

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO
GENERADO A PARTIR DE FONDOS DE BARRIL MEXICANOS EN
LA DESULFURACIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA
(AMBIENTAL)
PRESENTA
RICARDO PULIDO PEREZ**

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. GEORGINA FERNANDEZ**

MEXICO, D.F

2005

m 343243



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Por justicia tendría que llenar páginas y páginas con los nombres de tantas personas que de una u otra manera me ayudaron a la consecución de esta obra, a todas ellas de corazón les agradezco por su desinteresado apoyo, ideas, palabras de aliento, guía y coraje para seguir adelante, mil gracias a todos y de ese gran Universo quiero mencionar explícitamente a:

**Valeria Carrasco Díaz
Enrique Pulido Aguilar
Concepción Pérez Monroy
José Carrasco Pérez
Guadalupe Díaz Esquivel
Miguel Leyva y Nuncio
Roberto del Río Soto
Georgina Fernández Villagómez
Leonardo Manríquez Olmos
José Octaviano Zeinos Hernández
Salvador Alberto Abrego
Patricia Rayo Mayoral
Jaime Flores Jaramillo
Roberto Luis Bones Hernández
Héctor del Río Moreno
Armando Vázquez Rodruíguez
Alfonso Durán Moreno
Juan Manuel Morgan Sagastume
Petia Mijaylova Nacheva
María Teresa Orta
Simón González Martínez
Ana Elisa Silva Martínez
Vicente Fuentes Gea
Ricardo Rivero Rodríguez
Carlos Pineda Catalán
Salvador Gallegos Ramales
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto Mexicano del Petróleo
Petróleos Mexicanos**

Dedicatoria

Esta obra la dedico a todos mis seres queridos, que son muchos y en especial

A mi esposa Valeria

A mis padres Enrique y Conchita

A mis suegros José y Pita

A mis hermanos Enrique, Susana y Gabriela

A mis sobrinos Joseph, Annie y Sophía

A mi ahijado Luis Enrique

Y a todos mis Seres Queridos que aún están y aún me privilegian con su presencia y a todos los que tuvieron que transmutar y aún me privilegian en sus Corazones

y muy en especial a DIOS por su Aliento de Vida

**Lo que está bien plantado no puede arrancarse
lo que está bien sujeto no puede desplazarse.
Aquel de quien los hijos y nietos guardan la memoria, aquel no será
olvidado.**

**Cultiva la Virtud en tu persona y tu Vida será verdadera
Cultiva la Virtud en la familia y se hará abundante
Cultiva la Virtud en la comunidad y se multiplicará
Cultiva la Virtud en el país y prosperará
Cultiva la Virtud en el Imperio y se hará Universal.**

**Tengo tres tesoros que cuido y conservo
El primero es el Amor
El segundo es la frugilidad
el tercero es la humildad.**

**Por el Amor se puede tener coraje
Por la frugilidad se puede ser generoso
Por la humildad se puede ser el guía de los hombres.
Pretender tener coraje sin Amor
Ser generoso sin frugilidad
Guiar a los hom**br**es sin humildad eso es marchar hacia la muerte.**

**El Amor es victorioso en el ataque e invencible en la defensa.
Cuando el Cielo quiere salvarnos nos protege con el Amor.**

INDICE

INDICE DE TABLAS.....	III
INDICE DE FIGURAS.....	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT.....	IX
1.0 INTRODUCCION	1
1.1 ANTECEDENTES.....	1
1.2 CARBÓN ACTIVADO	2
1.2.1 Estructura	2
1.2.2 Complejos de superficie: Propiedades acido-base de los carbones activados.....	5
1.2.3 Aplicaciones del carbón activado	5
1.2.4 Propiedades del carbón activado	8
1.3 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTIÓN	11
1.3.1 Aplicación del carbón activado en el tratamiento de gases de combustión: desulfuración	13
1.4 PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO.....	19
1.4.1 Materias primas en la generación de carbón activado	19
1.4.1.1 Aglutinantes para la preparación de carbones activados extruídos	21
1.4.1.2 Los fondos de barril como materias primas para la generación de carbón activado.....	21
1.4.2 Experiencias internacionales en la generación de CAFOB.....	29
1.4.3 Fabricación del carbón activado.....	35
1.4.4 Regeneración del carbón activado	37
1.4.5 Aprovechamiento de carbón activado no reutilizable	38
1.5 TEORIA DE LA ADSORCION	39
1.5.1 Condensación capilar	40
1.5.2 Ley de Henry.....	40
1.5.3 Modelo de Freundlich.....	41
1.5.4 Teoría de Langmuir	42
1.5.5 Teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET).....	44
1.5.6 Teoría del potencial de adsorción	48
1.5.7 Teoría del llenado del volumen de microporos. (TLVM).....	49
1.5.8 Adsorción química y física.....	52
1.6 CICLO DE VIDA DEL CARBÓN ACTIVADO: SU APLICACIÓN EN EL CAFOB.....	53
1.7 EXPERIENCIA DE SHEFFIELD.....	58
1.7.1 Desarrollo con carbón mineral de indonesia	58
1.7.2 Resultados experimentales de carbón activado a partir de carbón mineral de Indonesia (Experiencia de Sheffield)	64
1.7.2.1 Generación del coque y carbón activado.....	64
1.7.2.2 Corridas de adsorción de SO ₂ en la fase Sheffield.....	67
2.0 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	74
2.1 HIPÓTESIS.....	74
2.2 OBJETIVO.....	74
2.2.1 Alcances y objetivos específicos.....	74
3.0 BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	75
4.0 METODOLOGIA	83

4.1 DESARROLLO CON CAFOB DE ORIGEN MEXICANO.....	83
4.2 DISEÑO DEL EXPERIMENTO.....	95
4.2.1 <i>Desarrollo</i>	95
5.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	105
5.1 PRETRATAMIENTO.....	105
5.1.1 <i>Preparación de la materia prima: Trituración, cribado, mezclado y tostado</i>	105
5.1.2 <i>Fabricación de extrudidos</i>	110
5.2 GENERACIÓN DE CAFOB.....	111
5.2.1 <i>Carbonización</i>	112
5.2.2 <i>Activación</i>	118
5.2.3 <i>Características de los materiales procesados</i>	121
5.3 CORRIDAS DE ADSORCIÓN.....	126
6.0 CONCLUSIONES.....	151
7.0 GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	154
8.0 BIBLIOGRAFIA.....	159

