.5 H_2O + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$

^a Reacciones 7, 8, 9 y 10 balanceadas según (García Peña, 2005) para el coque CK3.

Se calculó la energía libre de Gibbs de reacción en función de entalpías y entropías de reacción, y la constante de equilibrio se determinó por medio de la energía libre de Gibbs, para cada reacción de la Tabla 3.4.

Tabla 3.5. Valores de energía libre de Gibbs y constante de equilibrio.

Reacción	$\Delta G_{R,1500}, J/mol$	K
1	-7.67E04	468.6843
2	-1.92E05	4734050.82
3	-1.03E06	8.1169E35
4	-6.09E05	1.6654E21
5	-1.15E05	10100.7233
6	1.85E07	0
7	-1.42E06	2.5828E49
8	-9.87E06	∞
9	-1.40E07	∞
10	7.93E06	5.9036E-277

Por lo cual se concluye que las reacciones 6 y 10 (Tabla 3.4) no se llevarán a cabo; la reacción 10 es la única en la cual se produce metano, pero como no se efectúa no hay generación de metano, entonces las reacciones 3 y 4 se eliminarán, ya que en el sistema no se alimenta metano; el sistema de reacciones queda conformado de la siguiente manera.

Tabla 3.6. Esquema cinético resultante

1. $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ (García Peña, 2005, 2009)
2. $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ (García Peña, 2005, 2009)
3. $H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2$ (De La Torre 1999, García Peña, 2005, 2009)
4. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 78.75 O_2 \rightarrow 9 CO + 27 CO_2 + 24.25 H_2O + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$
5. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 36 CO_2 \rightarrow 72 CO + 8.5 H_2O + 15.75 H_2 + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$
6. $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A + 27.5 H_2O \rightarrow 36 CO + 51.75 H_2 + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A^a$

Reacciones 4, 5 y 6 balanceadas según (García Peña, 2005) para el coque CK3.

Este conjunto de reacciones no es estequiométricamente independiente, este trabajo consiste en encontrar el conjunto máximo de reacciones químicas independientes utilizando la metodología de Estequiometría Generalizada (Reklaitis, 1991; Cerro 2003).

3.3. Metodología de estequiometría generalizada

Es usada para encontrar el conjunto máximo de reacciones químicas independientes que son necesarias y suficientes para desarrollar el balance de masa en sistemas que presentan múltiples reacciones, usualmente complejas.

Se introducirá el símbolo σ_{sr} para denotar el coeficiente estequiométrico de la sustancia s en una reacción química r , con la convención de que $\sigma_{sr} < 0$ para los reactivos y $\sigma_{sr} > 0$ para los productos.

3.3.1. Matriz atómica y ecuaciones generales de balance

Para deducir las propiedades generales de los balances elementales, los flujos de entrada y salida de cada compuesto se expresan en forma general (Ecuación 3.3.1.1). Como en el caso de los balances por componente, esto requiere introducir algunas definiciones de nomenclatura. En particular, el flujo neto de salida de la sustancia s es \bar{N}_s , para un sistema de I corrientes de entrada y J corrientes de salida.

$$\bar{N}_s = \sum_{j=1}^J \bar{N}_s^j - \sum_{i=1}^I \bar{N}_s^i \quad (3.3.1.1)$$

El flujo neto de salida de la sustancia s es entonces la diferencia entre el flujo total de salida de la sustancia s para todas las corrientes de salida, y el flujo total de entrada de la sustancia s para todas las corrientes de entrada. Ahora bien, para un sistema formado para S sustancias, compuestas de a su vez de E elementos, llamemos α_{es} al número de átomos del elemento e en una molécula de la sustancia s . nos referimos a los coeficientes individuales α_{es} como coeficientes atómicos, y al conjunto de dichos coeficientes para un sistema dado, como la matriz atómica.

En términos de esta nomenclatura, el flujo neto molar de salida del elemento “e” con la sustancia “s” es $\alpha_{es}\bar{N}_s$. Entonces el flujo neto molar de salida del elemento “e” con todas las sustancias “s” es:

$$\sum_{s=1}^S \alpha_{es}\bar{N}_s \quad (3.3.1.2)$$

Como los elementos se conservan, esta suma debe ser igual a cero. Por lo tanto, hemos construido en forma general las ecuaciones de balance elemental, para un sistema que intervienen “S” sustancias constituidas de “E” elementos; es decir,

$$\sum_{s=1}^S \alpha_{es}\bar{N}_s = 0 \quad e = 1, \dots, E \quad (3.3.1.3)$$

Si A_e indica el peso atómico del elemento e, entonces el balance molar anterior puede expresarse en unidades másicas como:

$$A_e \sum_{s=1}^S \alpha_{es}\bar{N}_s = 0 \quad e = 1, \dots, E \quad (3.3.1.4)$$

La suma de todas estas ecuaciones de balances elementales en masa es:

$$\sum_{e=1}^E A_e \sum_{s=1}^S \alpha_{es}\bar{N}_s = 0 \quad (3.3.1.5)$$

Y, considerando que por definición el peso molecular de la sustancia s es:

$$M_s = \sum_{e=1}^E A_e \alpha_{es} \quad (3.3.1.6)$$

Resulta sencillo obtener que:

$$\sum_{s=1}^S M_s \bar{N}_s = 0 \quad \text{ó} \quad \sum_{s=1}^S \bar{F} = 0 \quad (3.3.1.7)$$

En palabras, esto significa que la suma de los balances elementales en masa corresponde al balance total de masa, por lo tanto, de los E balances elementales y el balance total de masa, pueden ser independientes E ecuaciones de balance como máximo. Una propiedad importante adicional es que cada ecuación de balance elemental es homogénea en los flujos por componente.

3.3.2. La relación entre la matriz atómica y la estequiometría de la reacción

Considérese un sistema en el que intervienen S sustancias y E elementos, que puede representarse en términos de una matriz atómica α . Llamemos σ_s , $s = 1, \dots, S$ a los coeficientes estequiométricos de cualquier reacción química en la que participen las S sustancias dadas. Para que una reacción química esté balanceada adecuadamente, es necesario que el número de moles de cada elemento en los reactivos sea igual al número de moles de cada elemento en los productos. Como α_{es} es el número de moles del elemento e , contenidas en un mol de la sustancia s , entonces $\alpha_{es}\sigma_s$ es el número de moles del elemento e en el número de moles de la sustancia s que requiere la estequiometría de la reacción. De acuerdo con la convención de signos establecida para reactivos y productos, una reacción química balanceada es aquella en la cual:

$$\sum_{s=1}^S \alpha_{es} \sigma_s = 0 \quad (3.3.2.1)$$

Para cada e , $e = 1, \dots, E$.

La matriz atómica se conformará de los elementos y compuestos involucrados en el sistema de gasificación, y se buscará nuevo sistema reacciones químicas independientes que sirva para modelar los balances de masa en el proceso.

3.3.3. Número máximo de reacciones independientes

La ecuación (3.3.1.7) que relaciona al número de balances elementales independientes con el número de reacciones independientes, además de servir como criterio para decidir el tipo de balance que debiera usarse, también da una perspectiva interesante acerca del número de reacciones químicas que pueden aparecer en los balances por componente para un determinado sistema. En particular, la ecuación implica que para cualquier sistema en el que intervienen S sustancias y E elementos, con una matriz atómica α especificada, siempre se cumple que el número de reacciones independientes, $\rho(\sigma)$, nunca puede ser mayor que $S - \rho(\alpha)$, independientemente del número de ecuaciones que constituyan la matriz atómica α . Entonces, $S - \rho(\alpha)$ es el número máximo de reacciones independientes que es posible incorporar en los balances por componente, para un sistema con matriz atómica σ . Como ese número máximo depende únicamente de S y de α , se concluye también que cada vez que se expresan balances elementales, implícitamente se supone que $S - \rho(\alpha)$ reacciones (es decir, el número máximo) están ocurriendo. Por lo tanto, si se especifica en la formulación del problema un número de reacciones menor al máximo (y, debido a que por una u otra causa no se postule la ocurrencia de las demás reacciones), entonces no debieran usarse balances elementales. Esto es lo que ocurre en las situaciones en que:

$$\rho(\sigma) < S - \rho(\alpha)$$

Por otra parte, si $\rho(\sigma) = S - \rho(\alpha)$, entonces, como cualesquiera de los dos tipos de balances estará basado en el mismo número de reacciones, puede utilizarse uno u otro.

3.3.4. Álgebra de los balances elementales

Considerando la forma de las ecuaciones de balances elementales:

$$\sum_{s=1}^S \alpha_{es} \bar{N}_s = 0 \quad s = 1, \dots, S \quad (3.3.4.1)$$

Es claro que puedan deducirse las propiedades algebraicas de los balances elementales a partir de las propiedades correspondientes de los coeficientes atómicos. En particular, como los coeficientes de una ecuación de balance elemental son

simplemente los coeficientes atómicos de dicho elemento, puede determinarse la dependencia o independencia lineal de los vectores de dichos coeficientes. Indicando mediante α_e , al renglón vector de coeficientes atómicos correspondientes al elemento e , entonces el sistema de ecuaciones de balances elementales será independiente si y solo si el sistema de vectores α_e es linealmente independiente. El procedimiento correspondiente sobre un sistema de vectores renglón (de coeficientes atómicos), siempre que se siga el algoritmo de reducción de arreglos, y usando operaciones de renglones, método conocido como eliminación Gaussiana. El procedimiento de reducción de arreglos basado en operaciones con renglones de la matriz termina cuando se han reducido todos los renglones o cuando todos los renglones restantes contienen únicamente ceros. Si alguno de los renglones contiene ceros, entonces el sistema original de coeficientes es dependiente y los demás renglones diferentes de cero constituyen una base del sistema original (Reklaitis, 1991).

3.3.5. Primer arreglo de la matriz atómica

Tomando como ejemplo el asfalto propuesto por Wolf and Alfani (1982) (CK3 de la tabla 3.1), se ejemplifica el desarrollo del esquema de las reacciones químicas. Se tienen ocho moléculas diferentes (n_C) presentes en el sistema reactivo. Con estos compuestos se forma la matriz de elementos "α" (Tabla 3.7). A partir de la matriz atómica se encuentra el conjunto de máximo de reacciones linealmente independientes capaz de representar el sistema anterior.

Tabla 3.7. Matriz "α" Distribución atómica de los elementos.

Elemento/ sustancia	COQUE	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1.5	0	0	0	0	0	1	0
H	51.5	2	0	0	0	0	2	2
C	36	0	1	1	0	0	0	0
O	8.5	1	2	1	0	2	0	0
N	0.15	0	0	0	2	0	0	0

→
$$\begin{array}{l} R_1 \rightarrow R_1/1.5 \\ R_2 \rightarrow R_2/2 \\ R_5 \rightarrow R_5/2 \end{array}$$

Por medio de eliminación Gaussiana, es posible encontrar el rango de la matriz de elementos, como es posible notar, en este caso el rango es $r(\alpha) = 5$, desarrollando la metodología, es posible encontrar el número de reacciones $n_R = n_C - r(\alpha) = 3$, que es el número de reacciones químicas independientes (Cerro, 2003; Reklaitis, 1991).

Elemento/ sustancia	COQUE	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1	0	0	0	0	0	2/3	0
H	103/4	1	0	0	0	0	1	1
C	36	0	1	1	0	0	0	0
O	8.5	1	2	1	0	2	0	0
N	3/40	0	0	0	1	0	0	0

$$\begin{aligned}
 R_2 &\rightarrow R_2 - 103/4 * R_1 \\
 R_3 &\rightarrow R_3 - 36 * R_1 \\
 R_4 &\rightarrow R_4 - 8.5 * R_1 \\
 R_5 &\rightarrow R_5 - 3/4 * R_1
 \end{aligned}$$

Elemento/ sustancia	COQUE	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1	0	0	0	0	0	2/3	0
H	0	1	0	0	0	0	-97/6	1
C	0	0	1	1	0	0	-24	0
O	0	1	2	1	0	2	-17/3	0
N	0	0	0	0	1	0	-1/20	0

$$R_4 \rightarrow R_4 - R_2$$

Elemento/ sustancia	COQUE	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1	0	0	0	0	0	2/3	0
H	0	1	0	0	0	0	-97/6	1
C	0	0	1	1	0	0	-24	0
O	0	0	2	1	0	2	21/2	-1
N	0	0	0	0	1	0	-1/20	0

$$R_4 \rightarrow R_4 - 2 * R_3$$

Elemento/ sustancia	COQUE	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1	0	0	0	0	0	2/3	0
H	0	1	0	0	0	0	-97/6	1
C	0	0	1	1	0	0	-24	0
O	0	0	0	-1	0	2	117/2	-1
N	0	0	0	0	1	0	-1/20	0

$$\begin{aligned} R_3 &\rightarrow R_3 + R_4 \\ R_3 &\rightarrow R_4 * -1 \end{aligned}$$

Elemento/ sustancia	COQUE	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1	0	0	0	0	0	2/3	0
H	0	1	0	0	0	0	-97/6	1
C	0	0	1	0	0	2	69/2	-1
O	0	0	0	1	0	-2	-58.5	1
N	0	0	0	0	1	0	-1/20	0

La matriz resultante indica que el sistema anterior se puede representar con 3 reacciones linealmente independientes. Estas reacciones sirven para cerrar los balances de masa, pero en caso de modelar el proceso se debe rectificar que sean termodinámicamente factibles; para ello se calcula la constante de equilibrio para cada una de ellas.

Se eligieron dos reacciones de este sistema, que son la reacción de oxidación de coque con dióxido de carbono (reacción de *Boudouard*) y como reacción de interés en la producción de hidrógeno la de water-shift; es decir las reacciones número dos y tres, la reacción número uno no se lleva a cabo por lo que se cambia por otra reacción que sea termodinámicamente factible por lo que se tomará de un segundo sistema o arreglo de la matriz atómica diferente (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. Coeficientes estequiométricos de las sustancias que conformaran el primer conjunto de reacciones.

Reacción/sustancia	R_1	R_2	R_3
Coque	0	-2/3	0
H_2O	0	97/6	-1
CO_2	-2	-69/2	1
CO	2	117/2	-1
N_2	0	1/20	0
O_2	1	0	0
H_2S	0	1	0
H_2	0	0	1

Cuyas reacciones generadas, y balanceadas estequiométricamente son las que se muestran en la Tabla 3.9; al igual se reportan los valores de la constante de equilibrio lo cual permite elegir las reacciones termodinámicamente factibles.

Tabla 3.9. Conjunto de reacciones químicas linealmente independientes para CK3.

Reacción	K
1. $2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$	0.0
2. $\frac{2}{3} C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}N_{0.15}A + \frac{69}{2} CO_2 \rightarrow \frac{97}{6} H_2O + \frac{117}{2} CO + \frac{1}{20} N_2 + H_2S + \frac{2}{3} A$	INFINITO
3. $H_2O + CO \leftrightarrow CO_2 + H_2$	10100.72

3.3.6. Segundo arreglo de la matriz atómica

Se colocaron las sustancias en orden diferente (Tabla 3.10); el objetivo es encontrar alguna reacción que pueda sustituir a la primera reacción (que corresponde a la reacción de descomposición de dióxido de carbono) del esquema anterior de la Tabla 3.9.

Tabla 3.10. Matriz “a” Distribución atómica de los elementos.

Elemento/ sustancia	H_2S	$COQUE$	O_2	N_2	H_2O	CO	CO_2	H_2
S	1	1.5	0	0	0	0	0	0
C	0	36	0	0	0	1	1	0
O	0	8.5	2	0	1	1	2	0
N	0	0.15	0	2	0	0	0	0
H	2	51.5	0	0	2	0	0	2

→

$$\begin{aligned}
 R_2 &\rightarrow R_2/36 \\
 R_3 &\rightarrow R_3/2 \\
 R_4 &\rightarrow R_4/2 \\
 R_5 &\rightarrow R_5/2
 \end{aligned}$$

Al igual por medio de eliminación Gaussiana, es posible encontrar el rango de la matriz de elementos; el rango vuelve a ser $r(\alpha) = 5$, como es de esperarse; desarrollando la metodología, es posible encontrar el número de reacciones $n_R = n_C - r(\alpha) = 3$, que es el número de reacciones químicas independientes (Cerro, 2003; Reklaitis, 1991).

Elemento/ sustancia	H_2S	$COQUE$	O_2	N_2	H_2O	CO	CO_2	H_2
S	1	1.5	0	0	0	0	0	0
C	0	1	0	0	0	1/36	1/36	0
O	0	17/4	1	0	1/2	1/2	1	0
N	0	3/40	0	1	0	0	0	0
H	1	103/4	0	0	1	0	0	1

→

$$\begin{aligned}
 R_5 &\rightarrow R_5 - R_1 \\
 R_1 &\rightarrow R_1 - 1.5 * R_2 \\
 R_3 &\rightarrow R_3 - 17/4 * R_2 \\
 R_4 &\rightarrow R_4 - 3/40 * R_2
 \end{aligned}$$

Elemento/ sustancia	H_2S	$COQUE$	O_2	N_2	H_2O	CO	CO_2	H_2
S	1	0	0	0	0	-1/24	-1/24	0
C	0	1	0	0	0	1/36	1/36	0
O	0	0	1	0	1/2	55/144	127/144	0
N	0	0	0	1	0	-1/480	-1/480	0
H	0	97/4	0	0	1	0	0	1

$$\longrightarrow \boxed{R_5 \rightarrow R_5 - 97/4R_2}$$

Elemento/ sustancia	H_2S	$COQUE$	O_2	N_2	H_2O	CO	CO_2	H_2
S	1	0	0	0	0	-1/24	-1/24	0
C	0	1	0	0	0	1/36	1/36	0
O	0	0	1	0	1/2	55/144	127/144	0
N	0	0	0	1	0	-1/480	-1/480	0
H	0	0	0	0	1	-97/144	-97/144	1

$$\longrightarrow \boxed{R_3 \rightarrow R_3 - 0.5 * R_5}$$

Elemento/ sustancia	H_2S	$COQUE$	O_2	N_2	H_2O	CO	CO_2	H_2
S	1	0	0	0	0	-1/24	-1/24	0
C	0	1	0	0	0	1/36	1/36	0
O	0	0	1	0	0	23/32	39/32	-0.5
N	0	0	0	1	0	-1/480	-1/480	0
H	0	0	0	0	1	-97/144	-97/144	1

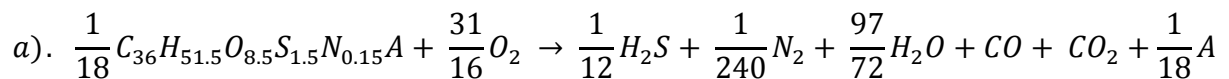
Tabla 3.11. Coeficientes estequiométricos de las sustancias para el segundo conjunto de reacciones.

Reacción/sustancia	R_1	R_2	R_3
H_2S	1/24	1/24	0
$Coque$	-1/36	-1/36	0
O_2	-23/32	34/32	1/2
N_2	1/480	1/480	0
H_2O	97/144	97/144	-1
CO	1	0	0
CO_2	0	1	0
H_2	0	0	1

Tabla 3.12. Conjunto de reacciones químicas linealmente independientes para CK3

Reacción	K
1. $\frac{1}{36} C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}N_{0.15}A + \frac{23}{32} O_2 \rightarrow \frac{97}{144} H_2O + CO + \frac{1}{480} N_2 + \frac{1}{24} H_2S + \frac{1}{36} A$	54.43
2. $\frac{1}{36} C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}N_{0.15}A + \frac{24}{32} O_2 \rightarrow \frac{97}{144} H_2O + CO_2 + \frac{1}{480} N_2 + \frac{1}{24} H_2S + \frac{1}{36} A$	2.63E17
3. $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2$	0.0

Como se podrá observar en este segundo esquema (tabla 3.12) se obtienen las reacciones de combustión parcial y total, muy características del proceso de Gasificación. Se suman las reacciones 1 y 2 de este esquema con el objetivo de tener las reacciones de combustión en una sola; de esta forma no contradecimos la conclusión de que el sistema de reacciones linealmente independientes está conformado solamente de tres reacciones. El modelado del reactor de gasificación se llevará a cabo con un sistema de reacciones linealmente independiente, capaz de representar al proceso de gasificación. Al sumar las reacciones de combustión se obtuvo la siguiente reacción general.



Por lo tanto, el sistema de reacciones linealmente independiente para el coque (CK3) se muestra en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Conjunto definitivo de reacciones químicas linealmente independientes para CK3

Reacción.	K
1. $\frac{1}{18}C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}N_{0.15}A + \frac{31}{16}O_2$ $\rightarrow \frac{1}{12}H_2S + \frac{1}{240}N_2 + \frac{97}{72}H_2O + CO + CO_2 + \frac{1}{18}A$	1.4E10
2. $\frac{2}{3}C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}N_{0.15}A + \frac{69}{2}CO_2$ $\rightarrow \frac{117}{2}CO + \frac{97}{6}H_2O + \frac{1}{20}N_2 + H_2S + \frac{2}{3}A$	INFINITO
3. $H_2O + CO \leftrightarrow CO_2 + H_2$	10100.72

El sistema está representado por la reacción de combustión parcial, de una reacción de oxidación del dióxido de carbono y por último la reacción tan conocida de Water-Shift, es ahora un conjunto estequiométricamente independiente.

Cabe mencionar que a medida que aumenta el porcentaje de carbón en la pseudomolécula de coque de petróleo favorece a la reacción de combustión a que el valor de la constante de equilibrio crezca y tienda a infinito.