Índice de Tablas

Tabla 1.1	Aplicación del carbón activado (Jankowska et al, 1991; Hassler, 1974; Capelle, 1983; NORIT, 1992)	6
Tabla 1.2	Propiedades del carbón activado (Slejko, 1993; Jankowska et al, 1991; Norit, 1998)	9
Tabla 1.3	Clasificación de tecnologías para el tratamiento de efluentes gaseosos (Pulido, 1995)	12
Tabla 1.4	Principales características de los crudos mexicanos procesados en México (Petróleo Internacional, 1991; PEMEX, abril 1980)	23
Tabla 1.5	Características principales de los residuos atmosférico y de vacío obtenidos a partir de los crudos Istmo y Maya (Petróleo Internacional, 1991; PEMEX, abril 1980).....	24
Tabla 1.6	Análisis típico del coque (Pemex, sin fecha)	28
Tabla 1.7	Análisis del coque verde de crudo Dumai (Pudiyanto, 1996).....	29
Tabla 1.8	Resumen de resultados de los experimentos de Pertamina (Pudiyanto, 1996)	30
Tabla 1.9	Análisis aproximado de coque de arenas bituminosas de Alberta (DiPanfilo, 1996)	30
Tabla 1.10	Resumen de resultados de los experimentos de DiPanfilo (DiPanfilo, 1996)	31
Tabla 1.11	Resumen de resultados de los experimentos de DiPanfilo (DiPanfilo, 1996)	32
Tabla 1.12	Análisis aproximado de residuo pirólisis térmica utilizado por Pokonova (Pokonova, 1996)	32
Tabla 1.13	Resumen de resultados de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)	33
Tabla 1.14	Resumen de resultados de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)	33
Tabla 1.15	Composición de asfaltitos utilizados en los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)	34
Tabla 1.16	Características de semicoques producidos de diferentes asfaltitos de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996).....	34
Tabla 1.17	Características de adsorbentes producidos de diferentes asfaltitos de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996).....	35
Tabla 1.18	Principales impactos del CAFOB en su ciclo de vida.....	56
Tabla 1.19	Características de los materiales de estudio en la fase de Sheffield.....	59
Tabla 1.20	Composición del gas sintético de combustión en la fase de Sheffield.....	62
Tabla 1.21	Condiciones de operación del proceso de adsorción en la fase de Sheffield	64
Tabla 1.22	Condiciones y resultados de los procesos de carbonización y activación con vapor de agua de los materiales procesados en la fase de Sheffield	65
Tabla 1.23	Características de los materiales procesados en la fase de Sheffield	66
Tabla 1.24	Condiciones de operación del proceso de adsorción en la fase de Sheffield	68
Tabla 3.1	Características de la alimentación	76
Tabla 3.2	Productos teóricos de coque del CAFOB	76
Tabla 3.3	Características teóricas del coque del CAFOB	76
Tabla 3.4	Características teóricas del CAFOB	77
Tabla 3.5	Costos unitarios de insumos para fabricación del CAFOB.....	82
Tabla 3.6	Resumen de costos de fabricación del CAFOB	82
Tabla 4.1	Composición propuesta del gas de combustión sintético.....	90
Tabla 4.2	Resultado del análisis de varianza de dos vías para el modelo de efectos fijos.....	100
Tabla 4.3	Mezcla de coque y residuo de vacío	101
Tabla 4.4	Proceso de carbonización.....	102
Tabla 4.5	Proceso de activación.....	103
Tabla 4.6	Proceso de adsorción	104
Tabla 5.1	Resumen de las observaciones de mezclas sometidas a calentamiento en atmósfera oxidante	107
Tabla 5.2	Parámetros del proceso de coquización	115
Tabla 5.3	Rendimientos teóricos de la mezcla coque-residuo de vacío	115
Tabla 5.4	Características principales de los residuos atmosférico y de vacío obtenidos a partir de los crudos Istmo y Maya (Petróleo Internacional, 1991; PEMEX, abril 1980).....	117
Tabla 5.5	Parámetros del proceso de activación	119
Tabla 5.6	Métodos analíticos de estimación de las características de los materiales carbonáceos	121
Tabla 5.7	Características de los materiales carbonáceos.....	122
Tabla 5.8	Ejemplo de cálculo de masa de SO ₂ mostrado en la Tabla 5.10	128

Tabla 5.9	Ejemplo de cálculo de masa de SO ₂ mostrado en la Tabla 5.10	130
Tabla 5.10	Parámetros principales de la etapa de adsorción experimental: Flujo Alto	131
Tabla 5.11	Parámetros principales de la etapa de adsorción experimental: Flujo Bajo	132
Tabla 5.12	Características de los materiales adsorbentes a bajo flujo	135
Tabla 5.13	Resultado del análisis estadístico de las corridas	136
Tabla 5.14	Medias considerando únicamente el efecto del material en las corridas experimentales.....	136
Tabla 5.15	Medias considerando únicamente el efecto del flujo en las corridas experimentales	138
Tabla 5.16	Medias de C/Co para las corridas de adsorción de SO ₂	140
Tabla 5.17	Desviaciones estándar de C/Co de las corridas de adsorción de SO ₂	142
Tabla 5.18	Prueba de Newman-Keuls (statistica-anova-corr-06.sta).....	149
Tabla 5.19	Prueba de Duncan (statistica-anova-corr-06.sta)	150

Índice de Figuras

Figura 1.1	Opciones tecnológicas para la desulfuración de gases de combustión. (Pulido, 1992).....	13
Figura 1.2	Diagrama de flujo de destilación atmosférica de crudo (Instituto Mexicano del Petróleo, sin fecha)	22
Figura 1.3	Diagrama de flujo de destilación a vacío de crudo (Instituto Mexicano del Petróleo, sin fecha).....	23
Figura 1.4	Opciones tecnológicas de aprovechamiento de fondos de barril (Pulido, 1992).....	26
Figura 1.5	Diagrama de flujo de coquización retardada (Nelson , 1964)	27
Figura 1.6	Diagrama de flujo de coquización fluidizada (Nelson, 1964)	28
Figura 1.7	Isoterma de adsorción Tipo I.....	46
Figura 1.8	Isoterma de adsorción Tipo II.....	46
Figura 1.9	Isoterma de adsorción Tipo III	46
Figura 1.10	Isoterma de adsorción Tipo IV	46
Figura 1.11	Isoterma de adsorción Tipo V	47
Figura 1.12	Isoterma de adsorción Tipo VI.....	47
Figura 1.13	Ciclo generalizado del carbón activado.....	55
Figura 1.14	Ciclo del CAFOB	55
Figura 1.15	Sistema de medición y acondicionamiento de gases	59
Figura 1.16	Sistema de carbonización - activación.....	60
Figura 1.17	Sistema de adsorción	60
Figura 1.18	Características principales del carbonizador-activador	61
Figura 1.19	Características principales del adsorbedor.....	63
Figura 1.20	Perfil de temperatura del horno y carbón mineral durante el proceso de carbonización-activación	65
Figura 1.21	Perfil completo de temperatura del carbón mineral durante el proceso de carbonización-activación.....	66
Figura 1.22	Perfiles de adsorción de SO ₂	68
Figura 1.23	Adsorción de SO ₂ con NORIT Y CA experimental	70
Figura 1.24	Adsorción de SO ₂ con coque y CA experimentales	70
Figura 1.25	Efectos del flujo del gas a adsorber.....	71
Figura 1.26	Efectos del flujo y temperatura.....	72
Figura 1.27	Efectos de la masa de adsorbente	73
Figura 4.1	Sistema de medición y acondicionamiento de gases	84
Figura 4.2	Sistema de carbonización-activación.....	85
Figura 4.3	Sistema de adsorción	85
Figura 4.4	Vista general del sistema de carbonización-activación	86
Figura 4.5	Detalle de rotámetros del sistema de acondicionamiento de gases.....	86
Figura 4.6	Detalle del sistema de acondicionamiento de gases.	87
Figura 4.7	Detalle del reactor de carbonización-activación y el sello de agua	87
Figura 4.8	Detalle del reactor de carbonización-activación.....	88
Figura 4.9	Detalle del sello de agua.....	89
Figura 4.10	Vista general del sistema de adsorción.....	90
Figura 4.11	Características principales del carbonizador - activador	91
Figura 4.12	Características principales del adsorbedor.....	92
Figura 4.13	Vista general del adsorbedor y del carbonizador-activador	94
Figura 4.14	Vista general del adsorbedor	94
Figura 5.1	Extrudidos de mezclas de coque-aglutinante sometidos hasta 453 K con atmósfera oxidante (aire)....	108
Figura 5.2	Muestras de mezclas oxidadas sometidas hasta 823 K.....	109
Figura 5.3	Perfil típico de calentamiento de la etapa experimental de tostado	109
Figura 5.4	Extrudidos de material generados.....	110
Figura 5.5	Extrudidos de material de dos diferentes diámetros generados	111
Figura 5.6	Resultado de la primera carbonización de extrudidos	112
Figura 5.7	Charola para coquización con marqueta de material coquizado.....	113
Figura 5.8	Perfil típico de calentamiento de la etapa experimental de coquización	114
Figura 5.9	Perfil comparativo de la variación de peso con respecto al tiempo de coquización a 823 K	118
Figura 5.10	Perfil de temperatura del proceso de activación a 1123 K	119
Figura 5.11	Variación de la pérdida de peso con respecto al tiempo de activación a 1123 K.....	120

Figura 5.12	Isotermas de adsorción con N ₂ para los materiales	124
Figura 5.13	Variación de la proporción de la porosidad para diversos materiales	124
Figura 5.14	Evolución de la porosidad a través de los procesos de coquización y activación del CAFOB	125
Figura 5.15	Evolución de la porosidad a través de los procesos de coquización y activación del CAFOB	125
Figura 5.16	Evolución del pH a través de los procesos de coquización y activación del CAFOB.....	126
Figura 5.17	Gráfica del ejemplo de la Regla de los Trapecios (Santos, 2004):	127
Figura 5.18	Gráfica del ejemplo de aplicación de la Regla de los Trapecios	129
Figura 5.19	Curvas experimentales de adsorción	133
Figura 5.20	Comparación entre medias individuales de los materiales sin considerar la interacción con los flujos	137
Figura 5.21	Gráfico de categorización normal para la variable C/Co.....	137
Figura 5.22	Comparación entre medias individuales de los flujos de gas sin considerar la interacción con los materiales	138
Figura 5.23	Gráfico de categorización normal para la variable C/Co.....	139
Figura 5.24	Comparación entre medias individuales de C/Co de los materiales con interacción material - flujo...	140
Figura 5.25	Gráfico de medias de C/Co con respecto al flujo y materiales con interacción materiales - flujo	141
Figura 5.26	Gráfico de categorización normal de la variable C/Co.....	141
Figura 5.27	Gráfica de dispersión de datos respecto a los valores medios ($\mu \pm \sigma$).....	142
Figura 5.28	Gráfico de residuales de la variable C/Co	143
Figura 5.29	Gráfico de mínimos y máximos para la variable C/Co.....	144
Figura 5.30	Gráfico de desviación y error estándar para la variable C/Co	144
Figura 5.31	Gráfico de desviación estándar para la variable C/Co.....	145
Figura 5.32	Gráfico de error estadístico para la variable C/Co.....	145
Figura 5.33	Gráfico de medias vs desviación estándar para la variable C/Co	146
Figura 5.34	Gráfico de medias vs varianzas para la variable C/Co	146
Figura 5.35	Gráfico de medias vs errores estándar para la variable C/Co	147

RESUMEN

La presente tesis responde a la hipótesis de que el carbón activado producido a partir de fondos de barril de crudo mexicano (CAFOB), tiene el potencial de ser aprovechado en la desulfuración de gases de combustión.

Para lograr lo anterior se fabricó carbón activado a partir de una mezcla de residuo de vacío y coque de petróleo de crudos mexicanos, mediante la coquización de la mezcla a 823 K y la activación con vapor de agua del coque generado a 1123 K. Posteriormente se realizaron pruebas de adsorción con el material producido y carbones activados comerciales en un reactor de acero inoxidable utilizando una mezcla sintética de gases de combustión similares en composición a los generados durante el quemado de combustible mexicano. La concentración de SO_2 en la mezcla sintética fue de aproximadamente 2 000 ppm.

Se utilizaron carbones activados comerciales, NORIT RB3 y RBHG3, como referencia de capacidad de remoción del SO_2 de la corriente gaseosa de prueba. El carbón activado NORIT RB3 es un material extruido de origen vegetal activado con vapor de agua y que comercialmente se sugiere en la desulfuración de gases, mientras que el carbón NORIT RBHG3 es un material extruido activado con vapor de agua impregnado con azufre, buscando la similitud en azufre del coque experimental.