3.4. Análisis de grados de libertad

El subproblema de balances de masa que se analizará se esquematiza en la Figura 3.1. Consiste del reactor de gasificación, considerando dos entradas (1. Suspensión de coque en agua, 2. Aire enriquecido u oxígeno) y dos salidas (3. Gases provenientes de la gasificación de coque, 4. Sólidos constituidos por cenizas y coque no convertido). En este trabajo no se propone resolver el balance de energía, por lo que el análisis y simulación del proceso se limitan a flujos y composiciones de cada corriente en la región de operación industrial (García-Peña, 2005).

Nomenclatura a utilizar:

N_V^m = Número de variables requeridas para el balance de masa

N_E^m = Número de ecuaciones requeridas para el balance de masa

n_{corr} = Número de corrientes del reactor de Gasificación

n_C = Número de compuestos ó moléculas presentes en el sistema de gasificación

$n_r =$ Número mínimo de reacciones químicas independientes

$N_{S,K} =$ Flujo molar de la sustancia "s" en la corriente "k"

$N_D^m =$ Número de grados de libertad del sistema

$N_I =$ Flujo molar total de la corriente I de entrada

$N_J =$ Flujo molar total de la corriente J de salida

$(CO/CO_2)_3 =$ Relacion de flujos molares, en la corriente número 3

Aquí:

$$N_V^m = n_{corr} * (n_C + 1) + n_r, y$$

$$n_C = 9$$

$$n_r = 3$$

$$n_{corr} = 3$$

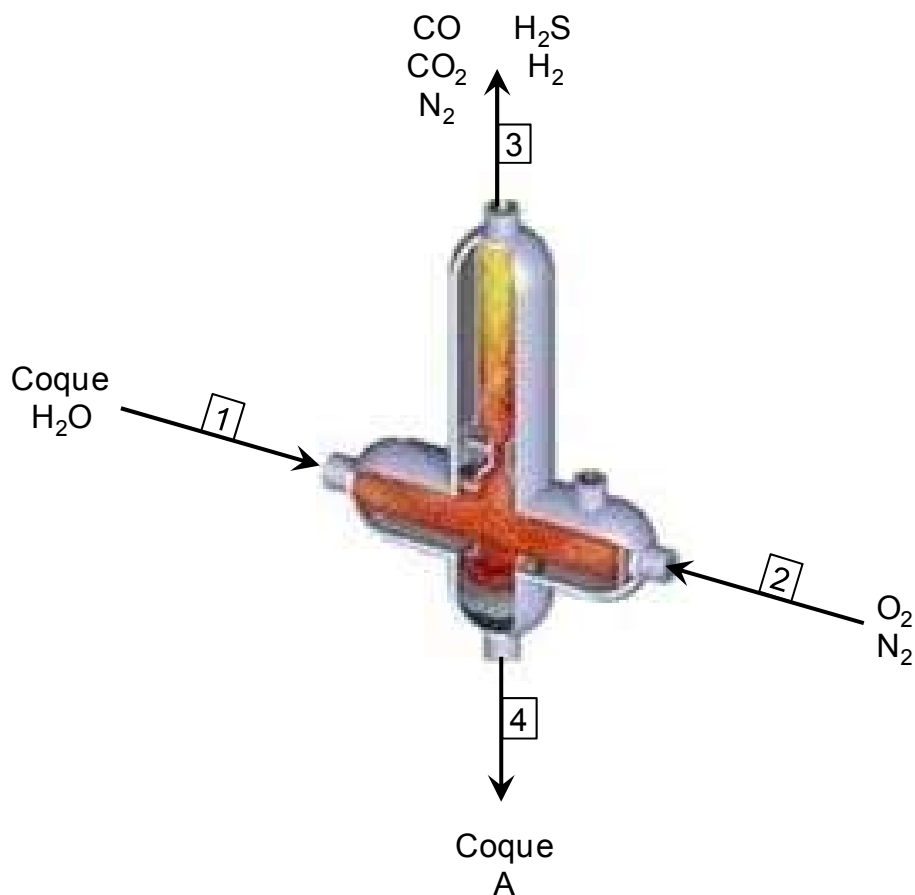


Figura 3.1. Reactor de Gasificación y distribución de sustancias de cada corriente.

Identificación de las variables del subproblema de balances de masa

$$N_V^m = 4 * (9 + 1) + 3 = 43$$

Estas variables se clasifican como:

Número de variables independientes de composición en cada corriente = 9

Número de variables de composición en la unidad = $9 * 4 = 36$

Número de variables de flujo molar total por corriente = $1 * 4 = 4$

Número de variables de avance de reacción = 3

Identificación de las ecuaciones para el balance de masa

Número de ecuaciones de balance de masa independientes = 9

Restricciones:

Suma de las fracciones molares (o másicas) por corriente: $F_K = \sum_{i=1}^S N_{i,K} = \underline{4}$

Restricción industrial de conversión de coque: Conversión $X_{coque} = 0.98 = \underline{1}$

Restricción industrial de operación: $(CO/CO_2)_3 = \underline{1}$

Restricción industrial de agotamiento del agua: $N_{H_2O,3} = 0 = \underline{1}$

Total de ecuaciones para el subproblema de balances de masa, $N_E^m = \underline{16}$

Grados de Libertad para la simulación del proceso: $N_D^m = N_V^m - N_E^m = 40 - 16 = 24$

Por lo tanto, se requiere especificar los siguientes datos, mencionados por corriente:

Especificaciones de flujos molares en la corriente número 1

$N_{Coque,1} =$	1
$N_{H_2O,1} =$	1
$N_{CO,1} = 0$	1
$N_{CO_2,1} = 0$	1
$N_{N_2,1} = 0$	1
$N_{H_2,1} = 0$	1
$N_{H_2S,1} = 0$	1
$N_{O_2,1} = 0$	1

$N_{A,1} = 0$	1
Datos totales en la corriente 1	<u>9</u>
Especificaciones de flujos molares en la corriente número 2	
$N_{Coque,2} = 0$	1
$N_{H_2O,2} = 0$	1
$N_{CO,2} = 0$	1
$N_{CO_2,2} = 0$	1
$N_{H_2,2} = 0$	1
$N_{H_2S,2} = 0$	1
$N_{A,2} = 0$	1
Datos totales en la corriente 2	<u>7</u>
Especificaciones de flujos molares en la corriente número 3	
$N_{A,3} = 0$	1
Especificaciones de flujos molares en la corriente número 4	
$N_{H_2O,4} = 0$	1
$N_{CO,4} = 0$	1
$N_{CO_2,4} = 0$	1
$N_{N_2,4} = 0$	1
$N_{H_2,4} = 0$	1
$N_{H_2S,4} = 0$	1
$N_{O_2,4} = 0$	1
Datos totales en la corriente 4	<u>7</u>

Estos datos son suficientes para poder resolver los balances de masa del proceso de gasificación en estudio.

3.5. Balances de masa en la unidad de gasificación

Se realiza la estimación del flujo de agua de alimentación al gasificador, utilizando la reacción de oxidación que se lleva a cabo entre el coque y el agua (Tabla 3.14); esta

reacción es diferente en su estequiometría para cada tipo de coque, ya que depende de su composición química, (García Peña, 2005, 2009). Cabe mencionar que el flujo de agua que se alimentara al reactor de gasificación es una materia prima importante para aumentar la cantidad de Hidrógeno producido por la reacción de Water-Shift, aunado a ello el agua es un mediador de la temperatura, es decir ayuda a controlar la temperatura durante el proceso de reacción, por ser un proceso altamente exotérmico, y de esta manera no se exceda la temperatura de operación, de lo contrario estaremos en un grave problema porque puede llegarse a fundir el material de construcción del reactor de gasificación.

Los resultados se presentan enfocados desde dos puntos de vista:

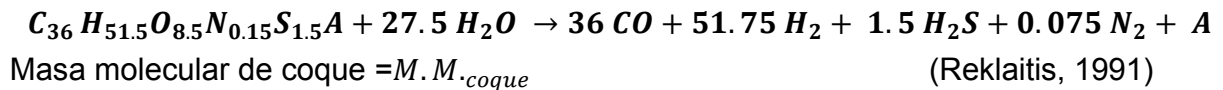
Rendimiento calculado a productos.- Evaluado a partir del balance de masa, en función de los avances de reacción estimados para el conjunto de reacciones químicas linealmente independiente, obtenido por la metodología de Estequiometría Generalizada.

Rendimiento simulado.- Evaluado a partir del balance de masa atómico de las sustancias que conforman el proceso de gasificación incluyendo sus restricciones, el balance se realizará en estado estacionario, es decir la acumulación de masa es cero, por lo tanto el balance será $Entradas - Salidas \pm Generación = 0$, (Reklaitis, 1991).

Tabla 3.14. Reacción de oxidación entre el coque y el agua, para cada coque estudiado (Paniagua Rodríguez y col., 2011).

Coque	Esquema Cinético
CK1A	$C_{274.5541}H_{141.3492}O_{11.4493}S_{7.3735}N_{2.2072}A + 263.1048 H_2O$ $\rightarrow 274.5541 CO + 326.4059 H_2 + 7.3735 H_2S + 1.1036 N_2 + A$
CK1B	$C_{268.1633}H_{137.7752}O_{10.6318}S_{7.0144}N_{1.9557}A + 257.5315 H_2O$ $\rightarrow 268.1633 CO + 319.4047 H_2 + 7.0144 H_2S + 0.97785 N_2 + A$
CK2A	$C_{248}H_{131.4}O_{11.1}S_{6.7}N_{1.9}A + 236.9 H_2O$ $\rightarrow 248 CO + 295.9 H_2 + 6.7 H_2S + 0.95 N_2 + A$
CK2B	$C_{168.5}H_{101.4}O_{10.1}S_{4.7}N_{1.3}A + 158.4 H_2O$ $\rightarrow 168.5 CO + 204.4 H_2 + 4.7 H_2S + 0.65 N_2 + A$
CK3	$C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}A + 27.5 H_2O \rightarrow 36 CO + 51.75 H_2 + 1.5 H_2S + 0.075 N_2 + A$

Se tomó como base el coque (CK3) para que los cálculos sean ilustrativos y representativos de lo que se hace para cada uno de los otros coques.



$$M.M_{coque} = 687.8775 \text{ g/mol}$$

Flujo de alimentación de coque utilizado es 3500 toneladas/día.

$$N_{coque,1} = 3500 \text{ toneladas/día} / M.M_{coque} = 3500 * 10^6 \text{ g/día} / 687.8775 \text{ g/mol}$$

$$N_{coque,1} = 58.89022 \text{ mol coque/s}$$

$$M_{coque,1} = N_{coque,1} * M.M_{coque}$$

$$M_{coque,1} = \left(58.89022 \frac{\text{mol coque}}{\text{s}} \right) * \left(687.8775 \frac{\text{g coque}}{\text{mol coque}} \right)$$

$$M_{coque,1} = 40509.25731 \frac{\text{g coque}}{\text{s}}$$

Flujo molar de agua, basado en la estequiometría de la reacción:

$$N_{H_2O,1} = 58.89022 \text{ mol coque/s} * \left(\frac{27.5 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de coque}} \right)$$

$$N_{H_2O,1} = 1619.48105 \text{ mol } H_2O / \text{s.}$$

Del flujo de agua teórico calculado se alimenta solamente el 75%, por lo tanto el flujo a simular es el siguiente:

$$N_{H_2O,1} = 1619.48105 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{s}} * 0.75 = 1214.61078 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{s}}$$

$$M_{H_2O,1} = N_{H_2O,1} * M.M_{H_2O}$$

$$M_{H_2O,1} = \left(1214.61078 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{s}} \right) \left(18 \frac{\text{g } H_2O}{\text{mol } H_2O} \right)$$

$$M_{H_2O,1} = 21862.99404 \frac{\text{g } H_2O}{\text{s}}$$

El aire que se alimenta está enriquecido, ya que su composición se modifica mediante una planta de separación y purificación de oxígeno, compuesto de 85% oxígeno y 15% nitrógeno.

$$15 \text{ mol } N_2 / 85 \text{ mol } O_2 = 0.176470 \text{ mol } N_2 / \text{ mol } O_2$$

$$\text{Flujo molar de oxígeno } N_{O_2} = \frac{N_{N_2}}{0.176470}$$

Flujo molar que no reaccionó de coque y que sale en la corriente "4" junto con las cenizas del 98% de coque que reaccionó, todos los cálculos se basaran tomando en cuenta un flujo de materia consumida o producida en un segundo.

$$N_{\text{coque},4} = N_{\text{coque},1} * (1 - 0.98) = 58.89022 * 0.02 = 1.17780 \text{ mol coque/s}$$

$$M_{\text{coque},4} = 1.17780 \text{ mol coque/seg} * 687.8775 \text{ g/mol coque} = 810.18212 \text{ g/s}$$

$$N_{\text{cenizas},4} = N_{\text{coque},1} * 0.98 * \left(\frac{1 \text{ mol ceniza}}{\text{mol coque}} \right)$$

$$N_{\text{cenizas},4} = \left(58.89022 \frac{\text{mol coque}}{\text{s}} \right) * 0.98 * \left(\frac{1 \text{ mol ceniza}}{\text{mol coque}} \right) = 57.71241 \text{ mol ceniza/s}$$

$$M_{\text{ceniza},4} = N_{\text{cenizas},4} * M.M. \text{ ceniza}$$

$$M_{\text{ceniza},4} = \left(57.71241 \frac{\text{mol A}}{\text{s}} \right) * \left(\frac{13.7 \text{ g A}}{\text{mol A}} \right) = 790.66001 \frac{\text{g A}}{\text{s}}$$

Balance de masa de H_2S en la salida de la corriente 3 del gasificador

Producción de H_2S = Salida en la corriente 3

$$N_{H_2S,3} = N_{\text{coque},1} * 0.98 * \left(\frac{1.5 \text{ mol } H_2S}{\text{mol coque}} \right)$$

$$N_{H_2S,3} = 58.89022 \frac{\text{mol coque}}{\text{s}} * 0.98 * \left(\frac{1.5 \text{ mol } H_2S}{\text{mol coque}} \right) = 86.56862 \frac{\text{mol } H_2S}{\text{s}}$$

$$M_{H_2S,3} = N_{H_2S,3} * M.M._{H_2S}$$

$$M_{H_2S,3} = 86.56862 \frac{\text{mol } H_2S}{\text{s}} * 34 \frac{\text{g } H_2S}{\text{mol } H_2S} = 2943.33308 \frac{\text{g } H_2S}{\text{s}}$$

Balance atómico de carbón "C", se sabe que todo el coque que reaccionó se transformó en monóxido de carbono y dióxido de carbono en función de la temperatura a la que se opera el reactor de Gasificación; al fijar solamente la relación de generación de CO/CO₂:

$$at_{e,S,K}$$

= Número de átomos del elemento "e" en la sustancia S, que esta en la corriente K

$$at_{C,1} = N_{coque,1} * \frac{36 at_C}{1 mol coque} = 58.89022 \frac{mol coque}{s} * \frac{36 at_C}{1 mol coque}$$

$$at_{C,1} = 2120.04792 at_C/s$$

$$at_{C,4} = N_{coque,4} * \frac{36 at_C}{1 mol coque} = 1.17780 \frac{mol coque}{s} * \frac{36 at_C}{1 mol coque}$$

$$at_{C,4} = 42.4008 at_C/s$$

$$at_{C,1} = at_{C,4} + at_{C,3}$$

$$at_{C,3} = at_{C,1} - at_{C,4}$$

$$at_{C,3} = 2120.04792 \frac{at_C}{s} - 42.4008 \frac{at_C}{s} = 2077.64712 \frac{at_C}{s}$$

La relación de CO/CO₂ debe de cumplirse dentro del siguiente intervalo, por lo cual se calculó para una relación de 20, resultando lo siguiente.

$$20 \geq \frac{at_{C,CO}}{at_{C,CO_2}} \leq 30$$

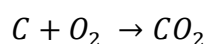
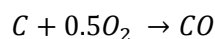
$$at_{C,CO} = 20 * at_{C,CO_2}$$

$$at_{C,3} = at_{C,CO} + at_{C,CO_2}$$

$$at_{C,3} = at_{C,CO_2} + 20 * at_{C,CO_2} = 21 * at_{C,CO_2}$$

$$at_{C,CO_2} = \frac{at_{C,3}}{21} = \frac{2077.64712}{21} = 98.93557 \frac{at_C}{s}$$

$$at_{C,CO} = 2077.64712 \frac{at_C}{s} - 98.93557 \frac{at_C}{s} = 1978.71155 \frac{at_C}{s}$$



$$N_{CO_2} = at_{C,CO_2} = N_{C,CO_2} = 98.93557 mol CO_2/s$$

$$N_{CO} = at_{C,CO} = N_{C,CO} = 1978.71155 mol CO/s$$

$$M_{CO_2} = N_{CO_2} * \frac{44 \text{ g } CO_2}{\text{mol } CO_2} = 98.93557 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{s}} * \frac{44 \text{ g } CO_2}{\text{mol } CO_2}$$

$$M_{CO_2} = 4353.16508 \frac{\text{g } CO_2}{\text{s}}$$

$$M_{CO} = N_{CO} * \frac{28 \text{ g } CO}{\text{mol } CO} = 1978.71155 \frac{\text{mol } CO}{\text{s}} * \frac{28 \text{ g } CO}{\text{mol } CO}$$

$$M_{CO} = 55403.9234 \frac{\text{g } CO}{\text{s}}$$

Balance atómico de Oxígeno "O₂"

$$at_{O,CO} = at_{C,CO} * \frac{1 \text{ at}_O}{1 \text{ at}_{C,CO}} = 1978.71155 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,CO_2} = at_{C,CO_2} * \frac{2 \text{ at}_O}{1 \text{ at}_{C,CO_2}} = 2 * 98.93557 = 197.87114 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,3} = at_{O,CO} + at_{O,CO_2} = 1978.71155 \frac{\text{at}_O}{\text{s}} + 197.87114 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,3} = 2176.58269 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,H_2O,1} = N_{H_2O,1} * \frac{1 \text{ at}_O}{1 \text{ mol } H_2O} = 1214.61078 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{s}} * \frac{1 \text{ at}_O}{1 \text{ mol } H_2O} =$$

$$at_{O,H_2O,1} = 1214.61078 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,coque,1} = N_{coque,1} * \frac{8.5 \text{ at}_O}{1 \text{ mol } coque} = \left(58.89022 \frac{\text{mol } coque}{\text{s}} \right) * \left(\frac{8.5 \text{ at}_O}{1 \text{ mol } coque} \right)$$

$$at_{O,coque,1} = 500.56687 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,coque,4} = N_{coque,4} * \frac{8.5 \text{ at}_O}{1 \text{ mol } coque} = \left(1.17780 \frac{\text{mol } coque}{\text{s}} \right) * \left(\frac{8.5 \text{ at}_O}{1 \text{ mol } coque} \right)$$

$$at_{O,coque,4} = 10.0113 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,H_2O,1} + at_{O,coque,1} + at_{O,aire,2} = at_{O,3} + at_{O,4}$$

$$at_{O,aire,2} = at_{O,3} + at_{O,4} - at_{O,H_2O,1} - at_{O,coque,1}$$

$$at_{O,aire,2} = 2176.58269 \frac{\text{at}_O}{\text{s}} + 10.0113 \frac{\text{at}_O}{\text{s}} - 1214.61078 \frac{\text{at}_O}{\text{s}} - 500.56687 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$at_{O,aire,2} = 471.41634 \frac{\text{at}_O}{\text{s}}$$

$$N_{O_2,2} = at_{O_2,aire} * \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 at_{O_2,aire}} = \left(471.41634 \frac{at_O}{s} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{2 at_{O_2,aire}} \right) = 235.70817 \frac{\text{mol } O_2}{s}$$

$$M_{O_2} = N_{O_2} * M.M_{O_2}$$

$$M_{O_2,2} = \left(235.70817 \frac{\text{mol } O_2}{s} \right) \left(\frac{32 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \right) = 7542.66144 \frac{\text{g}}{s}$$

Balance atómico de Nitrógeno, "N"

$$at_{N,coque,1} = N_{coque,1} * \frac{0.15 at_N}{1 \text{ mol coque}} = \left(58.89022 \frac{\text{mol coque}}{s} \right) \left(\frac{0.15 at_N}{1 \text{ mol coque}} \right)$$

$$at_{N,coque,1} = 8.83353 \frac{at_N}{s}$$

$$at_{N,3} = at_{N,coque,1} * 0.98 + at_{N,aire,2}$$

$$at_{N,aire,2} = at_{O_2,aire,2} * 0.176470 \frac{at_N}{at_O} = \left(471.41634 \frac{at_O}{s} \right) \left(0.176470 \frac{at_N}{at_O} \right)$$

$$at_{N,aire,2} = 83.19084 \frac{at_N}{s}$$

$$N_{N_2,2} = 83.19084 \frac{at_N}{s} * \frac{1 \text{ mol } N_2}{2 at_N} = 41.59542 \frac{\text{mol } N_2}{s}$$

$$M_{N_2} = N_{N_2} * M.M_{N_2}$$

$$M_{N_2,2} = \left(41.59542 \frac{\text{mol } N_2}{s} \right) * \left(28 \frac{\text{g } N_2}{\text{mol } N_2} \right) = 1164.67178 \frac{\text{g } N_2}{\text{día}}$$

$$at_{N,3} = at_{N,coque,1} * 0.98 + at_{N,aire,2}$$

$$at_{N,3} = \left(8.83353 \frac{at_N}{s} \right) * 0.98 + 83.19084 \frac{at_N}{s} = 91.84769 \frac{at_N}{s}$$

$$N_{N_2,3} = at_{N,3} * \frac{1 \text{ mol } N_2}{2 at_N} = \left(91.84769 \frac{at_N}{s} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol } N_2}{2 at_N} \right) = 45.92384 \frac{\text{mol } N_2}{s}$$

$$M_{N_2} = N_{N_2} * M.M_{N_2}$$

$$M_{N_2,3} = \left(45.92384 \frac{\text{mol } N_2}{s} \right) * \left(\frac{28 \text{ g } N_2}{\text{mol } N_2} \right) = 1285.86752 \frac{\text{g } N_2}{s}$$