Tanto el carbón activado experimental únicamente coquizado o con diferentes grados de activación, así como los materiales comerciales se caracterizaron mediante la medición de áreas BET, diámetros de poro y pH.

Para los materiales experimentales y los comerciales se realizaron corridas de adsorción a dos diferentes flujos de la mezcla gaseosa sintética a desulfurar y se midió la concentración del SO_2 a la salida del reactor, manteniendo la temperatura del gas de entrada constante.

Se encontró que el carbón activado experimental CAFOB 180M muestra capacidad de adsorción del SO_2 superior a la del carbón activado comercial NORIT RBHG, y no muy lejano al RB3, mostrándose así el potencial del material experimental obtenido para la desulfuración de gases de combustión generados a partir del quemado de combustibles pesados mexicanos.

ABSTRACT

This thesis answers the hypothesis that the activated carbon produced from Mexican bottom of barrel crude oil can potentially (CAFOB) be used for the flue gases desulfuration.

To achieve this goal, activated carbon was made from Mexican petroleum vacuum residue and petroleum coke, carbonized at 823 K steam activated at 1123 K.

Desulfuration adsorption tests were made in a stainless steel reactor with the experimental coke, experimental activated carbons and commercial activated carbons and a synthetic flue gas mixture similar in composition to flue gases produced from the burning of Mexican heavy fuel oil. The SO₂ content in the synthetic flue gas was about 2 000 ppm.

Commercial activated carbons, NORIT RB3 y RBHG3, were used as reference materials for the SO₂ adsorption capacity tests.

The NORIT RB3 is an extruded water steam activated carbon produced from vegetable matter and suggested for gas desulfuration applications; on the other hand the NORIT RBHG3 is extruded sulphur impregnated steam activated carbon.

All commercial and experimental materials were characterized with the BET area, pore diameter and pH value.

Synthetic gas mixture desulfuration tests were carried out on experimental and commercial sorbents. The SO₂ exit concentration was measured, with constant inlet gas mixture temperature.

The CAFOB 180M experimental activated carbon showed a better desulfuration capacity compared with the commercial activated carbon NORIT RBHG, and an almost similar capacity compared with the RB3, showing in this way the potential of CAFOB for Mexican heavy fuel oil flue gas desulfuration.

1.0 INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES

Los esquemas de desarrollo e industrialización mundiales actualmente están sufriendo transformaciones profundas debido a la fuerte y continua agresión que han causado al ambiente. México se ha adherido a este movimiento y actualmente enfrenta el reto de crecer económica e industrialmente, pero partiendo de la premisa de crecimiento y desarrollo sustentable, aunado a la protección de los ecosistemas y resarcimiento de los daños generados al ambiente por antiguos esquemas de crecimiento. El incumplimiento de esta premisa llevará a la total e irreparable pérdida de uno de los recursos más valiosos del país, la Biosfera (Pulido, 1995).

Los estudios de prospectiva en el mercado petrolero mundial, muestran para el periodo 1990 al año 2010, una tendencia de producción de petróleos cada vez más pesados, con un contenido mayor de azufre, con una disminución de alrededor de 0.4 °API, y un aumento en el azufre del 25 %, pasando el promedio de contenido de éste del 1.18 % al 1.48 % en peso para el mismo periodo (Felten et al, 1993; Inomata et al, 1997).

Difícilmente el petróleo mexicano quedará excluido de este fenómeno de pérdida de calidad, por lo que los requerimientos de energía exigidos para la recuperación y crecimiento de la planta industrial del país son y serán cubiertos en parte mediante el quemado de combustóleo y gas de refinería derivados de petróleos cada vez más pesados y con mayores contenidos de azufre (con un contenido promedio actual del 4.2% en peso), que al ser quemados generan emisiones contaminantes sumamente agresivas al ambiente (Pulido, 1995).

Las razones que conllevan al uso del combustóleo a pesar de su alto impacto ambiental son fundamentalmente su bajo precio (siendo el combustible más barato) y su disponibilidad en el mercado. Históricamente el mercado interno de combustóleo ha crecido a una media anual del 5%, con la excepción de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), en donde se han tomado medidas de sustitución de combustibles en las termoeléctricas. Las proyecciones efectuadas para el lapso 1990-2010 de consumo de combustóleo anticipan un crecimiento sostenido de 5.5% anual a nivel nacional, elevándose el consumo de un poco más de 400 000 BPD para 1990 a 1 200 000 BPD para el 2010. En este contexto en ausencia de medidas de racionalización y eficiencia, el crecimiento esperado en el consumo de la ZMCM será del 4.4 % anual, elevándose el consumo de 28 600 BPD en 1990 a cerca de 71 000 BPD para el 2010. Dentro de los programas de reducción de emisiones contaminantes se ha aplicado el de la producción de combustibles mejorados, como es el combustóleo ligero especial con un máximo de 0.3 % en peso en azufre para su distribución en la ZMCM (Departamento del Distrito Federal, 1990).

A pesar de los grandes esfuerzos e inversiones llevadas a cabo por PEMEX para la producción de combustóleos con un bajo contenido de azufre (0.5% peso) y su aprovechamiento en proceso de fondo de barril, en específico el de coquización, para la producción de hidrocarburos ligeros, el consumo de combustibles pesados de alto azufre (contenidos de azufre superiores al 3% peso) y gas de refinería amargo seguirán siendo considerablemente altos y por ende las emisiones de contaminantes gaseoso ácidos, que aunado al crecimiento constante en la producción de petrolíferos para cubrir los crecientes requerimientos energéticos del país, genera la necesidad de

apoyar los esfuerzos de PEMEX para la protección ambiental y la utilización integral de los recursos petroleros intensificando aún más la investigación, desarrollo y aplicación de tecnologías que disminuyan las emisiones de compuestos de azufre de los gases de combustión y cuya implantación sea viable por parte del usuario final, ya que de no hacerlo el impacto ambiental de un consumo tan alto de combustibles de alto azufre hará más complejas y costosas las acciones correctivas de los daños causados al ambiente y acarreará consecuencias inimaginables a nivel económico, ecológico, cultural y social, por otro lado debe buscarse incesantemente el aprovechamiento integral de los recursos naturales, en este caso el petróleo, aprovechando los residuos pesados y coque como materias primas precursoras de productos de alto valor sin perder su potencial de uso como energético, y como posibles opciones para eliminar las emisiones contaminantes de diferentes procesos como es el quemado de combustóleo (Pulido, 1995).

1.2 CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un material carbonoso procesado con una muy desarrollada estructura porosa y una gran área superficial específica. Básicamente está constituido por carbón (87% a 97%) y contiene además otros elementos como son el hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y otros compuestos ya contenidos en la materia prima originaria o agregada durante su manufactura. El carbón activado también puede contener sustancias minerales en cantidades que fluctúan entre el 1% al 20% y que básicamente son sílice, aluminio, hierro, azufre y metales alcalinos y alcalinotérreos. Estas sustancias a menudo son removidas cuando el contenido de las cenizas baja al 0.1% a 0.2%. El carbón activado tiene la habilidad de adsorber varias sustancias en las fases tanto líquida como gaseosa, siendo la adsorción un fenómeno de superficie. Por esta capacidad de retención de diferentes moléculas en su superficie interna, al carbón activado justificadamente se le denomina como adsorbente. La adsorción de vapores se da en la estructura de microporos y sobre la superficie de mesoporos y macroporos (Jankowska, et al, 1991; Motoyuki, 1990).

1.2.1 Estructura

La estructura porosa (textura) y naturaleza química de la superficie del carbón activado está significativamente relacionada con su constitución cristalina. La estructura microcristalina tipo grafito es la unidad básica del carbón activado, como es el caso del negro de humo. El orden de los átomos del carbón es un microcristal (microcrystallite) elemental que indica similitudes considerables a la estructura del grafito puro, cristal constituido por placas paralelas de anillos condensados hexagonales regulares espaciados 0.335 nm. Este espaciamiento intercapas es el diagnóstico de la interacción de fuerzas de van der Waals. La longitud de la unión "C-C" en capas individuales es de 0.142 nm. Cada átomo de carbón se liga a tres carbonos contiguos mediante enlaces covalentes y el cuarto electrón " π " deslocalizado, puede moverse libremente

en un sistema de dobles enlaces conjugados de anillos aromáticos condensados. Las capas también están espaciadas con respecto a la siguiente de tal manera de que la mitad del átomo de carbón que pertenece a una capa está localizada exactamente sobre o debajo del centro de los anillos hexagonales de las capas adyacentes. La formación de la estructura cristalina del carbón activado comienza de manera temprana durante la carbonización del material original, generándose conjuntos de varios números de anillos aromáticos condensados que son los centros de origen de los cristales tipo grafito. A pesar de tener parecido a los cristales de grafito, existen ciertas desviaciones de su estructura como es la distancia entre capas que en el carbón activado es diferente y varía entre los 0.34 a los 0.35 nm. También la orientación de las capas, a diferencia del grafito, es desordenada y son llamadas estructuras turboestráticas. Este desorden puede deberse a defectos (vacíos en la estructura cristalina) y presencia de heteroátomos agregados en la estructura. Estas estructuras dependen de la materia prima de origen y de la naturaleza y cantidad de sus impurezas, así como de los métodos y condiciones del proceso de producción del carbón activado. Adicionalmente el carbón activado es diferente al grafito en la cantidad y orientación mutua de los cristales. El grado de orden de la estructura cristalina, muy alta en el caso del grafito, está limitada para los carbones activados. Como regla los microcristales logran diámetros entre 1 a 10 nm y usualmente tienen varias capas. Sus dimensiones dependen del tipo de carbón activado y dependen fuertemente de las condiciones del proceso de producción, especialmente temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Los carbones activados con estructuras porosas bien desarrolladas, dureza considerable, bajo grado de grafitación y baja densidad real muestran arreglos caóticos de microcristales, con fuertes enlaces entre ellos, por otro lado, los carbones activados con arreglos cristalinos aproximadamente paralelos y uniones débiles entre ellos muestran estructuras pobremente desarrolladas, alta densidad y son carbones suaves. De esta manera, la materia prima original y los métodos y condiciones de proceso de producción, dan cierta constitución cristalina que a su vez marca las propiedades de los diferentes carbones activados y sus aplicaciones. Particularmente significativa es el grado y naturaleza de su estructura cristalina. Los carbones activados como promedio muestran una estructura interna desarrollada (áreas específicas de 1 000 y hasta 1 500 m²*g⁻¹) y se caracterizan por presentar una estructura capilar polidispersa conformada por poros de diferentes formas y tamaños (Jankowska et al, 1991).

El carbón activado que se emplea para la adsorción de vapores y gases generalmente no presenta estructuras de mesoporos desarrolladas. (Dubinin, 1966). Dentro de sus características físicas el carbón activado generalmente llega a tener un volumen de poros de más de 0.2 cm³*g⁻¹ y en muchas ocasiones es superior al 1 cm³*g⁻¹. El área específica interna es generalmente de 400 m²*g⁻¹ y en muchas ocasiones llega a superar los 1000 m²*g⁻¹. La estructura de los carbones activados está conformada básicamente por una matriz carbonácea porosa, la cual permite el tener grandes extensiones de superficie con respecto a la masa y al volumen del carbón. En el aspecto de las dimensiones de los poros en su radio el intervalo llega a ser de 0.3 a varios miles de nanómetros (NORIT, 1992; De Vooy, 1983).

Manteniendo en mente los radios efectivos y mecanismos de adsorción, Dubinin (1966) propuso tres tipos de poros, siendo esta clasificación la de macroporos, mesoporos antes conocidos como poros transicionales o intermedios, y microporos (Gregg, 1982; IUPAC¹).

Una seria limitación del tamaño de los poros se da en la forma de éstos. Se ha manejado una forma idealizada de tipo cilíndrico cerrado en un extremo, mas sin embargo se ha encontrado por estudios con rayos X que no es el caso. Sin embargo se han propuesto otras formas para explicar ciertos fenómenos que ocurren en estos adsorbentes como son la de cilindro abierto en ambos extremos, la de “botella de tinta” (embudo) y la de tipo cuña (Kipling, 1956).

De acuerdo a la IUPAC¹ los poros se clasifican como microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (diámetro 2 a 50 nm) y macroporos (diámetro > 50 nm), siendo los más abundantes los microporos y mesoporos. Los sistemas porosos tienen las siguientes características:

a) Microporos

Los microporos tienen diámetros menores a 2 nm y son los de menor tamaño. Su radio efectivo es conmensurable a la de las moléculas adsorbidas. La energía de adsorción y por ende los potenciales de adsorción son considerablemente más altos que los correspondientes a los sistemas de mesoporos y macroporos de naturaleza química similar. Debido a la existencia de un campo de fuerzas de adsorción en todo el volumen de microporos, la adsorción de vapor en éstos conlleva al llenado de su volumen, por lo que los conceptos de adsorción de capas y de la superficie del sistema de microporos pierde su significado físico. (Dubinin, 1966).