Balance atómico de Hidrógeno "H"

$$at_{H,coque,1} = N_{coque,1} * \frac{51.5 at_H}{1 \text{ mol coque}} = \left(58.89022 \frac{\text{mol coque}}{s} \right) * \left(\frac{51.5 at_H}{1 \text{ mol coque}} \right)$$

$$\begin{aligned}
 at_{H,coque,1} &= 3032.84633 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,H_2O,1} &= N_{H_2O,1} * \frac{2 at_H}{1 mol H_2O} = \left(1214.61078 \frac{mol H_2O}{s}\right) * \left(\frac{2 at_H}{1 mol H_2O}\right) \\
 at_{H,H_2O,1} &= 2429.22156 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,1} &= at_{H,coque,1} + at_{H,H_2O,1} \\
 at_{H,1} &= 3032.84633 \frac{at_H}{s} + 2429.22156 \frac{at_H}{s} = 5462.06789 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,4} &= N_{coque,4} * \frac{51.5 at_H}{1 mol coque} = \left(1.17780 \frac{mol coque}{s}\right) \left(\frac{51.5 at_H}{1 mol coque}\right) \\
 at_{H,4} &= 60.6567 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,1} &= at_{H,4} + at_{H,3} \\
 at_{H,3} &= at_{H,1} - at_{H,4} \\
 at_{H,3} &= 5462.06789 \frac{at_H}{s} - 60.6567 \frac{at_H}{s} = 5401.41119 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,3} &= at_{H,H_2S} + at_{H,H_2} \\
 at_{H,H_2} &= at_{H,3} - at_{H,H_2S} \\
 at_{H,H_2S} &= N_{H_2S,3} * \frac{2 at_H}{1 mol H_2S} = \left(86.56862 \frac{mol H_2S}{s}\right) * \left(\frac{2 at_H}{1 mol H_2S}\right) \\
 at_{H,H_2S} &= 173.13724 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,H_2} &= 5401.41119 \frac{at_H}{s} - 173.13724 \frac{at_H}{s} \\
 at_{H,H_2} &= 5228.27395 \frac{at_H}{s} \\
 N_{H_2} &= at_{H,H_2} * \frac{1 mol H_2}{2 at_H} = \left(5228.27395 \frac{at_H}{s}\right) * \left(\frac{1 mol H_2}{2 at_H}\right) \\
 N_{H_2} &= 2614.13697 \frac{mol H_2}{s} \\
 M_{H_2} &= N_{H_2} * M \cdot M_{H_2} \\
 M_{H_2} &= \left(2614.13697 \frac{mol H_2}{s}\right) * \left(\frac{2 gr H_2}{1 mol H_2}\right) \\
 M_{H_2} &= 5228.27395 \frac{g H_2}{s}
 \end{aligned}$$

Balance de masa total en el Gasificador

$$M_1 + M_2 = M_3 + M_4$$

$$M_1 = \frac{g \text{ coque}}{s} + \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{s}$$

$$M_1 = 4059.25731 + 21862.99404 = 62372.25135 \frac{g}{s}$$

$$M_2 = \frac{g \text{ O}_2}{\text{día}} + \frac{g \text{ N}_2}{\text{día}}$$

$$M_2 = 7542.66144 + 1164.67178 = 8707.33322 \frac{g}{s}$$

$$M_3 = \frac{g \text{ H}_2}{s} + \frac{g \text{ N}_2}{s} + \frac{g \text{ CO}}{s} + \frac{g \text{ CO}_2}{s} + \frac{g \text{ H}_2\text{S}}{s}$$

$$M_3 = 5228.27395 + 1285.86779 + 55403.9234 + 4353.16508 + 2943.33308$$

$$M_3 = 69214.5633 \frac{g}{s}$$

$$M_4 = \frac{g \text{ coque}}{s} + \frac{g \text{ A}}{s}$$

$$M_4 = 810.18212 + 1600.84213 = 1600.84213 \frac{g}{s}$$

$$M_1 + M_2 = 71079.5847 \frac{g}{s}$$

$$M_3 + M_4 = 70815.40543 \frac{g}{s}$$

Las simulaciones se realizaron resolviendo los balances de masa mostrados mediante el paquete "Excel" utilizando dos estrategias: la primera de ellas fue variando la cantidad de agua de alimentación al reactor de gasificación, y la segunda fue variando la cantidad de oxígeno al reactor de gasificación.

Para la primera simulación en la cual se cambia el flujo de agua se toma inicialmente el 75% del flujo teórico calculado por medio de las reacciones enlistadas previamente para cada tipo de coque, la cual corresponde a una relación $\text{CO}/\text{CO}_2 = 20$ y se cambiara hasta llegar a una relación igual a $\text{CO}/\text{CO}_2 = 30$.

Para la simulación en la cual se cambia el flujo de oxígeno se inició con el flujo requerido para una relación $CO/CO_2 = 20$ de acuerdo al balance atómico que se hizo, y se varió hasta llegar a una relación $CO/CO_2 = 30$. Con los valores de flujos obtenidos por medio de la simulación se calcularán los tres avances de reacción para las tres reacciones obtenidas por estequiometría generalizada, para los cinco tipos de coque estudiados.

3.6. Balances por componente con reacciones químicas múltiples utilizando el avance de reacción

Cada vez que ocurre una reacción dentro de un sistema, por definición se concluye que cualquier compuesto químico, o se consume debido a la reacción o se produce por ella. Cuando se presentan reacciones múltiples simultáneas, entonces un determinado compuesto puede producirse por alguna de las reacciones pero consumirse por otras. Por lo tanto, las velocidades de producción o de consumo serán la resultante de un cierto número de tendencias de reacción en competencia. Entonces, para calcular la velocidad global de producción de cualquier sustancia, será necesario determinar las velocidades individuales de producción de dicha sustancia para cada una de las reacciones, es decir calcular el avance de reacción, y después sumarlas para obtener la velocidad neta de producción o consumo, por medio de la ecuación general de balance de masa (Reklaitis, 1991).

Como se mencionó anteriormente se siguieron dos estrategias de simulación diferentes para cada tipo de coque, una de ellas fue variando el flujo de agua de alimentación al reactor de gasificación manteniendo constante el flujo de oxígeno, y la otra variando el flujo de alimentación de oxígeno manteniendo ahora constante el flujo de alimentación de agua, respetando para ambos casos la relación CO/CO_2 en el intervalo desde 20 hasta 30; de esta manera se reporta el conjunto de resultados de avance de reacción, flujos, y composiciones de cada corriente, para cada simulación y para cada tipo de coque.

Los 3 avances de reacción se estimarán de los flujos obtenidos de hidrógeno generado, oxígeno alimentado, y ácido sulfhídrico generado en el sistema (Tabla 3.15); a esta primera estimación se le llamará "de flujos simulados". Después se comprobarán y compararán con los obtenidos por medio de los balances de masa en función del grado

de avance; a esta segunda estimación se le llamará “de flujos calculados” (Ecuación 3.6.1).

Ecuación de balance de masa general:

$$\text{Entradas} - \text{Salidas} \pm \text{Generación} = 0 \quad (3.6.1)$$

$$\sum N_{S,I} - \sum N_{S,J} \pm \sigma_{S,r} * \varepsilon_r = 0 \quad (3.6.2)$$

Aquí:

S = Sustancia ó compuesto químico

r = Número de reacción en la que se encuentra la sustancia *S*

I = Número de corriente de entrada

J = Número de corriente de salida

Tabla 3.15. Ecuaciones de balance de masa en función de avance de reacción.

Coque	Ecuaciones de Balance De Masa General
CK3	1. $N_{H_2,1} + N_{H_2,2} - N_{H_2,3} - N_{H_2,4} + \varepsilon_1 = 0$
	2. $N_{O_2,1} + N_{O_2,2} - N_{O_2,3} - N_{O_2,4} - \frac{279}{8} \varepsilon_2 = 0$
	3. $N_{coque,1} + N_{coque,2} - N_{coque,3} - N_{coque,4} - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = 0$
	4. $N_{H_2O,1} + N_{H_2O,2} - N_{H_2O,3} - N_{H_2O,4} - \varepsilon_1 + \frac{97}{4} \varepsilon_2 + \frac{97}{4} \varepsilon_3 = 0$
	5. $N_{CO,1} + N_{CO,2} - N_{CO,3} - N_{CO,4} - \varepsilon_1 + 18\varepsilon_2 + \frac{351}{4} \varepsilon_3 = 0$
	6. $N_{CO_2,1} + N_{CO_2,2} - N_{CO_2,3} - N_{CO_2,4} + \varepsilon_1 + 18 \varepsilon_2 - \frac{207}{4} \varepsilon_3 = 0$
	7. $N_{N_2,1} + N_{N_2,2} - N_{N_2,3} - N_{N_2,4} + \frac{3}{40} \varepsilon_2 + \frac{3}{40} \varepsilon_3 = 0$
	8. $N_{H_2S,1} + N_{H_2S,2} - N_{H_2S,3} - N_{H_2S,4} + \frac{3}{2} \varepsilon_2 + \frac{3}{2} \varepsilon_3 = 0$

En las ecuaciones de balance de masa (Tabla 3.15) se pueden sustituir los valores de flujo de cada sustancia, de acuerdo a su entrada o salida; y en la corriente en que el compuesto no se alimenta ni sale se sustituye su flujo igual a cero. De esta forma se pueden calcular los avances de reacción (Tabla 3.16), a comparar con los estimados en la primera estrategia.

Tabla 3.16. Ecuaciones de balance de masa en función de avance de reacción simplificadas.

Coque	Ecuaciones de Balance de Masa
CK3	1. $N_{H_2,3} = \varepsilon_1$
	2. $N_{O_2,2} = \frac{279}{8} \varepsilon_2$
	3. $N_{coque,4} = N_{coque,1} - \varepsilon_2 - \varepsilon_3$
	4. $N_{H_2O,1} = \varepsilon_1 - \frac{97}{4} \varepsilon_2 - \frac{97}{4} \varepsilon_3$
	5. $N_{CO,3} = -\varepsilon_1 + 18\varepsilon_2 + \frac{351}{4} \varepsilon_3$
	6. $N_{CO_2,3} = \varepsilon_1 + 18 \varepsilon_2 - \frac{207}{4} \varepsilon_3$
	7. $N_{N_2,3} = N_{N_2,2} + \frac{3}{40} \varepsilon_2 + \frac{3}{40} \varepsilon_3$
	8. $N_{H_2S,3} = \frac{3}{2} \varepsilon_2 + \frac{3}{2} \varepsilon_3$

Los flujos de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, que son las sustancias más importantes a analizar, se reportarán por medio de gráficas para los casos en que se varía el flujo de oxígeno alimentado manteniendo el flujo de vapor de agua constante y el caso en que se varía el flujo de agua manteniendo el flujo de oxígeno constante. Se respetan las especificaciones del análisis de grados de libertad para el balance de masa y se resuelve el sistema de ecuaciones; los resultados se presentan en el siguiente Capítulo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se analizan y discuten las simulaciones realizadas de la región de operación de un reactor de gasificación de coque de petróleo. Se utilizó como parámetro a la relación CO/CO_2 reportada para sistemas industriales (García-Peña, 2005; 2009). Las tendencias encontradas con respecto del volumen de la fase gas se utilizaron para estimar el volumen relativo del reactor de gasificación que se requiere para cada uno de los cinco tipos de coque estudiados; los resultados se presentan tomando como base al coque de menor contenido de carbono y de más bajo peso molecular, CK3.

4.1. Esquemas cinéticos

En los esquemas de reacciones linealmente independientes, para los cinco coques estudiados, se encontró como factor común a la reacción conocida como “Water-Shift” (Ecuación 4.1).



La reacción de combustión parcial difiere para cada tipo de coque, ya que depende del peso molecular de cada fórmula empírica encontrada, y en función de ello es que se determinan los coeficientes estequiométricos para cada uno de los coques estudiados. Similarmente, la reacción de *Boudouard* exhibe coeficientes estequiométricos que dependen del peso molecular de cada coque, según su fórmula empírica. A continuación se comparan los resultados obtenidos durante la simulación de la gasificación de cada uno de los cinco coques estudiados, basándose en los coques CK1A y B comparando con los otros coques, CK2A, CK2B y CK3.

Los resultados se presentan enfocados desde dos puntos de vista:

Rendimiento calculado a productos.- Evaluado a partir del balance de masa, en función de los avances de reacción estimados.

Rendimiento simulado.- Evaluado a partir del balance de masa Entrada-Salida (Reklaitis, 1991).

4.1.1. Resultados para el coque CK1A

A continuación se presentan el esquema cinético utilizado en la simulación de la gasificación del coque CK1A (Tabla 4.1), cuya fórmula empírica es $C_{274.5} H_{141.34} O_{11.45} N_{2.2} S_{7.37} A$. Primero se evalúan los avances de reacción al simular la variación del flujo de agua alimentado manteniendo el flujo de oxígeno constante (Tabla 4.2), y después se evalúan los avances de reacción cuando se mantiene constante el flujo de agua alimentado variando el flujo de oxígeno (Tabla 4.3).

Tabla 4.1. Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK1A.

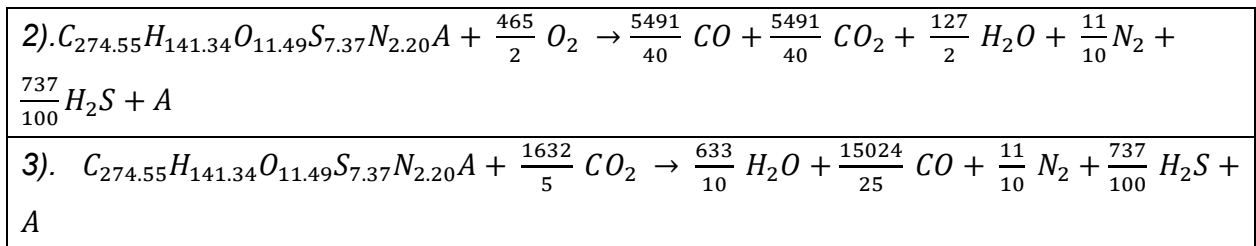


Tabla 4.2. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua en función de la relación CO/CO₂.

CO/CO_2	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
20	2684.17	1.63	8.50
22	2672.64	1.63	8.50
24	2662.96	1.63	8.50
26	2654.70	1.63	8.50
28	2647.59	1.63	8.50
30	2641.40	1.63	8.50

Tabla 4.3. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno en función de la relación CO/CO₂.

CO/CO_2	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
20	2684.17	1.63	8.50
22	2684.17	1.61	8.53
24	2684.17	1.59	8.55
26	2684.17	1.57	8.56
28	2684.17	1.55	8.58
30	2684.17	1.54	8.59

Se puede observar que al variar el flujo de alimentación del agua (Tabla 4.2), manteniendo constantes los flujos de alimentación de oxígeno y coque, cambia solamente el avance de reacción ϵ_1 , que corresponde a la reacción Water-Shift, manteniéndose los otros dos avances de reacción constantes, que corresponden a la reacción de oxidación parcial de coque con oxígeno, y a la reacción de *Boudouard*. Ahora si se cambia el flujo de alimentación de oxígeno, y se mantienen constantes los

flujos de alimentación de agua y coque (Tabla 4.3), los avances de reacción de oxidación parcial, ε_2 , y de la reacción de *Boudouard*, ε_3 , cambian.

En la Figura 4.1 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados, desde los puntos de vista calculado y simulado, para el caso de variación del flujo de agua alimentado manteniendo constantes los flujos de oxígeno y coque alimentados.

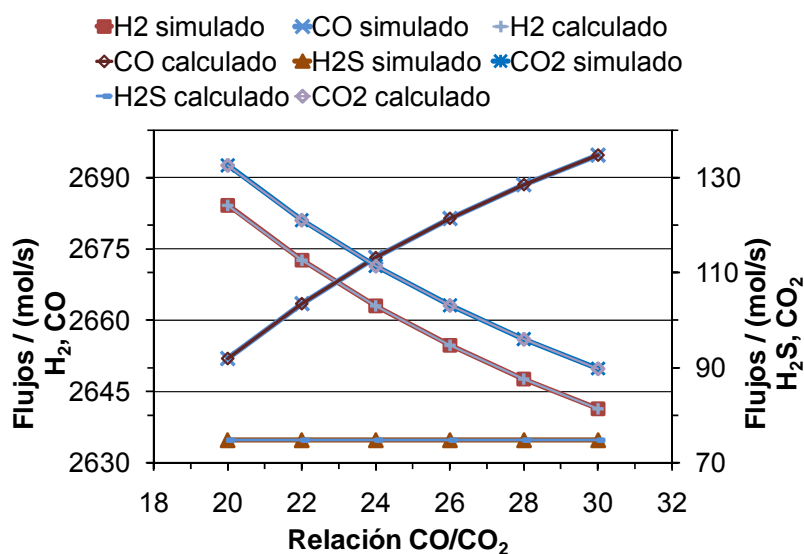


Figura 4.1. Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK1A.

Al variar el flujo de agua, manteniendo constantes los flujos de coque y oxígeno alimentados (Figura 4.1), se nota que los flujos de ácido sulfhídrico, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono simulados y calculados, en el intervalo de la relación de monóxido y dióxido de carbono de 20 a 30, no exhiben desviación, lo que confirma los valores estimados de los avances de reacción. La producción de ácido sulfhídrico se mantiene constante, ya que su precursor es el azufre contenido en el coque; al ser el flujo de coque constante y considerar la misma conversión de éste a todas las relaciones CO/CO₂, el azufre disponible para formar H₂S es una cantidad constante. Al aumentar la relación CO/CO₂ de 20 a 30 (50%), el flujo de CO aumenta a 1.016 veces su valor inicial (incremento menor al 2%), ya que el flujo de CO₂ disminuye simultáneamente (aproximadamente 67.74%); esto es consecuencia de que la reacción

de *Boudouard* consume CO_2 , generado en la reacción de water-shift, el cual al disminuir el avance de esta última reacción provoca que haya menos CO_2 disponible, lo que se manifiesta como mayor consumo aparente. El flujo de hidrógeno decrece a medida que aumenta la relación de monóxido y dióxido de carbono, ya que solamente se produce en la reacción de water-shift; el avance de esta reacción decrece al disminuir el flujo de agua de alimentación, y como la relación estequiométrica entre el agua y el hidrógeno es uno a uno, disminuye el flujo molar generado de hidrógeno.

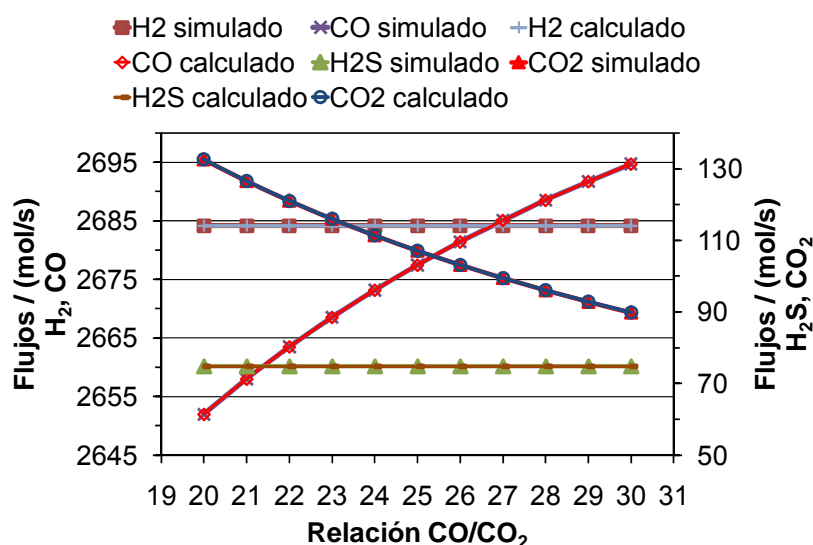


Figura 4.2. Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK1A.

Al variar el flujo de oxígeno, manteniendo constantes los flujos de coque y agua alimentados (Figura 4.2), se nota que los flujos de ácido sulfhídrico, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono simulados y calculados, en el intervalo de la relación de monóxido y dióxido de carbono de 20 a 30, no exhiben desviación, lo que confirma los valores estimados de los avances de reacción. Análogamente al caso anterior, la producción de ácido sulfhídrico se mantiene constante, ya que su precursor es el azufre contenido en el coque; al ser el flujo de coque constante y considerar la misma conversión de éste a todas las relaciones CO/CO_2 , el azufre disponible para formar H_2S es una cantidad constante. Al cambiar el suministro de oxígeno y al mantener constantes los flujos de coque y agua, se afectan las reacciones de oxidación parcial del coque y de *Boudouard*, sin embargo el avance de la reacción de Water-Shift

se mantiene constante, por lo que la producción de hidrógeno se mantiene constante, también. Al aumentar la relación CO/CO_2 de 20 a 30 (50%), el flujo de CO aumenta a 1.016 veces su valor inicial (incremento menor al 2%), ya que el flujo de CO_2 disminuye simultáneamente (aproximadamente 67.74%); esto es consecuencia de que existe más CO disponible en el sistema, generado tanto en la reacción de *Boudouard* como en la de oxidación parcial de coque, y que no está cambiando su consumo en la reacción de water-shift, ya que el avance de esta última reacción se mantiene constante para un flujo de agua alimentado constante.