En los últimos años se ha creado una subdivisión de los microporos conocida como ultramicroporos y supermicroporos, siendo éstos últimos los que se encuentran entre los ultramicroporos y los mesoporos (Gregg, 1982).

b) Mesoporos

Los mesoporos o antes conocidos como poros transicionales (Dubinin, 1966) tienen diámetros que se encuentran en el intervalo de 2 a 50 nm, que son dimensiones mayores a la de las moléculas adsorbidas. Sobre la superficie de éstos ocurren procesos de adsorción monomolecular y polimolecular, formándose capas sucesivas de adsorbato sobre el adsorbente. Por otro lado, el llenado del volumen de poros se da por condensación capilar. Los principales parámetros de estos sistemas son el área superficial, su volumen y su distribución de tamaños. En especímenes comunes de carbón activado el volumen de los mesoporos es relativamente pequeño y se encuentra entre 0.02 a 0.10 cm³*g⁻¹, contando con superficies que van de 20 a 70 m²*g⁻¹ (Dubinin, 1966).

c) Macroporos

Los macroporos tienen diámetros superiores a los 50 nm y debido a su tamaño el área específica que presentan, que típicamente se encuentra entre 0.5 a 2 m²*g, es relativamente baja, por lo que su papel como área dispuesta a la adsorción es poco importante, sin embargo su papel como arterias comunicantes hacia el interior de la matriz carbonosa es primordial permitiendo la difusión de los adsorbatos a las áreas activas de los sistemas de microporos y mesoporos. Los principales parámetros de la estructura de los macroporos son el volumen de éstos por unidad de volumen de adsorbente, su distribución y el área específica (Dubinin, 1966).

¹ IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

1.2.2 Complejos de superficie: Propiedades acido-base de los carbones activados.

Una de las características que se dan al carbón activado durante su activación es la de la cantidad y variedad de complejos de superficie. El carbón activado tiene una cantidad apreciable de hidrógeno y oxígeno, básicamente en las aristas de las moléculas gigantes que conforman las placas planas de carbón. Estos elementos parece ser, son constituyentes esenciales en los carbones altamente adsorbentes. Los átomos de oxígeno e hidrógeno forman complejos de superficie. Estos complejos dan características tipo ácido-base a los carbones, además de proveer la capacidad de adsorción de electrolitos fuertes y débiles. Se ha demostrado que los carbones activados en aire u oxígeno a temperaturas de 1123 K o superiores son de tipo básico y pueden adsorber ácidos, mientras que los carbones activados a temperaturas menores a 873 K son de tipo ácido y adsorben bases (Kipling, 1956).

Existen cuatro diferentes grupos de óxidos de superficie (Motoyuki, 1990):

- Grupos carboxílicos fuertes.
- Grupos carboxílicos suaves que existen como grupos lactona combinados con grupos carboxílicos vecino.
- Grupos fenólicos.
- Grupos carbonil que forman grupos lactona con grupos carboxílicos de tipo II.

Los grupos de óxidos de superficie pueden ser removidos mediante tratamiento térmico de los carbones en una atmósfera inerte o bajo vacío. La evolución de CO₂ es observada a temperaturas inferiores de 873 K y la acidez de la superficie está estrechamente relacionada con la cantidad de CO₂ generada en el proceso (Motoyuki, 1990).

1.2.3 Aplicaciones del carbón activado

Las propiedades adsorbentes del carbón activado se remiten a la antigüedad, conociéndose que Hipócrates y sus seguidores utilizaron este material en polvo para eliminar los olores desagradables (Jankowska et al, 1991; Hassler, 1974) y en la sabiduría popular mexicana se ha utilizado en la eliminación de malos olores en la cocina.

La aplicación del carbón activado por parte del ser humano arqueológicamente data del circa 1600 antes de Cristo, siendo usado en el antiguo Egipto con fines medicinales. En Japón utilizaron en el siglo 13, filtros de carbón activado en un templo en Koshiwara Jingu, Nara (Suzuki, 1990).

El uso industrial del carbón activado data de fines del siglo 18 con el sueco Karl Wilhelm Scheele, quien fue el primero en descubrir (1773) el fenómeno de adsorción de gases en carbón activado y Lovtis, académico ruso, en 1785 descubrió que el carbón vegetal decoloraba soluciones de ácido tartárico. Este descubrimiento llevó a la aplicación, en Inglaterra en 1794, de carbón vegetal para decolorar el almíbar de azúcar de caña. En 1903 Mikhail Tsevet descubre la adsorción selectiva y en 1900-1901 R.V. Ostrejko registró las primeras patentes para fabricación de carbón activado con cloruros metálicos, CO₂ y agua. En Raciborz, Alemania se construyó la primera fábrica de carbón activado en polvo con base a las patentes de Ostrejko. La empresa NORIT de Holanda data de esas épocas. En 1914 se da la activación con cloruro de cinc (Hassler, 1974, Jankowska et al, 1991; NORIT, 1992).

La utilización del carbón activado adquirió particular importancia durante la Primera Guerra Mundial, como sistema de defensa respiratorio contra las armas químicas que afectaban principalmente a través de las vías respiratorias (Hassler, 1974).

Actualmente la producción de carbones activados excede las 500 mil toneladas anuales, siendo los principales productores los países europeos y los del norte de América (Jankowska et al, 1991).

Entre las empresas productoras más importantes a nivel mundial se tiene a NORIT, CALGON CARBON CO., WESTVACO, etc.

El uso de gases tóxicos con fines militares durante la Primera Guerra Mundial, disparó el uso masivo del carbón activado. Actualmente el carbón activado tiene aplicación en la adsorción de gases de desecho y vapores, recuperación de vapores, de contaminantes de soluciones acuosas, en sistemas acondicionadores, tecnologías de vacío, en purificación de sangre, en adsorción de toxinas de fluidos del cuerpo, como soporte de catalizadores, como material de electrodos y está integrado a las telas de trajes espaciales para atender emergencias de tipo químico.(Jankowska et al, 1991; Hassler, 1974; Capelle, 1983):

En la Tabla 1.1 se resumen los tipos de carbones por su aplicación y se explica el tipo de procesos en los que se involucra y observaciones de interés.