4.1.2. Resultados para el coque CK1B

A continuación se presentan el esquema cinético utilizado en la simulación de la gasificación del coque CK1B (Tabla 4.4), cuya fórmula empírica es $C_{268.16}H_{137.80}O_{10.64}N_{1.96}S_{7.0}A$. Inicialmente se evalúan los avances de reacción al simular la variación del flujo de agua alimentado manteniendo el flujo de oxígeno constante (Tabla 4.5), y después se evalúan los avances de reacción cuando se mantiene constante el flujo de agua alimentado variando el flujo de oxígeno (Tabla 4.6).

Tabla 4.4. Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK1B.

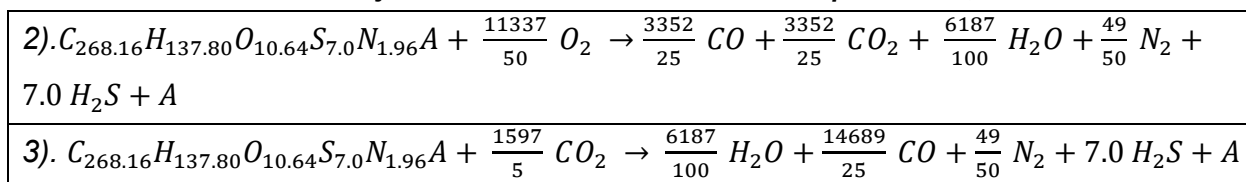


Tabla 4.5. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua y la relación CO/CO_2 .

CO/CO_2	ε_1	ε_2	ε_3
20	2701.47	1.68	8.74
22	2689.89	1.68	8.74
24	2680.16	1.68	8.74
26	2671.87	1.68	8.74
28	2664.72	1.68	8.74
30	2658.50	1.68	8.74

Tabla 4.6. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno y la relación CO/CO_2 .

CO/CO_2	ε_1	ε_2	ε_3
20	2701.47	1.68	8.74
22	2701.47	1.65	8.77
24	2701.47	1.63	8.79
26	2701.47	1.61	8.81
28	2701.47	1.60	8.82
30	2701.47	1.58	8.84

Se puede observar que al variar el flujo de alimentación del agua (Tabla 4.5), manteniendo constantes los flujos de alimentación de oxígeno y coque, cambia solamente el avance de reacción ε_1 , que corresponde a la reacción Water-Shift, manteniéndose los otros dos avances de reacción constantes, que corresponden a la reacción de oxidación parcial de coque con oxígeno, y a la reacción de *Boudouard*. Ahora si se cambia el flujo de alimentación de oxígeno, y se mantienen constantes los flujos de alimentación de agua y coque (Tabla 4.6), los avances de reacción de oxidación parcial, ε_2 , y de la reacción de *Boudouard*, ε_3 , cambian.

En la Figura 4.3 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculados y .simulado, para el caso de variación del flujo de agua alimentado manteniendo constantes los flujos de oxígeno y coque alimentados.

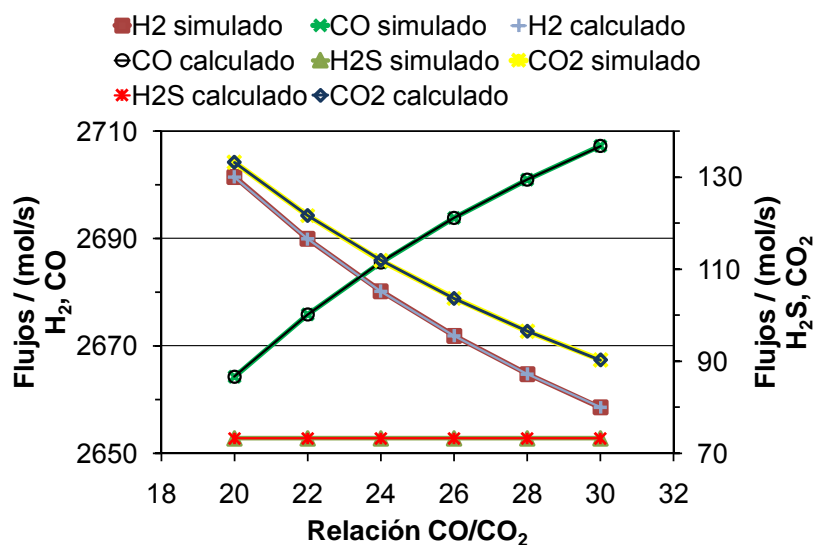


Figura 4.3. Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK1B.

Al variar el flujo de agua, manteniendo constantes los flujos de coque y oxígeno alimentados (Figura 4.3), se nota que los flujos de ácido sulfhídrico, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono simulados y calculados, en el intervalo de la relación de monóxido y dióxido de carbono de 20 a 30, no exhiben desviación, lo que confirma los valores estimados de los avances de reacción. La producción de ácido

sulfhídrico se mantiene constante, ya que su precursor es el azufre contenido en el coque; al ser el flujo de coque constante y considerar la misma conversión de éste a todas las relaciones CO/CO₂, el azufre disponible para formar H₂S es una cantidad constante. Al aumentar la relación CO/CO₂ de 20 a 30 (50%), el flujo de CO aumenta a 1.016 veces su valor inicial (incremento menor al 2%), ya que el flujo de CO₂ disminuye simultáneamente (aproximadamente 67.74%); esto es consecuencia de que la reacción de *Boudouard* consume CO₂, generado en la reacción de water-shift, el cual al disminuir el avance de esta última reacción provoca que haya menos CO₂ disponible, lo que se manifiesta como mayor consumo aparente. El flujo de hidrógeno decrece a medida que aumenta la relación de monóxido y dióxido de carbono, ya que solamente se produce en la reacción de Water-Shift; el avance de esta reacción decrece al disminuir el flujo de agua de alimentación, y como la relación estequiométrica entre el agua y el hidrógeno es uno a uno, disminuye el flujo molar generado de hidrógeno.

En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculados y simulado, para el caso de variación del flujo de oxígeno alimentado manteniendo constantes los flujos de agua y coque alimentados.

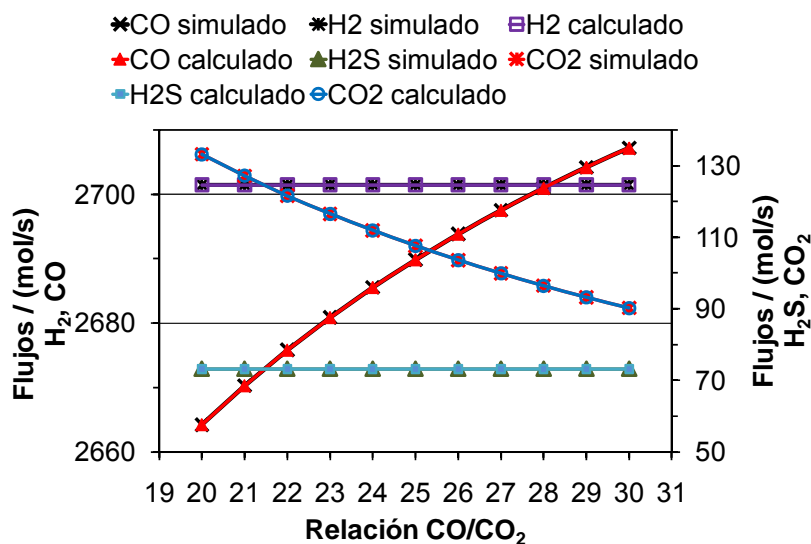


Figura 4.4. Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK1B.

Al variar el flujo de oxígeno, manteniendo constantes los flujos de coque y agua alimentados (Figura 4.4), se nota que los flujos de ácido sulfhídrico, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono simulados y calculados, en el intervalo de la relación de monóxido y dióxido de carbono de 20 a 30, no exhiben desviación, lo que confirma los valores estimados de los avances de reacción. Análogamente al caso anterior, la producción de ácido sulfhídrico se mantiene constante, ya que su precursor es el azufre contenido en el coque; al ser el flujo de coque constante y considerar la misma conversión de éste a todas las relaciones CO/CO₂, el azufre disponible para formar H₂S es una cantidad constante. Al cambiar el suministro de oxígeno y al mantener constantes los flujos de coque y agua, se afectan las reacciones de oxidación parcial del coque y de *Boudouard*, sin embargo el avance de la reacción de Water-Shift se mantiene constante, por lo que la producción de hidrógeno se mantiene constante, también. Al aumentar la relación CO/CO₂ de 20 a 30 (50%), el flujo de CO aumenta a 1.016 veces su valor inicial (incremento menor al 2%), ya que el flujo de CO₂ disminuye simultáneamente (aproximadamente 67.74%); esto es consecuencia de que existe más CO disponible en el sistema, generado tanto en la reacción de *Boudard* como en la de oxidación parcial de coque, y que no está cambiando su consumo en la reacción de water-shif, ya que el avance de esta última reacción se mantiene constante para un flujo de agua alimentado constante.

4.1.3. Resultados para el coque CK2A

A continuación se presentan el esquema cinético utilizado en la simulación de la gasificación del coque CK2A (Tabla 4.7), cuya fórmula empírica es C₂₄₈H_{131.4}O_{11.1}N_{1.9}S_{6.7}A. Inicialmente se evalúan los avances de reacción al simular la variación del flujo de agua alimentado manteniendo el flujo de oxígeno constante (Tabla 4.8), y después se evalúan los avances de reacción cuando se mantiene constante el flujo de agua alimentado variando el flujo de oxígeno (Tabla 4.9).

Tabla 4.7. Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK2A.

2). $C_{248}H_{131.4}O_{11.1}S_{6.7}N_{1.9}A + 210 O_2 \rightarrow 124 CO + 124 CO_2 + 59 H_2O + \frac{19}{20} N_2 + \frac{87}{13} H_2S + A$
3). $C_{248}H_{131.4}O_{11.1}S_{6.7}N_{1.9}A + \frac{2959}{10} CO_2 \rightarrow 59 H_2O + \frac{5439}{10} CO + \frac{19}{20} N_2 + \frac{67}{10} H_2S + A$

Tabla 4.8. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua y la relación CO/CO₂.

CO/CO ₂	ε_1	ε_2	ε_3
20	2684.87	1.79	9.38
22	2673.39	1.79	9.38
24	2663.76	1.79	9.38
26	2655.55	1.79	9.38
28	2648.47	1.79	9.38
30	2642.30	1.79	9.38

Tabla 4.9. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno y la relación CO/CO₂.

CO/CO ₂	ε_1	ε_2	ε_3
20	2684.87	1.79	9.38
22	2684.87	1.76	9.40
24	2684.87	1.74	9.43
26	2684.87	1.72	9.45
28	2684.87	1.70	9.46
30	2684.87	1.69	9.48

De la tabla número 4.8 se deduce que al variar el flujo de alimentación de agua cambia el avance de reacción que corresponde a la reacción de Water Shift, manteniéndose constante los otros dos avances, la reacción de combustión parcial y la reacción de *Boudouard*. Y complementariamente, al variar el flujo de alimentación de oxígeno los avances de la reacción de combustión y la reacción de *Boudouard* cambian, manteniéndose constante el avance de la reacción de Water-Shift.

En la Figura 4.5 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculados y simulado, para el caso de variación del flujo de agua alimentado manteniendo constantes los flujos de oxígeno y coque alimentados.

Lo que se observa en la grafica número 4.5 es una desviación muy pequeña entre los flujos de monóxido y dióxido de carbono entre los flujos simulados y los calculados, se afecto a los flujos calculados, ya que al realizar los cálculos en la estequiometria generalizada no fueron exactos en la composición del coque, por lo cual se ve afectado en el cálculo del balance de masa, y esto repercutió en el cálculo de los avances de reacción, se ve la afectación igual en la grafica para cada punto al aumentar la relación de monóxido y dióxido de carbono, los cálculos son sensibles al valor tomado de la composición.

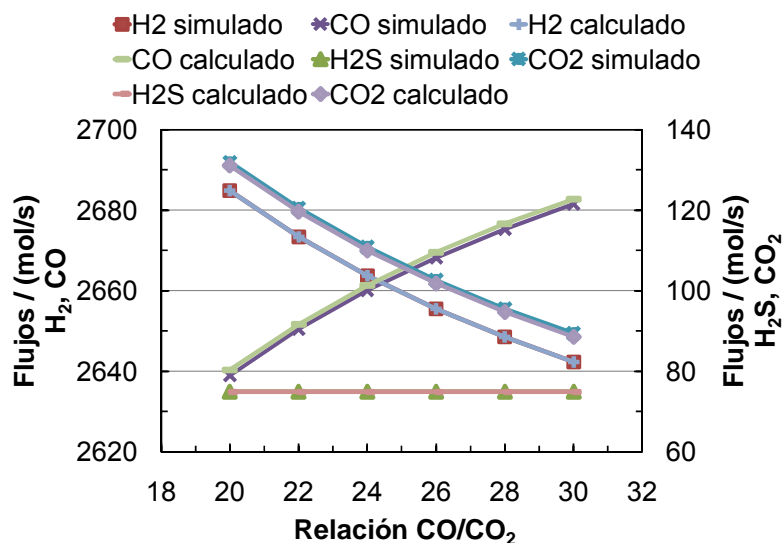


Figura 4.5. Variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK2A.

En la Figura 4.6 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculados y .simulado, para el caso de variación del flujo de oxígeno alimentado manteniendo constantes los flujos de agua y coque alimentados.

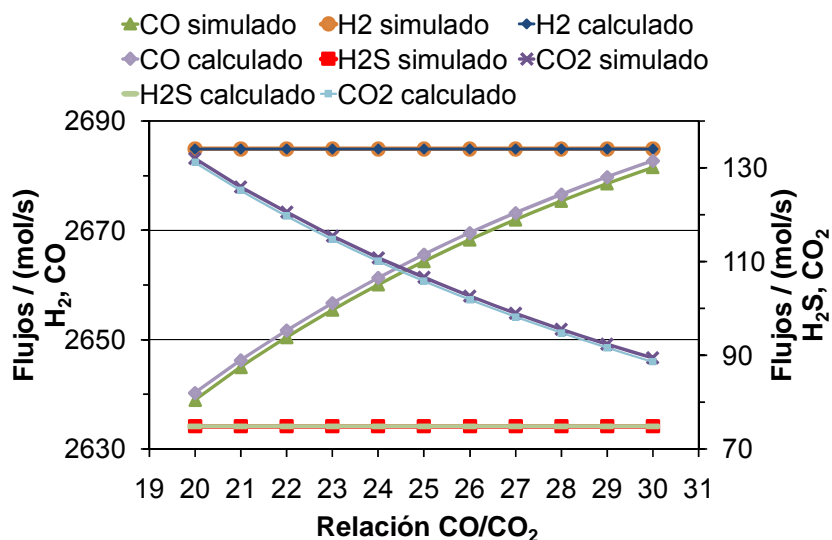


Figura 4.6. Variación del flujo de alimentación de oxígeno, para el coque CK2A.

Se observa igual una desviación entre los valores de los flujos simulados con respecto de los calculados para el monóxido y el dióxido de carbono comparados con la anterior grafica 4.5, ya que las reacciones emitidas por la técnica de estequiometria generalizada pertenecen a la misma matriz atómica, por consiguiente se ve el mismo efecto.

4.1.4. Resultados para el coque CK2B

A continuación se presentan el esquema cinético utilizado en la simulación de la gasificación del coque CK2B (Tabla 4.10), cuya fórmula empírica es $C_{168.5}H_{101.4}O_{10.1}N_{1.3}S_{4.7}A$. Inicialmente se evalúan los avances de reacción al simular la variación del flujo de agua alimentado manteniendo el flujo de oxígeno constante (Tabla 4.11), y después se evalúan los avances de reacción cuando se mantiene constante el flujo de agua alimentado variando el flujo de oxígeno (Tabla 4.12).

Tabla 4.10. Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK2B.

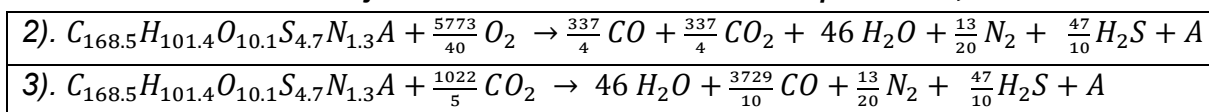


Tabla 4.11. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua y la relación CO/CO₂.

CO/CO ₂	ε_1	ε_2	ε_3
20	2679.67	2.52	13.49
22	2668.49	2.52	13.49
24	2659.10	2.52	13.49
26	2651.10	2.52	13.49
28	2644.20	2.52	13.49
30	2638.19	2.52	13.49

Tabla 4.12. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno y la relación CO/CO₂.

CO/CO ₂	ε_1	ε_2	ε_3
20	2,679.67	2.50	13.51
22	2,679.67	2.47	13.55
24	2,679.67	2.43	13.58
26	2,679.67	2.41	13.61
28	2,679.67	2.38	13.63
30	2,679.67	2.36	13.65

En la Figura 4.7 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculados y simulado, para el caso de variación del flujo de agua alimentado manteniendo constantes los flujos de oxígeno y coque alimentados.

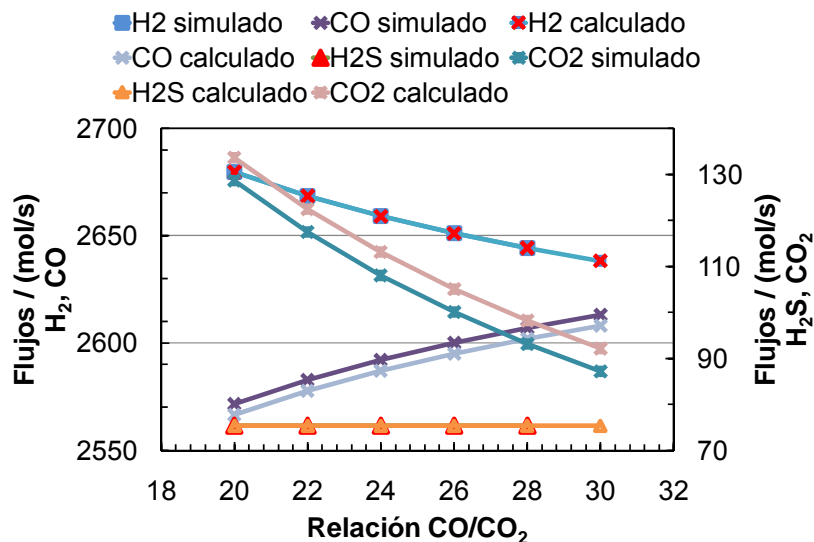


Figura 4.7, variación del flujo de alimentación de agua, para el coque CK2B.

Se observa una diferencia entre los flujos simulados y los calculados de una manera más marcada comparada con las anteriores graficas, ya que para estos se utilizo una composición empírica del coque con menor exactitud, lo cual pues se ve afectado en los valores de los flujos calculados de monóxido y dióxido de carbono. Se nota que los cálculos son sensibles a la precisión de la composición del coque.

En la Figura 4.8 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculados y .simulado, para el caso de variación del flujo de oxígeno alimentado manteniendo constantes los flujos de agua y coque alimentados.

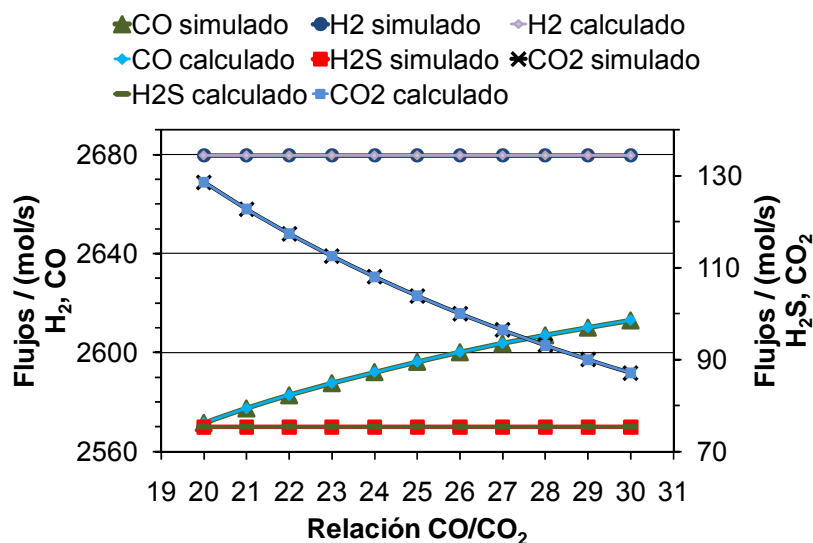
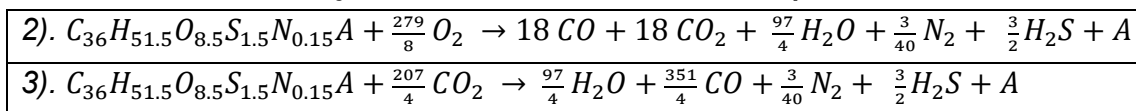


Figura 4.8. Variación del flujo de alimentación de oxígeno para el coque CK2B.

4.1.5. Resultados para el coque CK3

A continuación se presentan el esquema cinético utilizado en la simulación de la gasificación del coque CK3 (Tabla 4.13), cuya fórmula empírica es $C_{36}H_{51.5}O_{8.5}N_{0.15}S_{1.5}A$. Inicialmente se evalúan los avances de reacción al simular la variación del flujo de agua alimentado manteniendo el flujo de oxígeno constante (Tabla 4.14), y después se evalúan los avances de reacción cuando se mantiene constante el flujo de agua alimentado variando el flujo de oxígeno (Tabla 4.15).

Tabla 4.13. Conjunto de reacciones linealmente independientes, CK3.



En general para los avances de reacción, se puede concluir que a medida que el peso molecular del coque disminuye, los valores del avance de reacción ϵ_1 va tomando valores menores, caso contrario sucede con los avances restantes ϵ_2 y ϵ_3 ambos adoptan valores mayores a medida que el peso molecular del coque disminuye.

Tabla 4.14. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de agua y la relación CO/CO₂.

CO/CO ₂	ε ₁	ε ₂	ε ₃
20	2614.13	6.75	50.95
22	2605.53	6.75	50.95
24	2598.30	6.75	50.95
26	2592.15	6.75	50.95
28	2586.84	6.75	50.95
30	2582.22	6.75	50.95

Tabla 4.15. Avance de reacción (mol/s), al variar el flujo de alimentación de oxígeno y la relación CO/CO₂.

CO/CO ₂	ε ₁	ε ₂	ε ₃
20	2614.13	6.75	50.95
22	2614.13	6.63	51.07
24	2614.13	6.53	51.18
26	2614.13	6.44	51.26
28	2614.13	6.36	51.34
30	2614.13	6.30	51.41

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles de los cuatro productos más importantes, evaluados desde los puntos de vista calculado y .simulado, para el caso de variación del flujo de agua alimentado manteniendo constantes los flujos de oxígeno y coque alimentados.

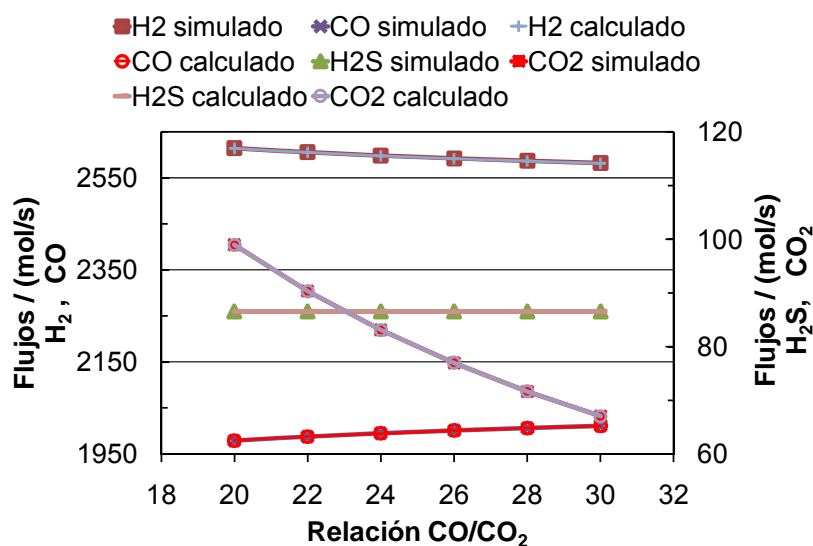


Figura 4.9. Variación del flujo de alimentación de agua, CK3.

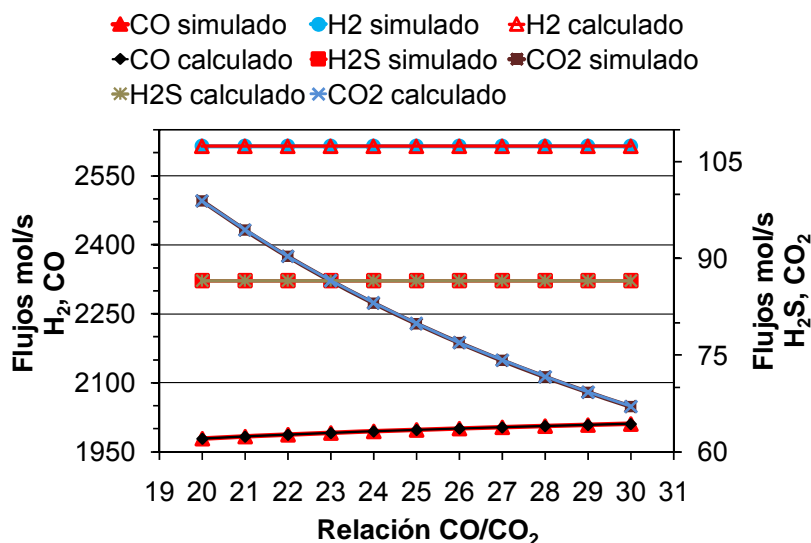


Figura 4.10. Variación del flujo de alimentación de oxígeno, CK3.

4.2. Dependencia de la región de operación con respecto a la composición de cada coque

En los resultados de la Sección 4.1 se notó que debido a su diferente fórmula empírica, se predicen valores diferentes de flujos de alimentación y producción para cada coque. En particular para el coque CK3, se nota aumento proporcional de la producción de hidrógeno con respecto a la producción de CO y CO₂. Esto indica que parámetros como cantidad de agua y cantidad de oxígeno que se requieren alimentar para cada coque, deben tener relación con la composición de este coque. En esta sección se correlacionan algunos de estos resultados.

4.2.1. Dependencia del flujo de agua con la composición de coque

En la primera simulación, para cada tipo de coque, que corresponde a cambiar el suministro de agua, se observó diferencia entre los flujos de productos del reactor de gasificación. Se observó también que el flujo de agua suministrado no es directamente proporcional al peso molecular del coque, sino que la relación atómica de sus componentes ejerce influencia sobre el consumo de agua. En la Figura 4.11 se muestra la relación del flujo de agua requerido respecto de la fracción peso de carbón para cada uno de los coques estudiados. La tendencia del flujo de agua y la fracción peso de carbón son cualitativamente similares.

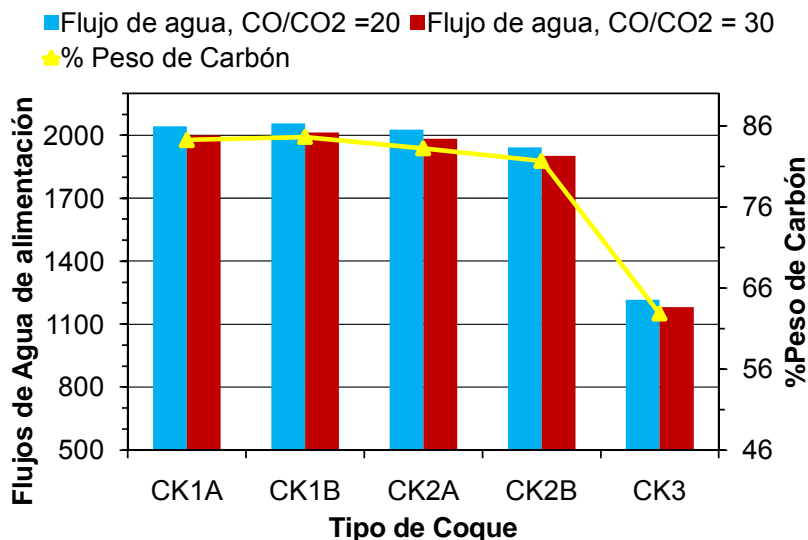


Figura 4.11. Variación del flujo de agua para las relaciones de $CO/CO_2 = 20$ y $CO/CO_2 = 30$, y porcentaje en peso de carbón en cada coque.

4.2.2. Dependencia del flujo de oxígeno con la composición de coque

En la segunda simulación, para cada tipo de coque, que corresponde a cambiar el suministro de oxígeno, también se notó diferencia entre los flujos de productos del reactor de gasificación. En este segundo caso, el flujo de oxígeno suministrado no es directamente proporcional al peso molecular del coque, sino que también es función del porcentaje en peso de carbón en cada coque, así como lo muestra la figura 4.12. En este caso, el ajuste es muy bueno como en el caso de la predicción del flujo de agua requerido, se observa que esta fracción peso de carbón sigue la tendencia del flujo de oxígeno, y aparentemente la cantidad de oxígeno depende de dicho porcentaje.

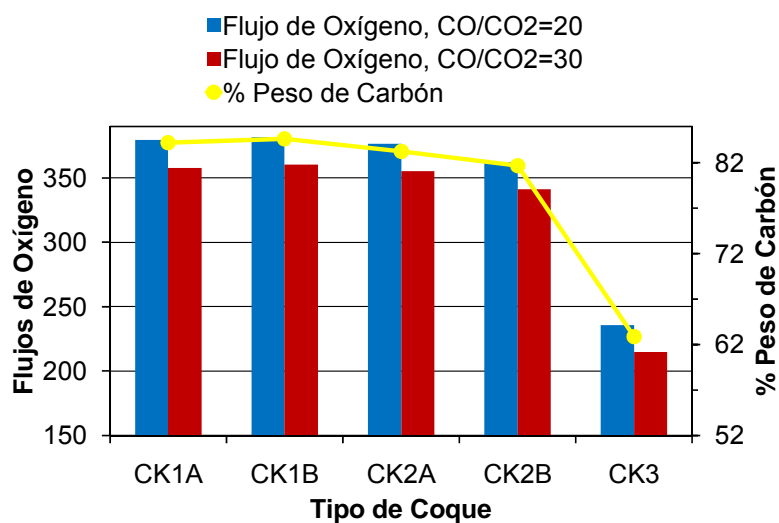


Figura 4.12. Variación del flujo de oxígeno para los diferentes tipos de coque, para las relaciones de CO/CO₂ =20 y CO/CO₂ =30, y porcentaje en peso de carbón en cada coque.

4.2.3. Avances de reacción al modificar el flujo de agua de alimentación

Se analizó la primera simulación en la cual se cambió el flujo de agua de alimentación al reactor de gasificación.

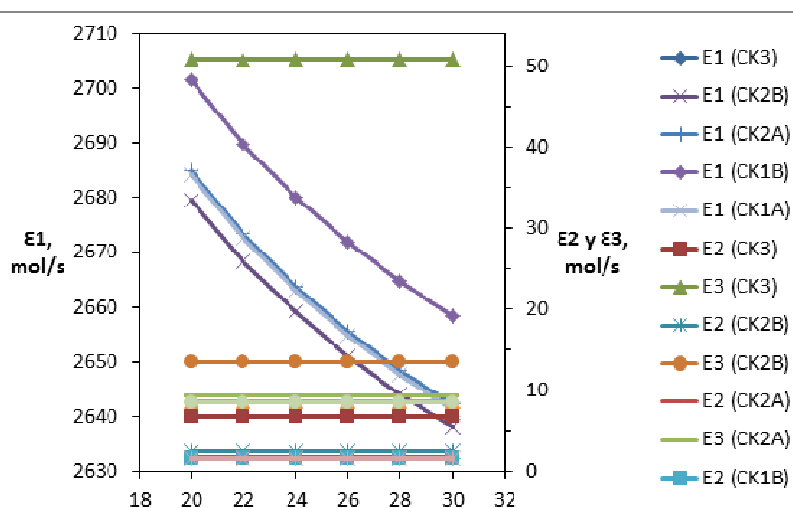


Figura 4.13. Evolución de los avances de reacción (mol/s) al cambiar el suministro de agua.

Se observó en esta grafica que al cambiar el flujo de agua de un flujo mayor a un flujo menor, es decir de una forma decreciente se afecta solamente el grado de avance ε_1 para la primer reacción llamada water-shift, lo cual indica que la producción de hidrógeno decrecerá, lo mismo sucederá con el dióxido producido en dicha reacción al igual el valor del grado de avance ε_1 calculado tiene una tendencia decreciente en función de la relación de monóxido y dióxido, manteniéndose los dos grados de avance restantes ε_2 y ε_3 constantes ya que al modificar el flujo de agua no se ven afectadas las reacciones de oxidación.

Cabe mencionar que a medida que el porcentaje de carbón contenido en cada tipo de coque es menor, el valor del grado de avance ε_1 también adopta un valor menor, e inicia a decrecer cuando se va modificando el flujo de agua respetando el intervalo de la relación de monóxido a dióxido de carbono, por lo contrario los valores del grado de avance ε_2 y ε_3 aumenta su valor y se mantienen constantes, así como lo muestra la siguiente tabla de comparación en la cual mostramos el coque de menor porcentaje en peso de carbón(%Wc =62.85) CK3 y el coque con mayor porcentaje en carbón (%Wc = 84.63) CK1B.

Tabla 4.16. Comparación de avances de reacción (mol/s), al variar el suministro de agua.

Relación CO/CO_2	CK3			CK1B		
	ε_1	ε_2	ε_3	ε_1	ε_2	ε_3
20	2614.13	6.75	50.95	2701.47	1.68	8.74
22	2605.53	6.75	50.95	2689.89	1.68	8.74
24	2598.30	6.75	50.95	2680.16	1.68	8.74
26	2592.15	6.75	50.95	2671.87	1.68	8.74
28	2586.84	6.75	50.95	2664.72	1.68	8.74
30	2582.22	6.75	50.95	2658.50	1.68	8.74

Para poder percibir de una manera más adecuada el gradiente con el que se modifica el avance de reacción ε_1 para los cinco coques estudiados se hizo la siguiente gráfica (Figura 4.14), en la cual se tomó como referencia el valor de ε_1 a un relación de $CO/CO_2=20$ y se fue restando al mismo avance el valor de ε_1 a las diferentes relaciones para cada coque.

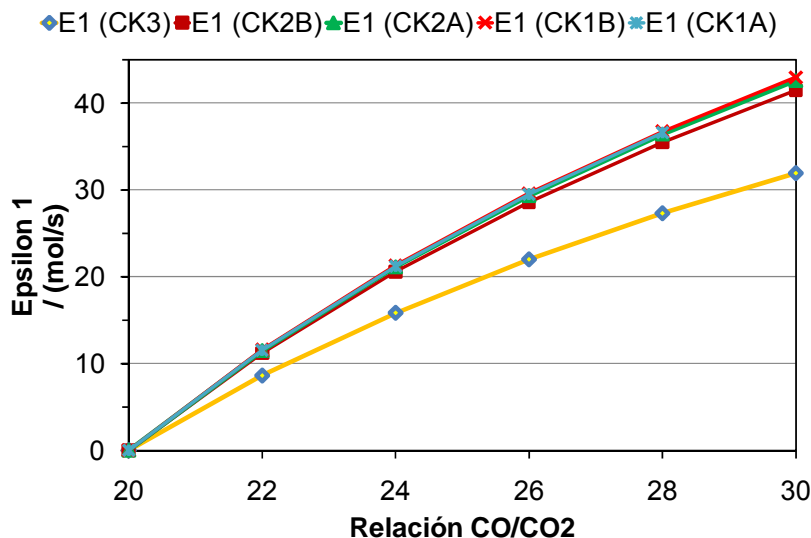


Figura 4.14. Incremento gradual del avance de reacción ϵ_1 (mol/s), al cambiar el flujo de agua

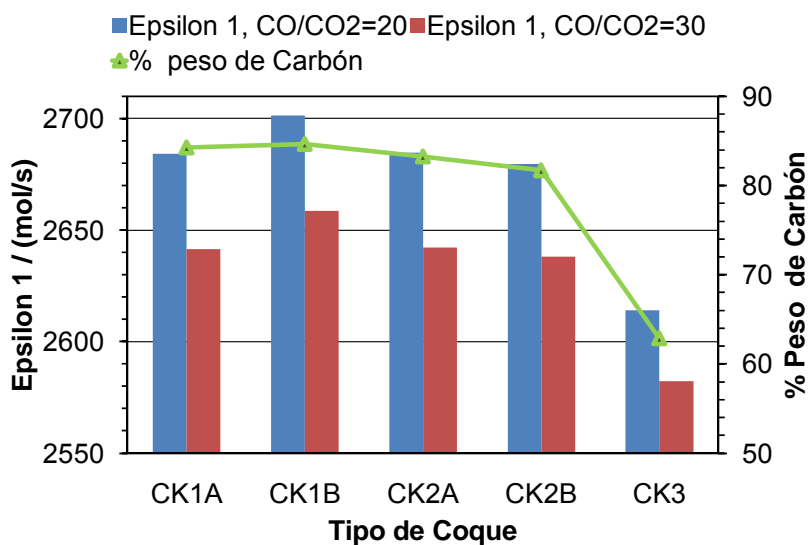


Figura 4.15. Dependencia del avance de reacción ϵ_1 (mol/s), en función del contenido de carbón para cada tipo de coque.

La tendencia del avance de reacción ϵ_1 (mol/s), en función del porcentaje de carbón contenido para cada tipo de coque se observa en la Figura 4.15, por lo cual al tener un elevado porcentaje de carbón el flujo de agua alimentado es mayor, por ejemplo para el

coque CK1B con un contenido de carbón de 84.63% peso, que es el de mayor contenido por ende tiene un avance de reacción elevado $\varepsilon_1 = 2701.5 \text{ mol/s}$, es el valor más grande comparado con el resto de los tipos de coque; el contenido es un indicador a priori del avance que va a exhibir la reacción de water-shift.

4.2.4. Avances de reacción al modificar el flujo de oxígeno de alimentación

Ahora para la segunda simulación cuando se modificó el suministro de oxígeno al reactor de gasificación.

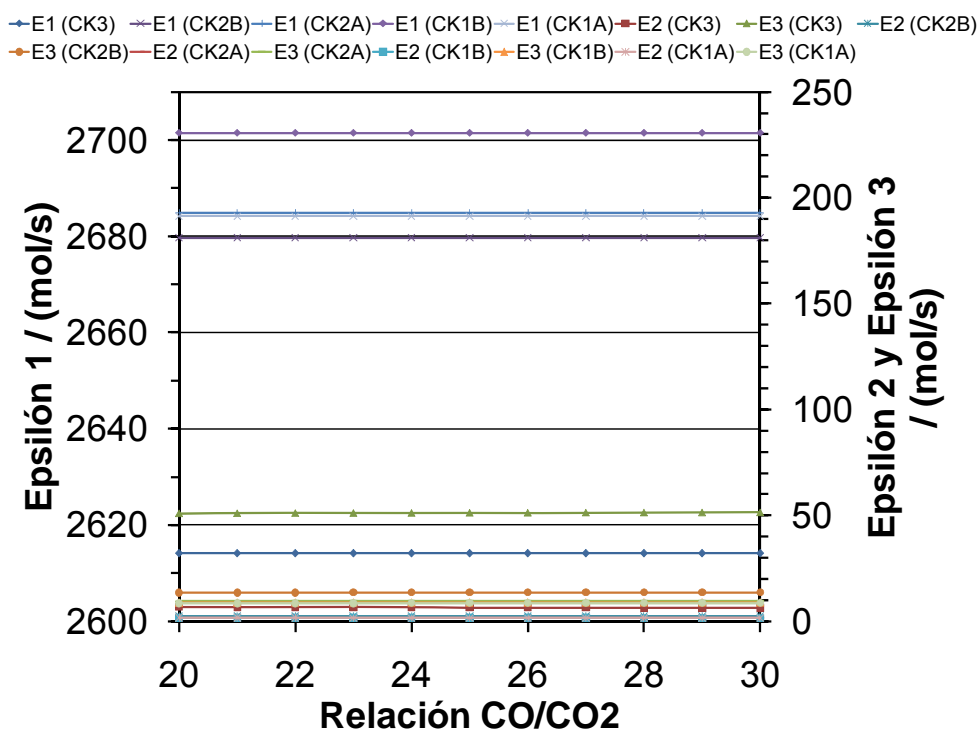


Figura 4.16. Evolución de los avances de reacción (mol/s) al cambiar el suministro de oxígeno.

En esta segunda simulación al cambiar el suministro de oxígeno de una manera decreciente al respetar la relación de monóxido y dióxido de carbono, se mantiene constante el grado de avance ε_1 para la reacción de water-shift, tomando como valor inicial el mismo flujo de agua, como cuando se modifica el suministro de la misma y permanece constante el oxígeno, a los diferentes valores de la relación de monóxido y dióxido de carbono, ahora al modificar el flujo de alimentación de oxígeno se afectan los

avances para la reacción de combustión parcial y la reacción de *Boudouard*, es decir ε_2 y ε_3 , el cambio en el valor es poco perceptible, por ende se observan las tendencias casi constantes para dichos avances en la anterior Figura 4.16.

Tabla 4.17. Comparación de avances de reacción (mol/s), al variar el suministro de oxígeno.