Tabla 1.1 Aplicación del carbón activado (Jankowska et al, 1991; Hassler, 1974; Capelle, 1983; NORIT, 1992)

Tipo	Procesos de aplicación	Observaciones
Carbones para fase gaseosa y vapores	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de SO₂, C₂S, H₂S y compuestos organosulfurados. • Eliminación de NO_x con metales catalíticos o sin ellos. • Recuperación de hidrocarburos: petrolíferos, benceno, tolueno, xileno, acetona, aldehidos de bajo peso molecular, dietilen éter, n-alcanos (C₆-C₇), halocarbonos (cloroformo, CCl₄, cloruro de metileno, clorobenceno, C₂S). Generalmente las cantidades de vapores en los gases de desecho son bajas (< 0.5 g*m⁻³), pero su remoción efectiva es a temperaturas no mayores de 313-323 K. • Eliminación de olores desagradables generados por fenoles, clorofenol, piridina, dietil éter, mercaptanos, etc. • Separación de mezclas gaseosas: separación de 	

	<p>benceno de gas de ciudad o gasoliona, propano y butano del gas natural, separación de gases del proceso Fischer-Tropsch a baja presión.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Control de isótopos radioactivos ^{131}I y ^{133}I y de gases nobles (Kr, Xe) generados en los reactores de fisión nuclear. • Mallas moleculares que se caracterizan por su tamaño de poro controlado y pequeño (0.5 - 1.0 nm). Generación de nitrógeno del aire mediante procesos PSA (pressure swing adsorption) • Protección respiratoria utilizando carbones activados impregnados. 	
Carbones impregnados	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Los carbones impregnados de cobre y cromo son buenos adsorbentes de gases tóxicos como son el cloruro de cianógeno, cianuros y arseniuros de hidrógeno. Los carbones impregnados con plata y cobre adsorben del aire cloruros, arseniuros, fosgeno, cianuro de hidrógeno, monóxido de carbono. ◆ De manera general para estos tipos de carbones activados se sabe que: <ul style="list-style-type: none"> ❖ Los impregnadores depositados sobre la superficie del carbón juegan un papel crucial en la adsorción química. ❖ La adsorción irreversible de sustancias tóxicas está relacionado con el mecanismo de reacciones catalíticas y no catalíticas, así como de las reacciones de desorción de los productos. ❖ La presencia de agua adsorbida sobre la superficie del carbón activado y que toma parte en varios procesos juega un papel importante. 	<ul style="list-style-type: none"> • Los carbones activados impregnados han encontrado un papel importante como soporte de catalizadores de reacciones en fase gaseosa. Las sustancias utilizadas para impregnación son compuestos de cobre, cromo, plata, potasio, sodio, cinc, cobalto, manganeso, vanadio y molibdeno, así como algunos compuestos orgánicos tales como la piridina y aminas aromáticas. • Los fenómenos que se dan en este tipo de carbones son los siguientes: <ul style="list-style-type: none"> ➤ Adsorción física ➤ Adsorción química ➤ Reacción catalítica • Las composiciones de sustancias impregnadas son secretos industriales raramente publicados.
Carbones para fase líquida	Industria alimentaria: Se dan aplicaciones en la producción y procesamiento de alimentos para remoción de componentes no deseados de	La adsorción en fase líquida se da con carbones activados granulares,

<p>soluciones. En la industria azucarera, aceitera y de grasas para la eliminación de color. En la industria de bebidas alcohólicas se usa para mejorar el sabor y otras propiedades al eliminar taninos, aceites de fusel, furfural, de brandies, cervezas, vinos, etc.</p> <p>Industria de tratamiento de aguas negras y aguas de desecho e industria de potabilización de agua: En la potabilización y tratamiento terciario de aguas de desecho el carbón activado elimina compuestos tóxicos que se depositan en aguas subterráneas y superficiales de diferentes fuentes antropogénicas. El carbón activado es básico en la eliminación de sustancias refractarias y microcontaminantes (plaguicidas, detergentes, hidrocarburos alifáticos, fenoles, compuestos carcinógenos, metales pesados, etc.) En el manejo de aguas residuales se da la aplicación en los tratamientos terciarios, de elementos tóxicos que haría imposibles los biológicos y en los biológicos combinados.</p> <p>Industrias químicas y farmacéuticas: El carbón activado se usa en la decoloración de sustancias, clarificación de sustancias, eliminación de impurezas, recuperación de compuestos de soluciones diluidas, etc.</p> <p>Aplicación en medicina: El carbón activado elimina sustancias tóxicas tales como sales de metales pesados, alcaloides, barbitúricos, fenoles, alcoholes, insecticidas, defoliantes, purificación de sangre con carbón encapsulado, etc.</p> <p>Material de electrodos y de intercambio iónico: El carbón activado tiene aplicación como material de transferencia de electrodos en celdas de combustible. Generalmente se usan en electrodos porosos para gas. También puede usarse en el intercambio catiónico para preparación de compuestos de alta pureza.</p>	<p>granulados o en polvo.</p>
--	-------------------------------

1.2.4 Propiedades del carbón activado

Uno de los aspectos importantes en la aplicación del carbón activado es la relación existente entre sus propiedades y su aplicación, siendo las más importantes las mostradas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Propiedades del carbón activado (Slejko, 1993; Jankowska et al,1991; Norit, 1998)

Propiedad	Método	Observaciones
Características de adsorción	La capacidad de adsorción es la cantidad de adsorbato retenida por unidad de peso de adsorbente.	De todas las características la capacidad de adsorción es la de mayor importancia en cuanto a los parámetros involucrados en los estudios de viabilidad financiera que son parte fundamental de la aplicación de cualquier tecnología.
Características físicas, químicas y fisicoquímicas	<p>Las principales propiedades del carbón activado son:</p> <p>i.- Densidad de bulto: Las pruebas existentes estandarizadas para medirla son: Carbón activado en polvo: DIN¹ ISO 787, Carbón activado granular: ASTM² D2854</p> <p>ii.- Densidad absoluta: La densidad absoluta es la masa por unidad de volumen del esqueleto de carbón activado no accesible al helio.</p> <p>iii.- Densidad de partículas: Existen aparatos especializados para realizar esta prueba.</p> <p>iv.- Tamaño de partícula: El tamaño de partícula es medible con mallas de acuerdo a las normas DIN 4188, ASTM D2682</p> <p>v.- Caída de presión de camas empacadas.</p> <p>vi.- Resistencia mecánica: La resistencia mecánica puede medirse de acuerdo a los métodos: AWWA³, ICUMSA¹, ASTM D3802</p>	<p>La densidad de bulto es la masa por unidad de volumen incluyendo el sistema de poros y los huecos entre partículas.</p> <p>La densidad de partícula, también conocida como densidad de mercurio y es la masa por unidad de volumen de carbón incluyendo únicamente el volumen de poros.</p> <p>La resistencia mecánica, es la medida de la habilidad del producto a resistir el manejo inherente a un adsorbente granulado.</p> <p>El pH en el carbón activado puede definirse como el pH de una suspensión del material en agua destilada. El valor numérico del pH dependerá de las condiciones de medición tales como el periodo de estancia del material en el agua, temperatura del sistema y la razón de carbón/agua. El carbón activado puede afectar el pH del medio en el que es aplicado dependiendo de las cantidades involucradas de</p>