Relación CO/CO_2	CK3			CK1B		
	ε_1	ε_2	ε_3	ε_1	ε_2	ε_3
20	2614.13	6.75	50.95	2,701.47	1.68	8.74
21	2614.13	6.69	51.01	2,701.47	1.67	8.76
22	2614.13	6.63	51.07	2,701.47	1.65	8.77
23	2614.13	6.58	51.13	2,701.47	1.64	8.78
24	2614.13	6.53	51.18	2,701.47	1.63	8.79
25	2614.13	6.48	51.22	2,701.47	1.62	8.80
26	2614.13	6.44	51.26	2,701.47	1.61	8.81
27	2614.13	6.40	51.30	2,701.47	1.61	8.82
28	2614.13	6.36	51.34	2,701.47	1.60	8.82
29	2614.13	6.33	51.37	2,701.47	1.59	8.83
30	2614.13	6.30	51.41	2,701.47	1.58	8.84

En la Tabla (4.17) se compara el coque CK1B, el cual contiene 84.63% peso de carbón y corresponde al coque con el mayor porcentaje de carbón, y el coque CK3 el cual es el de menor contenido de carbón, 62.85% peso, se observan las diferencias entre sus respectivos avances de reacción; a medida que el porcentaje de carbón contenido en cada tipo de coque disminuye, el avance ε_2 adopta valores más grandes y lo mismo sucede con el avance ε_3 , caso contrario sucede con el avance de reacción ε_1 el cual disminuye. En la Figura 4.17 se observan los cambios en el valor de los avances ε_2 y ε_3 en función de la relación CO/CO_2 , y en la Figura 4.18 se observan los cambios en el valor de los avances ε_2 y ε_3 para los cinco tipos de coque estudiados.

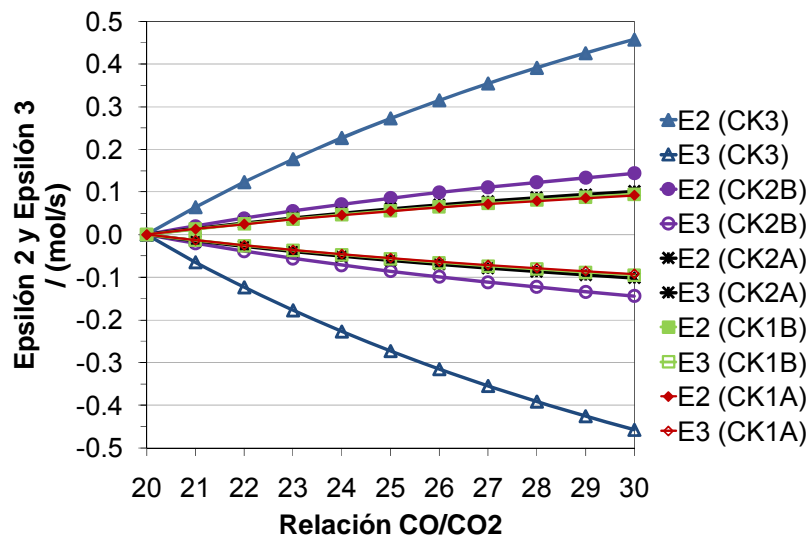


Figura 4.17. Incrementos graduales de los avances de reacción ϵ_2 y ϵ_3 (mol/s) al variar el flujo de oxígeno.

Los avances de reacción ϵ_2 y ϵ_3 no siguen alguna tendencia relacionada a la composición del coque, como C/O , C/H , H/O ni con respecto del contenido de carbón para cada tipo de coque (Figura 4.18).

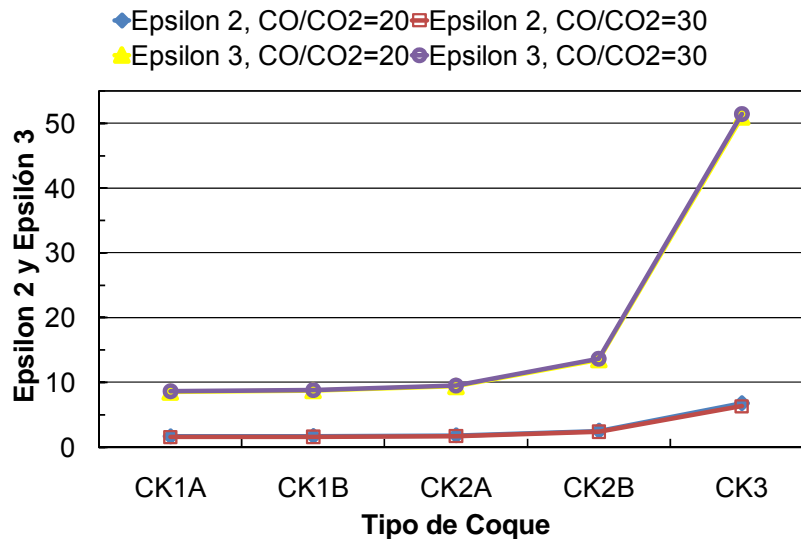


Figura 4.18. Avances de reacción ϵ_2 y ϵ_3 (mol/s) al variar el flujo de oxígeno.

4.3. Cálculo del volumen relativo del reactor de gasificación

Los valores de los flujos molares de las diferentes sustancias generadas en la fase gas durante el proceso de gasificación de coque determinan el volumen del reactor requerido; para diferentes tipos de coque se generan diferentes flujos molares de las sustancias gaseosas, entonces el tamaño requerido del reactor de gasificación para cada uno de los coques estudiados deberá ser diferente. Una vez simulada la gasificación de cada uno de los coques estudiados, se procederá a estimar el volumen relativo de reactor requerido para llevar a cabo la gasificación de cada uno de los coques estudiados.

El volumen molar de la fase gas para cada tipo de coque se obtuvo al sumar los flujos molares de dióxido de carbono, monóxido de carbono, ácido sulfhídrico, nitrógeno e hidrógeno, principales productos de dicha fase. Tomando como referencia el volumen molar que genera el coque de menor peso molecular (CK3), se dividió el volumen molar de los productos generados por los coques (CK1A-CK2B) entre el volumen molar del coque (CK3), a fin de obtener una relación entre los volúmenes de reactor requeridos para gasificar cada uno de los distintos coques, con respecto al volumen requerido para gasificar el CK3 (Figura 4.19).

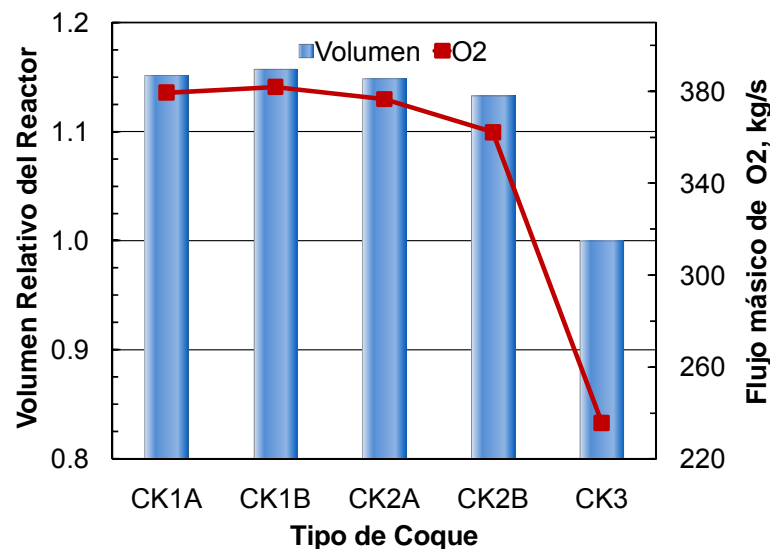


Figura 4.19. Volumen relativo del reactor y flujo másico alimentado de oxígeno basado en el volumen del reactor requerido para el coque CK3.

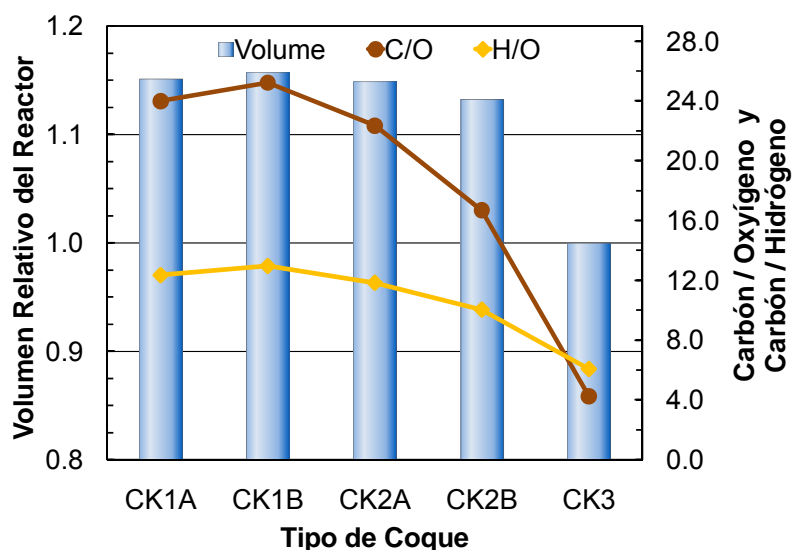


Figura 4.20. Volumen relativo del reactor y relaciones de Carbón/Hidrógeno, Carbón/Oxígeno, en cada coque.

En la figura 4.20 se observa que la tendencia de la línea de la relación de carbón/hidrógeno no sigue la tendencia de los volúmenes requeridos para cada reactor de gasificación, como tampoco lo hace la relación carbón/oxígeno, lo que indica que estas relaciones no son útiles para estimar, *a priori*, el volumen de reactor.

En la Figura 4.21 se observa que la tendencia de la línea de la relación de Hidrógeno/Oxígeno sigue la tendencia de los volúmenes requeridos para cada reactor de gasificación, así que esta relación parece ser útil para estimar, *a priori*, el volumen de reactor de gasificación. De igual forma, se puede observar que la línea de porcentaje en peso de carbón (Figura 4.22) en cada coque sigue la tendencia de la grafica del volumen relativo del reactor por lo que también ser útil para estimar, *a priori*, el volumen de reactor de gasificación. Se concluye que para predecir el volumen relativo del reactor se deben de tomar en cuenta los dos parámetros mencionados, tanto la relación H/O como el porcentaje en peso de carbón contenido en cada tipo de coque.

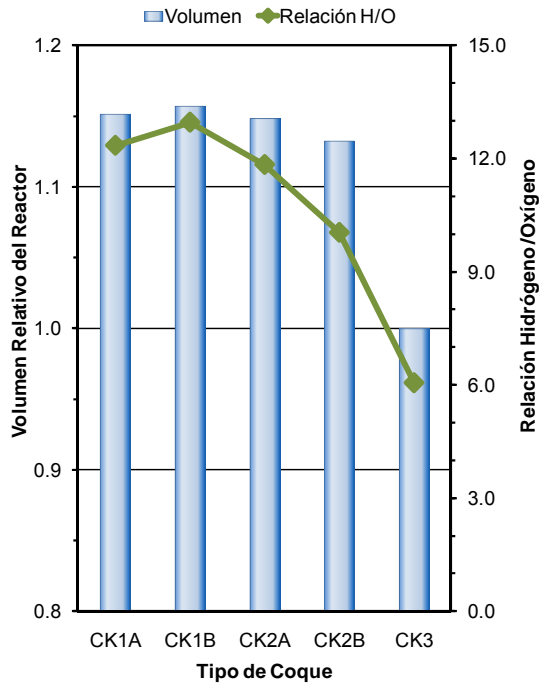


Figura 4.21. Volumen relativo del reactor y relación Hidrógeno/Oxígeno, contenido en cada coque.

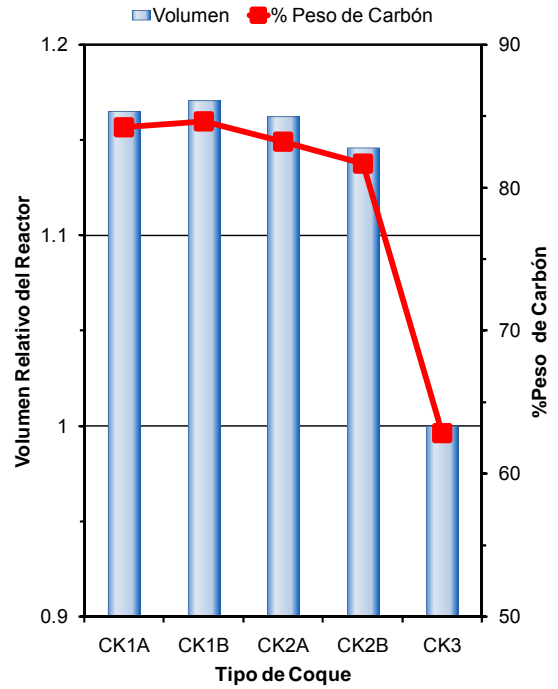


Figura 4.22. Volumen relativo del reactor y porcentaje de carbón contenido en cada coque.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Conclusiones

Se encontraron algunos ejemplos de diferentes tipos de asfaltenos que componen el coque, así también como de su morfología; tres de ellos fueron utilizados como moléculas modelo y se interpolaron dos más de composición intermedia.

La investigación sobre el conjunto de sistemas de reacciones utilizados para modelar el proceso de gasificación de coque, reveló 2 diferentes conjuntos, el primero de ellos propone 7 reacciones simultáneas y el segundo propone 10 reacciones simultáneas. Al calcular constantes de equilibrio y la restricción de que la reacción de producción de metano no es factible, se depuró eliminando cuatro reacciones, quedando así seis reacciones simultáneas termodinámicamente factibles.

Se analizó el sistema de seis reacciones obtenido, por medio del uso de un software comercial "GAMS", obteniendo como respuesta que el sistema de reacciones era dependiente y por lo tanto la solución inconsistente; por lo cual se propuso utilizar estequiometría generalizada, para encontrar el número máximo de reacciones linealmente independientes.

Al utilizar la metodología de Estequiometría Generalizada, se encontró un sistema conformado por tres reacciones químicas linealmente independientes, provenientes de dos arreglos diferentes, que fueron las siguientes:

Del primer arreglo la reacción de combustión total entre el coque y el oxígeno, y la reacción de combustión parcial entre el coque y el oxígeno, estas dos ecuaciones se sumaron para obtener una sola reacción. Del segundo arreglo atómico se eligió la reacción de Water-Shift y la reacción de oxidación entre el coque y el dióxido de carbono (reacción de *Boudouard*). Para comprobar la factibilidad termodinámica de esas reacciones, se calculó la constante de equilibrio obteniéndose valores significativos; Este sistema fue el utilizado para representar el proceso de gasificación.

Se encontró la composición de la fase gas para cada tipo de coque estudiado, de dos maneras, la primera de ellas se le llamó a sus flujos simulados ya que surgen directamente de la simulación, y a los que se encontraron por medio de los avances de reacción les llamamos flujos calculados. Ambos métodos obtuvieron los mismos resultados, validando así la simulación.

Al evaluar los avances de las reacciones de water-shift (ε_1), la de combustión parcial (ε_2), y de la reacción de *Boudouard* (ε_3) se encontró que el primero es función del flujo de agua de alimentación al reactor, la segunda y la tercera son función del flujo de alimentación de oxígeno; las simulaciones se llevaron a cabo para relaciones de monóxido a dióxido de carbono de 20 a 30. Por otro lado, el avance de reacción ε_1 sigue la misma tendencia que el porcentaje en peso de carbón en cada coque.

A partir de la composición de la fase gas, se sumaron los moles de las diferentes sustancias gaseosas producidas. Tomando como referencia la cantidad de moles de la fase gas de productos del coque de menor masa molecular, CK3 ($C_{36}H_{51.5}O_{8.5}S_{1.5}N_{0.15}A$), se calculó el volumen relativo del reactor requerido para la gasificación de los otros coques (CK1A, CK1B, CK2A, CK2B). Por otro lado, se observó que el volumen relativo del reactor sigue la misma tendencia que dos factores: la relación H/O determinada por la fórmula empírica, y el contenido de carbón.

En resumen, se logró simular al proceso de gasificación de coque de petróleo, para moléculas con diferente fórmula empírica, empleando tres reacciones químicas linealmente independientes y termodinámicamente factibles, obtenidas por medio de estequiometría generalizada. A partir de estas reacciones se calcularon los avances de reacción para dos tipos de simulaciones, limitados a las regiones de operación factibles obtenidas en literatura: Cambio en el flujo de agua alimentado, conservando la cantidad de coque y de aire alimentados en su valor de referencia y cambio en el flujo de aire alimentado, conservando la cantidad de coque y de agua alimentados en su valor de referencia. La estimación de los volúmenes de productos se utilizó como base para la estimación del volumen del reactor de gasificación requerido para cada tipo de coque, relativo al volumen requerido para el reactor de gasificación del coque de menor peso

molecular CK3. Finalmente, se encontraron dos tendencias útiles para estimar, *a priori*, tanto la demanda de agua en la alimentación como el tamaño relativo del reactor.

Perspectivas

- 1) Realizar el balance de energía del proceso utilizando capacidades específicas (C_p) obtenidas por medio de una bomba calorimétrica o con correlaciones empíricas aceptadas en la literatura.
- 2) Realizar la simulación en modo optimización, a fin de maximizar la producción de hidrógeno, sujeto a satisfacer requisitos de generación de servicios (vapor) o energía eléctrica.
- 3) Modelar el reactor como de flujo tubular, por elementos diferenciales.
- 4) Estimar el costo de recuperación de energía y servicios.
- 5) Encontrar las mejores opciones de operación, desde los puntos de vista económico y ambiental, para regiones de operación en que se optimice la función de doble objetivo "Recuperación de energía vs. Producción de hidrógeno".
- 6) Investigar, experimentalmente, las velocidades de las reacciones encontradas, a fin de poder proponer no solo la optimización en estado estacionario sino también el diseño del reactor basado en su dinámica.

BIBLIOGRAFIA

- Ancheyta J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. Editorial Wiley, Hoboken, New Jersey, first edition, 2011.
- Barbieri, E. El pozo ilustrado. FONCIED. Caracas, Venezuela, primera edición, CD-ROM, (1998).
- Blackwood J.D.; McGrory F. The Carbon-Steam Reaction at High Pressure. Australian J. of Chemistry, 1958, 16-33.
- Campbell P.E.; McMullan J.T.; Williams B.C. Concept for a Competitive Coal Fired Integrated Gasification Combined Cycle Power Plant. FUEL, 2000, 79, 1031-1040.
- Cerro R.L.; Higgins; B.G.; Whitaker S. *Material Balances for Chemical Engineers*. Department of Chemical Engineering and Material Science: University of California at Davis, **2003**. <http://www.higgins.ucdavis.edu/matbalance.html>. Ch. 6.
- Centro de estudios de Ingeniería Química 2007. Proceso de Producción del Petróleo. Ciudad Universitaria Meléndez Carrera 100 No. 13-00-Edificio 336 Espacio 1024 A.A. 325360 Cali-Colombia (29/05/2007). <http://cesiq.univalle.edu.co/html/modules.php.name=news&file=article&sid=190>
- Delgado J.G., Cuaderno Firp S369-A, Universidad de los Andes, Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales en Español, Asfaltenos, composición, agregación, precipitación, Venezuela 2006.
- de la Torre Sánchez R.G., Integración de un proceso de gasificación para el tratamiento de residuos pesados de coquización (Tesis), Universidad La Salle, Escuela De Ciencias Químicas, 13/02/1995.
- Fernández G. Marianela; Corrosión en la industria petrolera, Métodos de control de corrosión. República Bolivariana de Venezuela; Universidad del Zulia; Maracaibo Julio de 2011.
- Fernández M.M.F., Alcaraz C.A.M., Gasificación integrada a ciclos combinados; Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Boletín IIE, Noviembre-Diciembre del 2001.
- Fundación empresas polar. Refinación, los Ruices Caracas (18/04/2007). <http://www.fpolar.org.ve/lenguaje/fasciculo32.pdf>
- Furnis, Boran's and other. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Longman Scientific & Technical. New York-USA 5th edition, (1989).

- García Peña F., Producción de Hidrogeno de Gasificación, La oportunidad de la planta de Puertollano. Curso de Verano 2005 XVIII Edición; Universidad de Castilla La Mancha, Puertollano 14/07/2005.
- García Peña F.; El reto energético ante el cambio climático; Tecnologías para una energía sostenible, Aranjuez 8/07/2009.
- Gary J. H., Handwerk G. E., Refino de Petróleo, Editorial Reverté, S.A. Barcelona, España, 2003; ISBN: 84-291-7904-6.
- González Valiente C., Grau F.J. Ciclo formativo, montaje y mantenimiento de instalaciones de frío, climatización y producción de calor, modulo 7. Instalaciones de producción de calor. Tomo 1.
- González Rocha J.C., Longoria Ramírez R., Urquiza Beltrán G. Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de Ciudad Madero y Cadereyta; Ingeniería, Investigación y Tecnología, abril-junio, 2008, vol. IX, número 002, UNAM, pp. 99-111. <http://www.iae.org.ar/archivos/educ1202pdf>
- Hamner, G.P. Steam gasification of coke. US Patent 3,803,023, 1974.
- Instituto Argentino de la Energía, "General Mosconi." Archivos REPSOL YPF. Capitulo 2 manual de combustibles. Refinación, Moreno 943-piso 3°, Buenos Aires Argentina (06/07/2007)
- Instituto Mexicano Del Petróleo. Acerca del Petróleo. Tipos de Petróleo, 22/05/2007. <http://www.imp.mx/petróleo/tipos.htm>, 22/05/2007.
- Jiménez-García G., Aguilar-López R., Maya-Yescas R. The fluidized bed catalytic cracking unit building its future environment. FUEL 90 (2011) 3531-3541.
- Lambert M.M.; Matula J.P.; Township R. Fluid Coking and Gasification Process. US Patent 4,331,529, 1982.
- Liu G.S.; Niksa S. Coal Conversion Submodels for Design Applications at Elevated Temperatures. Part II. Char Gasification. Progress in Energy and Combustion Science, 2004, 30, 679-717.
- Masterton W.L., Slowinski E.J., Stanitski C.L. Química General Superior, McGraw-Hill, sexta edición, México, 1989.

- Colegio Carmen Arriola de Marín-2002 Destilación-Fraccionada. PPS Team Group Buenos Aires-Argentina (23/05/2007). <http://www.oni.escuelas.edu.ar/2007/BUENOS-AIRES/pertoleo-y-gas/html/destf.htm>
- Metrailler W.J.; Bearden R. jr.; Aldridge C.L. Combination hydroconversion, coking and gasification. US Patent 4,204,943, 1980.
- Palmitesta D.R, El Petróleo y sus productos, Refinación, propiedades y aplicación, PDVSA- INTERVEP, S.A., Miranda Venezuela, 2004.
- Paniagua-Rodríguez J.C., Jiménez-García G., Maya-Yescas R. Energy Fuels, 2011, 25 (9), pp 4070–4076. DOI: 10.1021/ef200592f
- Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. Manual del Ingeniero Químico, 7a edición, McGraw-Hill, México, 2001.
- Prieto Fernández I. Captura y almacenamiento de CO₂ procedente de instalaciones de combustión para la generación de energía eléctrica; Grupo de Investigación Térmica (GIT).
- Reklaitis G.V.; Schneider D.R. Introduction to material and energy balances. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1983. Ch. 3.
- Rincón J.M. El carbón y su problemática ambiental, Rev. Acad. Colomb. Cient. 26 (99): 271-278. ISSN 0370-3908, Junio 2002.
- Rendón Contreras J.J. Universidad de los Andes, Mérida Venezuela; Departamento de Química; Comisión de Investigación.
- Roberts D.G.; Harris D.J. Char gasification with O₂, CO₂, and H₂O: Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics. Energy & Fuels, 2000,14, 483-489.
- Estudio de la reactividad Térmica de gasóleo de vacío proveniente del proceso de craqueo térmico moderado, 11/03/2008.
- Sawarkar A.N., Pandit A.B., Samant S.D., Joshi J.B. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review. Can. J. Chem. Eng. 85 (2007), 1-24.
- Schulman B.L.; Biasca F.E.; Johnson H.E.; Karp A.D.; Dickenson R.L. (Compl.). Upgrading heavy oils and residues to transportation fuels: Technology, Economics and Outlook. Report by SFA Pacific, Inc., 1996.
- Speight J.G. The Chemistry and Physics of Coking. Korean J. Chem. Eng. 1998, 15, 1-8.
- Speight, J. The Chemistry Technology of Petroleum. California, USA (1991).

- Speigth J.G.; Ancheyta J. Hydroprocessing of heavy oils and residua. Taylor and Francis Inc.: Singapore, 2007.
- Subero J., Lyon L., Betancourt R. Evaluación de la influencia microestructural del coque de petróleo calcinado sobre el choque térmico del ánodo utilizado en el proceso de reducción electrolítica del Aluminio, Universidad, ciencia y tecnología, Julio 2006.
- Treviño-Coca M. Jornada sobre tecnologías de uso limpio de carbón. Workshop by GENERA: Fundación Asturiana de la energía. Gobierno del principado de Asturias. ELCOGAS S.A., August 09, 2002.
- Treviño-Coca M. Tecnología de gasificación integrada en el ciclo combinado. Workshop GENERA by ELCOGAS S.A., 2004.
- Venuto P.B.; Habib E.T. "Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking", Catal. Revs.- Sci. Eng. 1978, 18, 1-150.
- Wolf E.E.; Alfani F. Catalyst Deactivation by Coking. Catal. Revs. – Sci. Eng., 1982, 24, 329-371.

ANEXO I. Artículo Publicado

Proposition of a Minimum Set of Independent Chemical Reactions To Model Gas-Phase Composition during Gasification of Complex Cokes

Juan-Carlos Paniagua-Rodríguez, Gladys Jiménez-García, and Rafael Maya-Yescas*

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edificio V1, Ciudad Universitaria, 58060 Morelia, Michoacán, Mexico

ABSTRACT: Petroleum coke, obtained as a product from the delayed coking of vacuum residue, could experiment with gasification, helped by oxygen and steam, to recover hydrogen and/or energy. To model and simulate this process, it is necessary to predict gas-phase composition, considering the reaction of molecules of coke, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, and water. In previous works, coke has been considered as a mixture of independent elements, such as carbon, hydrogen, oxygen, sulfur, nitrogen, and ashes; however, it is important to consider coke as a whole molecule of known composition to close mass and energy balances. Departing from element analysis from five petroleum cokes, in this work, a set of three independent chemical reactions is demonstrated to be sufficient to model gasification, considering coke molecules as whole entities. The sensitivity of the rate of hydrogen production and CO/CO₂ ratio with coke composition is evaluated to describe the operating zone defined by conversion of reactants in the three reactions. Results allow for the prediction of product stream composition and relative reactor volume required for gasification of each kind of coke.

1. INTRODUCTION

Petroleum coke is part of the blend known as “crude oil” or “petroleum”.¹ Crude oil does not have many applications in its natural form; therefore, it should be refined. Usually, the first refining process is atmospheric distillation that yields natural naphtha, gas oils, and atmospheric residue, mainly. Atmospheric residue is sent to a second column to be vacuum-distilled and to obtain some naphtha, vacuum gas oils, and vacuum residue, as principal products.² The vacuum residue could be sent, as a following step, to a delayed coking unit; this unit works thermally cracking bonds of aromatics and resins attached to solid macroscopic particles; these particles settle in the form of petroleum coke.³ Alternatively, for lighter crude oils, it has been proposed to agglomerate microscopic (Conradson) carbon particles, with the help of CoMo/Al₂O₃ catalysts, into separable/macroscopic coke particles;⁴ in both cases, coke consists mainly of asphaltenes.¹

Petroleum coke should be managed properly to obtain profit from its production; among its particular characteristics, this material exhibits high carbon content (which makes energy recovery an interesting possibility) and some hydrogen content (attractive to be recovered, too).⁵ An interesting option is partial oxidation by the gasification process, helped by oxygen and steam to recover hydrogen and/or energy.⁶ Because partial oxidation of coke is an exothermic reaction, as well as oxidation of CO, the carbon content is a good parameter to predict how much energy can be recovered along the gasification process. This energy can be recovered by producing high- and mid-pressure steam, either to be used as a service inside the refinery or to produce electricity at an integrated turbine system (Figure 1). In both cases, there is an important substitution of other fuels used to produce these services inside and outside the refinery. It is important to note that, as crude oil becomes heavier, the yield to the bottom of the barrel and, especially, the yield to coke increase at the expense of the yield to value-added light products, such as gasoline, liquefied petroleum gas (LPG), and diesel.² This situation provokes an

increasing demand of hydrogen by the hydrotreatment (HDT) process used to demetallize, desulfurize, denitrogenize, and crack heavier products, mainly.⁷ Therefore, coke steam gasification should be integrated with hydrotreatment (HDT) and coking processes.⁸

To model and simulate this process, it is necessary to predict gas-phase composition, considering the reaction of molecules of coke, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, and steam.¹⁰ In previous works, coke has been considered as a mixture of independent elements, such as carbon, sulfur, nitrogen, ashes, etc. Several kinetic schemes have been proposed to this end; for example, Lambert et al.¹¹ proposed to model gasification of coke considering hydrogen and carbon combustion, carbon monoxide oxidation, and water–gas shift reaction and included the hydrogen-sulfide-shift reaction and formation of carbonyl sulfide (COS). Some years later, García-Peña¹² proposed to model the coke by hydrogen, carbon monoxide, and methane combustion and water–gas shift reaction; these schemes exhibit the advantages of predicting hydrogen production and being useful to perform energy balances.

Despite the usefulness of the individual element approach, it is important to consider coke as a whole molecule of known composition. There are not many examples of this approach in the literature; for example, García-Peña¹³ proposed a four-reaction scheme considering the reaction of coke as a whole molecule with oxygen, water, carbon dioxide, and hydrogen, trying to propose a pioneer scheme. To close mass balances^{14,15} and to pre-design gasification reactors, it is necessary to follow this approach. This fact exhibits paramount importance because coke composition changes depending upon the kind of crude oil and the severity of the delayed coking process.³ The reactor volume required for the

Received: April 18, 2011

Revised: July 20, 2011

Published: July 26, 2011

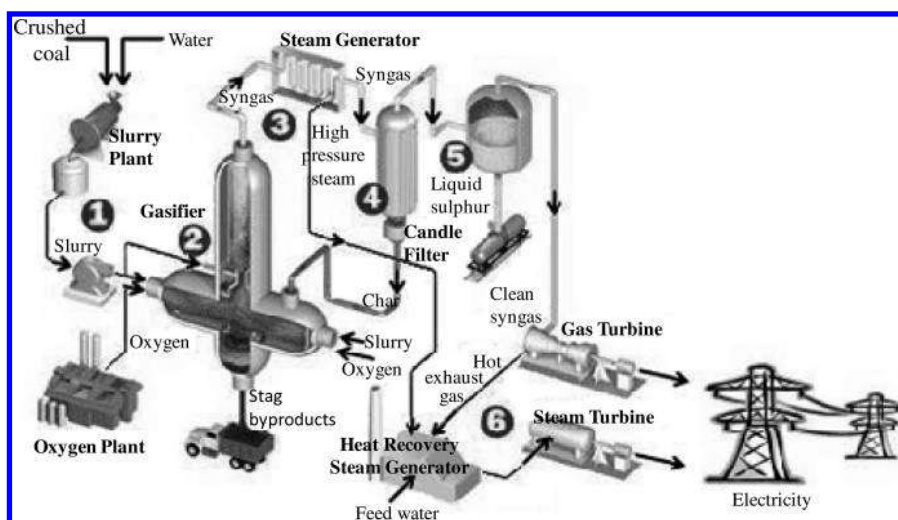


Figure 1. Representative scheme of a gasification process.⁹

gasification is directly proportional to the amount of gases generated along the process, which is the reason to include a parallel feed of vegetable carbon¹² to reach the expected gas volume if the coke exhibits changes of composition.

Currently, it is possible to model mass balances in several ways; for example, by the use of computational process simulators, it is necessary to know *a priori* how many independent data should be supplied to obtain the correct solution. This set of variables is proposed after the so-called “degrees of freedom analysis”.^{16,17} This analysis depends upon the number of streams to and from each process unit and the process itself, the number of different molecules participating in the whole process, and the very important number of independent chemical reactions taking place in each reactor in the process. In the particular case of coke gasification, as mentioned above, this set of chemical reactions has not been clearly defined. In this work, a set of three independent chemical reactions, obtained by the generalized stoichiometry methodology,^{16,17} is demonstrated to be sufficient to model gasification, considering coke molecules as a whole entity. The sensitivity of the rate of hydrogen production and CO/CO₂ ratio as a function of the oxygen supplied, steam supplied, and coke composition is evaluated to describe the operating zone defined by conversion of reactants participating in the three reactions. Results allow for the prediction of the product stream composition and relative reactor volume required for gasification of each kind of coke.

2. METHODOLOGY

2.1. Reference Cokes. Cokes are complex molecules coming with the crude oil; there have been some efforts to characterize them. In this work, the element analysis for five cokes, two from a Mexican refinery,¹⁸ a reported asphaltene,¹⁹ and two intermediate ones, was used to approximate empirical formulas of each one of these entities (Table 1).

To select a kinetic scheme to model gasification stoichiometry, several sets of reported reactions were analyzed; schemes that consist from 7⁵ to 11 reactions¹² were found. Because adjustment of reaction advances in this kind of scheme is very difficult, in this work, a set consisting of the minimum number of stoichiometric independent chemical reactions was developed following the generalized stoichiometry methodology.^{16,17} Three reactions were found to be sufficient to

model gasification; therefore, only three mass balances are stoichiometrically independent (see section 2.2).

2.2. Theoretical Approach. The generalized stoichiometry methodology^{16,17} is used to define a minimum set of independent chemical reactions that are necessary and sufficient to follow mass and energy balances in systems that exhibit multiple reactions and, usually, incomplete or unknown stoichiometry. It is based on the balance of atoms of an element in each molecule participating in the set of chemical reactions, whether as a reactant or as a product.

Taking as an example an asphaltene proposed by Wolf and Alfani¹⁹ (coke 3 in Table 1), the development of the chemical reaction scheme is exemplified (a more detailed flow diagram is supplied in Appendix A). Eight (n_c) different chemical molecules (see Table 1) were considered to be present in the reacting system. The first part is to take into account the molecular content of each element on each molecule in the system (Table 2), known as the matrix “ ∞ ” of the elements.

When Gaussian elimination is performed, it is possible to find the rank of the matrix of the elements (Table 3); it is possible to notice that, in this case, the rank is $\rho(\infty) = 5$. Following the same methodology,^{16,17} it is possible to find $n_R = n_C - \rho(\infty) = 3$ independent chemical reactions. Therefore, the minimum set of independent reactions consists of three stoichiometric equations, which are necessary and sufficient to model the gasification process of this asphaltene of known formulas. Advances of reactions were fitted for three collections of reported yields to products,^{12,13,20} restricting the water–gas shift reaction to its equilibrium constant estimated at 1500 K and 35 bar, operating conditions of the gasification reactor.^{12,13} Consequently, only three mass balances are stoichiometrically independent; they are chosen as coke, carbon monoxide, and water and are used to evaluate the extents of reactions. Obtained extents are substituted into balances for the other five compounds, and the mass balances are solved.

A set that consists of three reactions was developed for each coke in Table 1. The water–gas shift reaction was common to all kinetic schemes (eq 1). The equilibrium constant was calculated as $K_{EQ} = 10\,101$, by evaluating Gibbs energy at reactor operating conditions. Irreversible reactions of coke partial combustion with oxygen and between coke and carbon dioxide were also developed for each kind of coke (eqs 2–11).

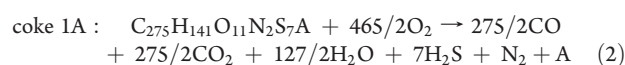


Table 1. Element Analysis and Empirical Formulas of the Cokes Studied

coke name	element	mass fraction	empirical formula
1A ^a	C	0.8424	C _{274.5} H _{141.34} O _{11.45} N _{2.2} S _{7.37} A
	H	0.0390	
	O	0.0468	
	N	0.0079	
	S	0.0604	
	A	0.0035	
	C	0.8403	
1B ^a	H	0.0391	C ₂₆₈ H _{137.8} O _{10.6} N ₂ S ₇ A
	O	0.0453	
	N	0.0082	
	S	0.0597	
	A	0.0034	
	C	0.8472	
	H	0.0389	
2A (intermediate)	O	0.0449	C ₂₄₈ H _{131.4} O _{11.1} N _{1.9} S _{6.7} A
	N	0.0075	
	S	0.0584	
	A	0.0031	
	C	0.8168	
	H	0.0442	
	O	0.0653	
2B (intermediate)	N	0.0074	C _{168.5} H _{101.4} O _{10.1} N _{1.3} S _{4.7} A
	S	0.0608	
	A	0.0055	
	C	0.6285	
	H	0.0810	
	O	0.1977	
	N	0.0030	
3 ^b	S	0.0699	C ₃₆ H _{51.5} O _{8.5} N _{0.15} S _{1.5} A
	A	0.0199	

^a From ref 18. ^b From ref 19.

Table 2. Matrix ∞: Atomic Distribution of the Elements

element/compound	coke	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1.50	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
H	51.50	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0
C	36.00	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O	8.50	1.0	2.0	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0
N	0.15	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0

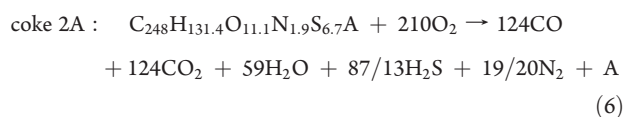
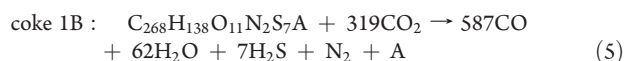
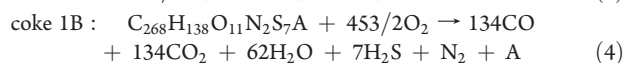
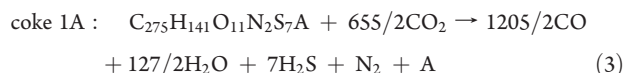
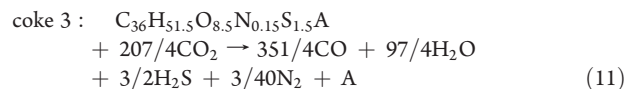
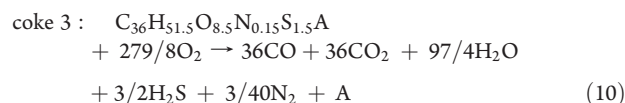
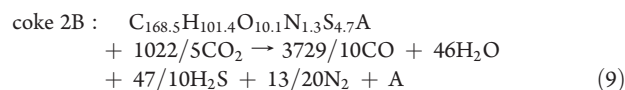
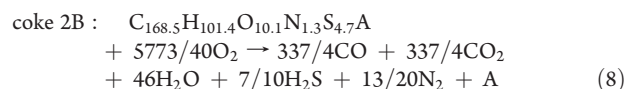
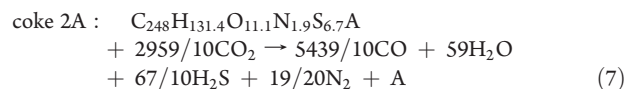


Table 3. Full Rank Matrix ∞

element/compound	coke	H ₂ O	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
S	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2/3	0.0
H	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-97/6	1.0
C	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0	69/2	-1.0
O	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	-2.0	-58.5	1.0
N	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	-1/20	0.0



The sensitivity of standard operating regions as a consequence of changes of oxygen and steam supplied was evaluated. The mass balances were obtained considering reactions of coke partial oxidation with steam; this steam is the theoretical water flow rate, which was fed at 75% of this theoretical value.^{12,13}

Later, to explore the operating region, advances of these reactions were estimated (see Appendix B for details), for the different cokes selected, at different CO/CO₂ ratios; oxygen and steam supplied were changed. Finally, estimation of relative reactor volumes necessary to perform gasification for each coke was performed, considering the gaseous volume to be managed for each reactor.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Mass Balance. On the basis of reported operating conditions,^{12,13,20} reaction advances for the three stoichiometric equations were adjusted. There are several parameters that influence this operating region, such as the carbon and hydrogen contents of each coke, desired CO/CO₂ ratio, and oxygen/nitrogen composition of the synthetic air. Additionally, the steam flow rate influences the production rate of hydrogen, which is one of the targets. During simulation of the gasification reactors, oxygen and steam supply were considered manipulate variables, as used in the industry.¹²

Figure 2 shows the results of changes on the oxygen supply as a function of the CO/CO₂ ratio. Although changes of this ratio from 20 to 30 do not significantly influence the oxygen demand for each coke (about 2 wt %), the oxygen demanded by the asphaltene (CK3) is very different from those demanded by the petroleum cokes. Therefore, changes inside these ratios are possible during normal operation, and some changes on coke

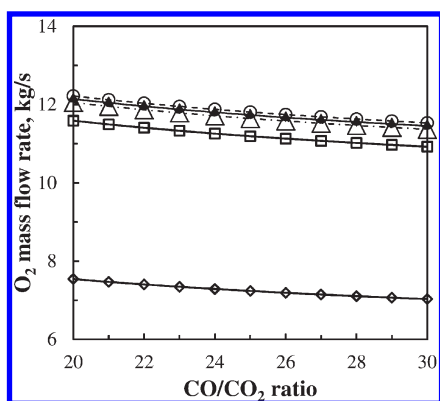


Figure 2. Oxygen demanded by each coke as a function of the CO/CO₂ ratio. The steam supply is constant. (◆) Coke 1A, (○) coke 1B, (△) coke 2A, (□) coke 2B, and (◇) coke 3.

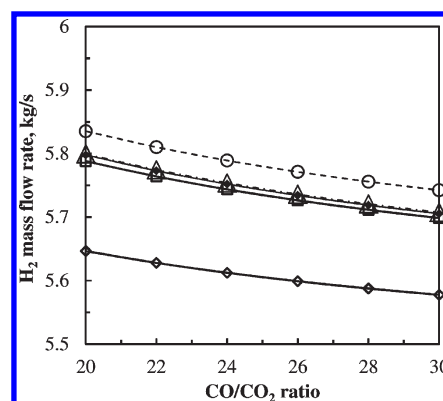


Figure 4. Hydrogen production as a function of the CO/CO₂ ratio. (◆) Coke 1A, (○) coke 1B, (△) coke 2A, (□) coke 2B, and (◇) coke 3.

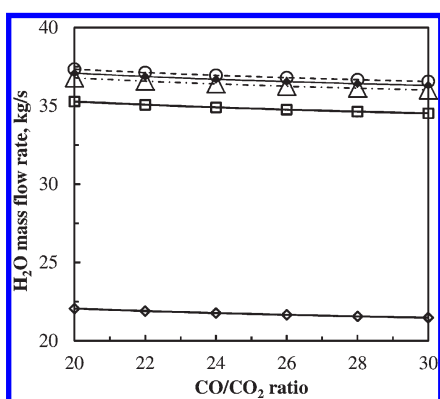


Figure 3. Steam supply as a function of the CO/CO₂ ratio. The oxygen supply is constant. (◆) Coke 1A, (○) coke 1B, (△) coke 2A, (□) coke 2B, and (◇) coke 3.

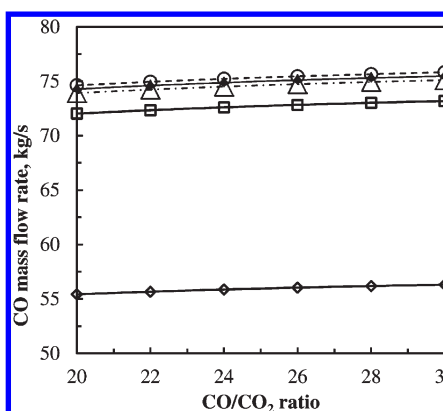


Figure 5. CO production as a function of the CO/CO₂ ratio. (◆) Coke 1A, (○) coke 1B, (△) coke 2A, (□) coke 2B, and (◇) coke 3.

composition are tolerable. Only adjustments to manipulate variables would be needed.

Steam is used as one of the reactants for hydrogen production (eq 1); also, it helps to control energy balance. Figure 3 shows changes necessary in steam supply as a function of the CO/CO₂ ratio, keeping the oxygen supply constant. The behavior is similar to that exhibited by oxygen supply; changes of this ratio do not significantly affect steam supply.

As pointed out, hydrogen production is one attractive alternative during coke gasification; this hydrogen could come from the coke but mainly from the steam supplied. Because steam does not change too much, hydrogen production does not change significantly either for each coke (Figure 4).

Carbon monoxide and carbon dioxide production (Figures 5 and 6) are the mass parameters used to estimate recoverable energy. Although CO and CO₂ production rates are sensitive to the changes in operating conditions for each coke, the difference among cokes is more important.

3.2. Reactor Pre-design. Once the mass balances were evaluated for each operating condition, it was possible to estimate the relative size of the reactor required to gasify each kind of coke based on the volume required by CK3. This volume depends upon the carbon content, hydrogen content, and the CO/CO₂ ratio used, as well as the air and steam fed to the reactor. As described (see the previous section 3.1), the airflow

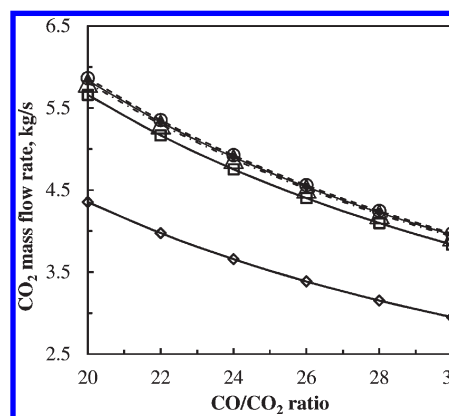


Figure 6. CO₂ production as a function of the CO/CO₂ ratio. (◆) Coke 1A, (○) coke 1B, (△) coke 2A, (□) coke 2B, and (◇) coke 3.

rate as well as steam supply are manipulate variables that control mass and energy balances. On the other hand, coke composition could oscillate, a situation that would change the oxygen demand and, more important, gaseous product amount. The reactor size depends, among other important design variables, upon the volume of the gases produced. Therefore, if coke composition changes, the expected carbon content has to be regulated by introducing other kinds of carbon, for example, a vegetable

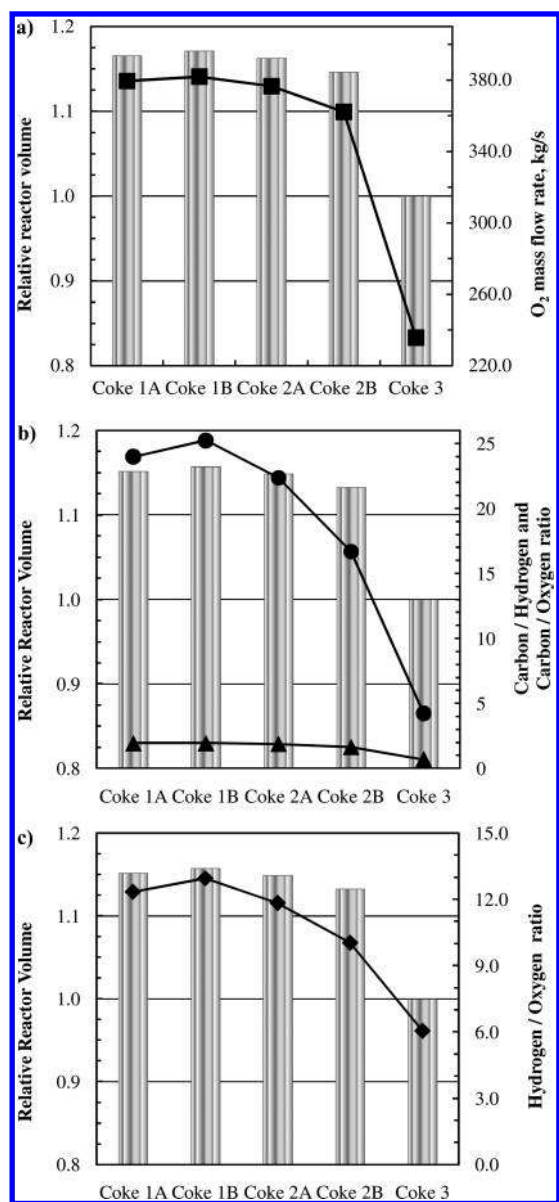


Figure 7. Relative reactor size (bars) compared to (a) required oxygen flow rate (■), (b) C/H ratio (▲) and C/O ratio (●) in coke composition, and (c) H/O ratio (◆) in coke composition.

one.^{12,13} Although coke composition is an important parameter, in the case of steam demand and hydrogen production, differences among coke and asphaltene are not as big as in the case of oxygen supply. Therefore, coke composition is a good parameter to pre-estimate the volume of the gasification reactor, but the relationship among each element in the coke composition has not been taken into account.

Panels a–c of Figure 7 show the expected size of the gasification reactor for each one of the coke studied. As it is possible to notice, looking only to the carbon content in the coke is not enough to estimate the reactor volume. In contrast, the oxygen demand for gasification accurately follows the trend of the relative reactor size required for gasification of each kind of coke (Figure 7a), with the exception of the coke with less carbon content.

Therefore, the most important variables in reactor pre-design for coke gasification are the oxygen demand and H/O ratio. Although the

carbon and hydrogen contents are very important variables, they are not enough to propose the reactor size required for the gasification of each kind of coke. It seems that a good proposition to design a gasification reactor would be to scale it up to the highest expected volume of gases and, in case of a change of composition, to complement feed with vegetable or another available carbon.

4. CONCLUSION

Coke is a byproduct of crude oil refining; as crude becomes heavier, the yield to coke increases. To obtain an economic profit, recovering of hydrogen and energy becomes attractive. Nevertheless, the complexity of coke molecules makes the reactor design and prediction of operating conditions a complicated task. In this work, a minimum set of three independent chemical reactions was found to be sufficient to follow mass balances; this set also helps to pre-design the reactors necessary for the gasification of each kind of coke. It was found that the expected size of the reactor depends upon the chemical oxygen demand and H/O ratio of each kind of coke, in contrast to the expected dependence upon the carbon content. Finally, estimation of hydrogen recovering was performed; it was shown that coke could be an interesting raw material if its potentials are taken back inside the refinery.

■ APPENDIX A: FLOW DIAGRAM OF REACTION SCHEME CALCULATION

Development of reaction schemes followed the methodology called “generalized stoichiometry”, which starts by considering the molecules present in a reacting system and generates the minimum number of stoichiometric equations to set and solve the mass balances associated with the system.^{16,17} A flow diagram of this methodology is shown in panels a and b of Figure A1. Once the mass balances have been generated, it is useful to solve them using a calculus sheet; to generate the great amount of data necessary to perform the calculations, in this work, Microsoft Excel was used to solve mass balances.

■ APPENDIX B: MASS BALANCES USED TO MODEL THE COKE GASIFICATION PROCESS

B1: Degrees of Freedom Analysis. The simplified reactor scheme is shown in Figure B1.

The notation suggested for this analysis is as follows, where N_V^m is the number of variables required for the mass balances, n_{st} is the number of streams to and from the reactor, n_C is the number of compounds in the reacting system, n_r is the number of independent chemical reactions, $N_{i,k}$ is the molar flow of substance i in the stream k (mol/s), and N_D^m is the number of degrees of freedom. The analysis was performed as indicated in eq A1.

$$N_V^m = n_{st}(n_C + 1) + n_r \quad (A1)$$

By substituting data of this problem

$$N_V^m = 4(9 + 1) + 3 = 43$$

These variables are distributed as the number of independent mass variables in each stream of 9, the number of mass (or mole) flow stream in the reactor of 4, and the number of independent chemical reactions of 3.

To perform mass balances, the following equations are available, where N_E^m is the number of independent mass balance equations of 9, F_k is the total mass flow in each stream as the sum of each individual flow, and F_K is $\sum_{i=1}^C N_{i,k}$ of 4.

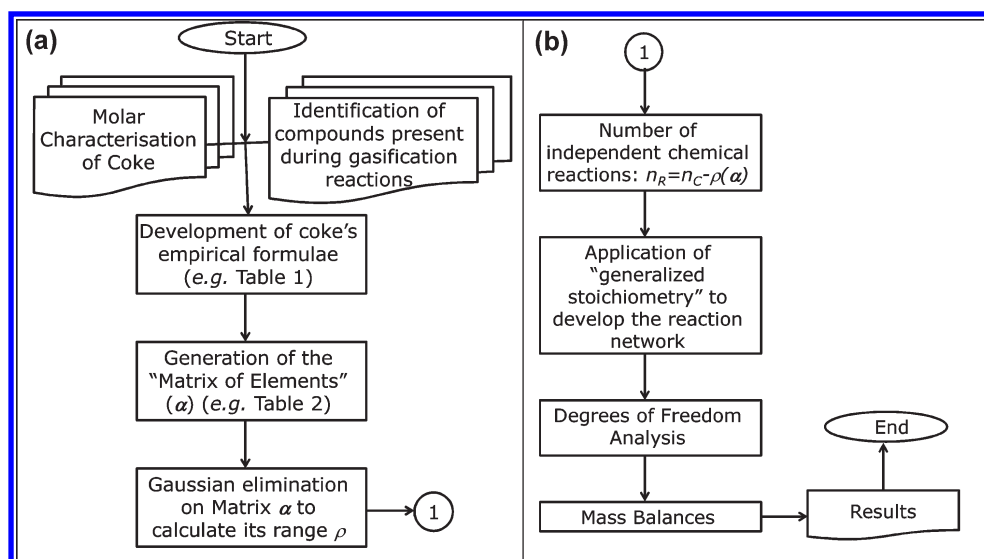


Figure A1. (a) Start of the generalized stoichiometry methodology. (b) End of the generalized stoichiometry methodology.

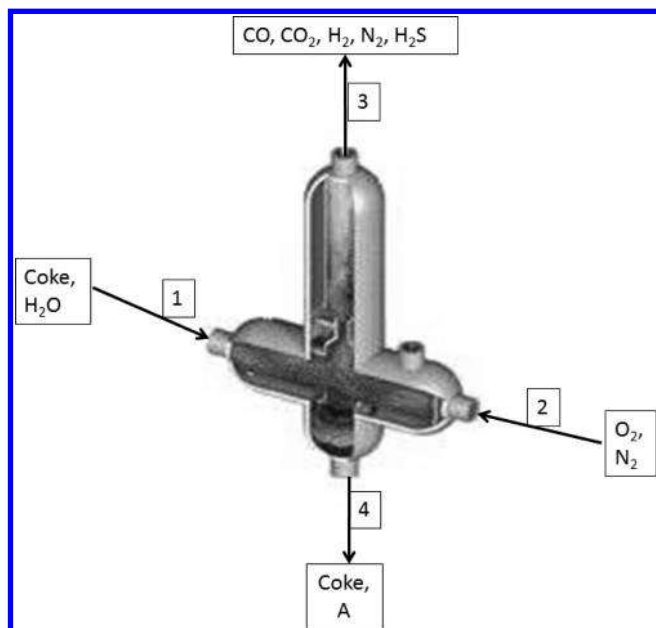


Figure B1. Simplified reactor scheme.

Constraints:

(1) X_{coke} = conversion of coke.

$X_{\text{coke}} = 0.98$.

(2) $(\text{CO}/\text{CO}_2)_3$ = relationship of carbon from dioxide carbon, in the stream number 3.

$(\text{CO}/\text{CO}_2)_3 = 1$.

(3) $N_{\text{H}_2\text{O},3}$ = molar flow of water in the stream number 3.

$N_{\text{H}_2\text{O},3} = 0$.

Adding the total number of equations = 16.

Therefore, the degrees of freedom for this analysis is

$$N_D^m = N_V^m - N_E^m = 43 - 16 = 27$$

The following data were chosen to perform the balances.

For molar flows of substance "i" specified in the stream number 1:

$$N_{\text{coke},1} = 1$$

$$N_{\text{H}_2\text{O},1} = 1$$

$$N_{\text{CO},1} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,1} = 0$$

$$N_{\text{H}_2,1} = 0$$

$$N_{\text{O}_2,1} = 0$$

$$N_{\text{N}_2,1} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},1} = 0$$

$$N_{\text{A},1} = 0$$

For molar flows of substance "i" specified in the stream number 2:

$$N_{\text{coke},2} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{O},2} = 0$$

$$N_{\text{CO},2} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,2} = 0$$

$$N_{\text{H}_2,2} = 0$$

$$N_{\text{O}_2,2}/N_{\text{N}_2,2} = 1$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},2} = 0$$

$$N_{\text{A},2} = 0$$

For molar flows of substance "i" specified in the stream number 3:

$$N_{\text{coke},3} = 0$$

$$N_{\text{A},3} = 0$$

$$N_{\text{O}_2,3} = 0$$

For molar flows of substance "i" specified in the stream number 4:

$$N_{\text{H}_2\text{O},4} = 0$$

$$N_{\text{CO},4} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,4} = 0$$

$$N_{\text{H}_2,4} = 0$$

$$N_{\text{O}_2,4} = 0$$

$$N_{\text{N}_2,4} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},4} = 0$$

B2: Mass Balance. Coke CK3 is taken as an example; mass balances are solved as a function of reaction advances for the kinetic scheme proposed (eqs 1, 10, and 11).

The general equation of mass balance is as follows:

$$\text{inputs} - \text{outputs} \pm \text{generation} = \text{accumulation}$$

The equation of total mass balance for each species or substance is

$$\sum N_{i,k_i} - \sum N_{i,k_o} \pm \mu_{i,j} \varepsilon_j = 0$$

Here, i refers to each substance, j is the number of reactions in which substance i is involved, k_i is the number of the input stream for substance i , k_o is the number of the output stream for substance i , N_i is the molar flow of substance i (mol/time).

The following equations represent the mass balances for the nine substances involved in chemical reactions in the gas phase of the process of gasification of petroleum coke:

- (1) $N_{H_2,3} + N_{H_2,4} = N_{H_2,1} + N_{H_2,2} + \mu_{H_2,2}\varepsilon_2$
- (2) $N_{O_2,3} + N_{O_2,4} = N_{O_2,1} + N_{O_2,2} + \mu_{O_2,1}\varepsilon_1 - \mu_{O_2,3}\varepsilon_3$
- (3) $N_{\text{coke},3} + N_{\text{coke},4} = N_{\text{coke},1} + N_{\text{coke},2} - \mu_{\text{coke},3}\varepsilon_3$
- (4) $N_{H_2O,3} + N_{H_2O,4} = N_{H_2O,1} + N_{H_2O,2} - \mu_{H_2O,2}\varepsilon_2 + \mu_{H_2O,3}\varepsilon_3$
- (5) $N_{CO,3} + N_{CO,4} = N_{CO,1} + N_{CO,2} + \mu_{CO,1}\varepsilon_1 - \mu_{CO,2}\varepsilon_2 + \mu_{CO,3}\varepsilon_3$
- (6) $N_{CO_2,3} + N_{CO_2,4} = N_{CO_2,1} + N_{CO_2,2} - \mu_{CO_2,1}\varepsilon_1 + \mu_{CO_2,2}\varepsilon_2 + \mu_{CO_2,3}\varepsilon_3$
- (7) $N_{N_2,3} + N_{N_2,4} = N_{N_2,1} + N_{N_2,2} + \mu_{N_2,3}\varepsilon_3$
- (8) $N_{H_2S,3} + N_{H_2S,4} = N_{H_2S,1} + N_{H_2S,2} + \mu_{H_2S,3}\varepsilon_3$
- (9) $N_{A,3} + N_{A,4} = N_{A,1} + N_{A,2} + \varepsilon_3$

Solution for the mass balances is obtained by replacing the known constraints and the data in the nine equations above:

- (1) $N_{H_2,3} = \mu_{H_2,2}\varepsilon_2$
- (2) $N_{O_2,2} = 279/8\varepsilon_3 - \varepsilon_1$
- (3) $N_{\text{coke},4} = N_{\text{coke},1} - \varepsilon_3$
- (4) $N_{H_2O,1} = \varepsilon_2 - 97/4\varepsilon_3$
- (5) $N_{CO,3} = 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + 18\varepsilon_3$
- (6) $N_{CO_2,3} = -2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 18\varepsilon_3$
- (7) $N_{N_2,3} = N_{N_2,2} + 3/40\varepsilon_3$
- (8) $N_{H_2S,3} = 3/2\varepsilon_3$
- (9) $N_{A,4} = \varepsilon_3$

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: rmayay@umich.mx.

ACKNOWLEDGMENT

The authors greatly appreciate the financial support by the Coordination of Scientific Research (CIC-UMSNH). Juan-Carlos Paniagua-Rodríguez and Gladys Jiménez-García acknowledge scholarships (334521 and 169984, respectively) supplied by the National Council of Science and Technology (CONACYT, Mexico). Finally, Rafael Maya-Yescas thanks the great motivation and encouragement received from the Head of the Division of Postgraduate Studies of the Faculty of Chemical Engineering (Prof. J. A.C., DEP-FIQ-UMSNH).

REFERENCES

- (1) Speight, J. G. The chemistry and physics of coking. *Korean J. Chem. Eng.* **1998**, *15*, 1–8.
- (2) Venuto, P. B.; Habib, E. T. Catalyst–feedstock-engineering interactions in fluid catalytic cracking. *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **1978**, *18*, 1–150.
- (3) Schulman, B. L.; Biasca, F. E.; Johnson, H. E.; Karp, A. D.; Dickenson, R. L. *Upgrading Heavy Oils and Residues to Transportation Fuels: Technology, Economics and Outlook*; SFA Pacific, Inc.: Mountain View, CA, 1996.
- (4) Hamner, G. P. Steam gasification of coke. U.S. Patent 3,803,023, 1974.
- (5) Treviño-Coca, M. Tecnología de gasificación integrada en el ciclo combinado. *Workshop GENERA*; ELCOGAS S.A.: Puertollano, Spain, 2004.
- (6) Campbell, P. E.; McMullan, J. T.; Williams, B. C. Concept for a competitive coal fired integrated gasification combined cycle power plant. *Fuel* **2000**, *79*, 1031–1040.

(7) Speight, J. G.; Ancheyta, J. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*; CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, FL, 2007.

(8) Metrailer, W. J.; Bearden, R., Jr.; Aldridge, C. L. Combination hydroconversion, coking and gasification. U.S. Patent 4,204,943, 1980.

(9) Electric Consumer. An environment of change: Part 7. *Clean Coal: Giving Coal a "Makeover"*; Electric Consumer: Indianapolis, IN, 2008; <http://www.electricconsumer.org/MonthlyIssues/SEPT2008/tabid/399/ctl/Details/mid/1699/ItemID/275/Default.aspx>.

(10) Roberts, D. G.; Harris, D. J. Char gasification with O_2 , CO_2 , and H_2O : Effects of pressure on intrinsic reaction kinetics. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 483–489.

(11) Lambert, M. M.; Matula, J. P.; Township, R. Fluid coking and gasification process. U.S. Patent 4,331,529, 1982.

(12) García-Peña, F. Producción de hidrogeno y electricidad por gasificación. *Workshop on Tecnología para una Energía Sostenible*; Aranjuez, Spain, July 8, 2009.

(13) García-Peña, F. Producción de hidrógeno de gasificación. La oportunidad de la planta de Puertollano, ELCOGAS S.A. *Proceedings of the Conference at Universidad de Castilla-La Mancha*; Ciudad Real, Castile-La Mancha, Spain, 2005.

(14) Blackwood, J. D.; McGrory, F. The carbon–steam reaction at high pressure. *Aust. J. Chem.* **1958**, *16*–33.

(15) Liu, G. S.; Niksa, S. Coal conversion submodels for design applications at elevated temperatures. Part II. Char gasification. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2004**, *30*, 679–717.

(16) Reklaitis, G. V.; Schneider, D. R. *Introduction to Material and Energy Balances*; John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1983; Chapter 3.

(17) Cerro, R. L.; Higgins, B. G.; Whitaker, S. *Material Balances for Chemical Engineers*; Department of Chemical Engineering and Material Science, University of California at Davis, Davis, CA, 2003; Chapter 6, <http://www.higgins.ucdavis.edu/matbalance.html>.

(18) González-Rocha, J. C.; Longoria-Ramírez, R.; Urquiza-Beltrán, G. Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de Ciudad Madero y Cadereyta. *Ing. Invest. Tecnol.* **2008**, *2*, 9.

(19) Wolf, E. E.; Alfani, F. Catalyst deactivation by coking. *Catal. Rev.—Sci. Eng.* **1982**, *24*, 329–371.

(20) Treviño-Coca, M. Jornada sobre tecnologías de uso limpio de carbón. *Workshop by GENERA: Fundación Asturiana de la Energía. Gobierno del Principado de Asturias*; ELCOGAS S.A.: Puertollano, Spain, Aug 9, 2002.