¹DIN: DEUTSCHE INTERNATIONALE NORME

² ASTM: AMERICAN STANDARD TEST METHOD

³ AWWA: AMERICAN WASTE WATER ASSOCIATION

	<p>vii. Pruebas de adsorción: Las propiedades de adsorción del carbón activado se mide con isoterma en fase líquida existiendo las pruebas: Isoterma de adsorción de fenol, isoterma de adsorción de yodo, isoterma de adsorción de azul de metileno, isoterma de adsorción de fenozona</p> <p>viii. Pruebas fisicoquímicas y químicas: Estas pruebas dan características específicas de la superficie del carbón y su matriz. Entre ellas tenemos: Materia volátil, contenido de humedad, contenido y tipo de cenizas, pH.</p> <p>xix.- Area superficial: El área superficial es medible al menos por dos diferentes métodos incluyendo diferentes tamaños de poros: Adsorción de yodo: ASTM D 4607-86 Adsorción de nitrógeno. Adsorción de helio.</p> <p>xx.- Geometría de la partícula.</p> <p>xxi.- Distribución de tamaños: Está definida por la fracción de material que pasa a través o es retenida por cierto tamaño de malla.</p> <p>xxii.- Tamaño efectivo: Es el diámetro en mm de la partícula más grande debajo de la cual se contiene el 10% de la muestra en peso.</p> <p>xxiii.- Coeficiente de uniformidad:</p>	<p>éste, siendo significativo el efecto en sistemas sensibles al pH, por lo que el pH del carbón activado debe ser debidamente seleccionado, siendo el mejor de los casos el de carbones de pH neutro (pH =6.0 – pH= 8.0). Por ejemplo en las aplicaciones de tipo industrial a sistemas líquidos, en la decoloración de azúcares derivados del maíz, un pH bajo da mejor efecto, pero afectará negativamente en la remoción de hierro. El pH de los carbones activados es derivado básicamente de radicales de tipo inorgánico. Después de la activación los carbones activados son generalmente de naturaleza alcalina. (Hassler, 1974)</p> <p>La geometría de la partícula es un factor determinante en la caída de presión existente a través de una cama empacada de adsorbente granular y puede ser un factor importante en la dispersión y filtración subsecuente en adsorbentes en forma de polvo. La geometría de la partícula está eventualmente definida por la distribución del diámetro medio de la partícula, tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad.</p>
--	--	---

¹ ICUMSA: THE INTERNATIONAL COMMISSION FOR UNIFORM METHODS OF SUGAR ANALYSIS

	Este coeficiente está definido como la razón de la partícula más grande por debajo de la cual se contiene al 60% del material en peso con respecto al tamaño efectivo. (ASTM D-2652-94, NORIT,1998)	
Capacidad de regeneración	La capacidad de regeneración está definida como la capacidad económicamente recuperable en un cierto número de ciclos de adsorción-desorción, siendo las formas de regeneración de tipo térmico y con vapor de agua.	<p>Para el caso de la regeneración con vapor de agua se tiene como dato práctico la utilización de $0.13 - 1.07 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0.5 - 4 \text{ lb}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{ft}^{-3}$).</p> <p>En el proceso de regeneración térmica se tienen los siguientes intervalos generales del proceso:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Secado : 373 K - 423 K (100°C – 150 °C) ➤ Vaporización del adsorbente: 523 K – 1023 K (250°C– 750°C) ➤ Carbonización de adsorbente químicamente adsorbido: 1073 K – 1248 K (800 °C – 975 °C)

1.3 TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTIÓN

Históricamente el arranque y diversificación de las tecnologías para el tratamiento de efluentes gaseosos puede encontrarse en el año de 1850 en Inglaterra, siendo en ese entonces el dióxido de azufre el principal contaminante a controlar. Posteriormente, el desarrollo de tecnologías para el tratamiento de otras especies químicas contaminantes (NOx, COV, H₂S, dioxinas, compuestos organoclorados, etc.) fueron surgiendo a través del tiempo y con diferentes ritmos de desarrollo, como una consecuencia de las presiones jurídicas de los Estados, una vez causados los daños a las personas y al ambiente (Pulido, 1995).

Actualmente las tecnologías disponibles para el tratamiento de efluentes gaseosos pueden ser agrupadas de la siguiente manera (Pulido, 1995):

Tabla 1.3 Clasificación de tecnologías para el tratamiento de efluentes gaseosos (Pulido, 1995)

I. Por tipo de proceso	II. Por el tipo de especies químicas removidas	III. Por el tipo de precursor	IV. Por el medio de dispersión del secuestrante
<ul style="list-style-type: none"> • De reactivos regenerables. • De reactivos no regenerables. 	<ul style="list-style-type: none"> • Desulfuración. • Desnitrificación. • Combinados SO_x/NO_x. • Otros. 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalíticos. • No Catalíticos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Húmedos. • Semihúmedos. • Secos.

En la Figura 1.1, se ubican las tecnologías que utilizan carbón activado en el tratamiento de gases de combustión.

Dentro de este abanico de opciones, las tecnologías basadas en carbón activado básicamente se pueden ubicar como procesos de reactivos regenerables, secos, no catalíticos, aunque también pueden ser de tipo catalítico y no regenerables. Con respecto a las especies químicas removidas, las tecnologías basadas en carbón activado abarcan la desnitrificación, la desulfuración, el tratamiento combinado SO_x/NO_x y otros tipos de gases y vapores, como pueden ser compuestos orgánicos volátiles, H₂S, CS₂, compuestos ácidos halogenados, dioxinas, etc. (Pulido, 1995).

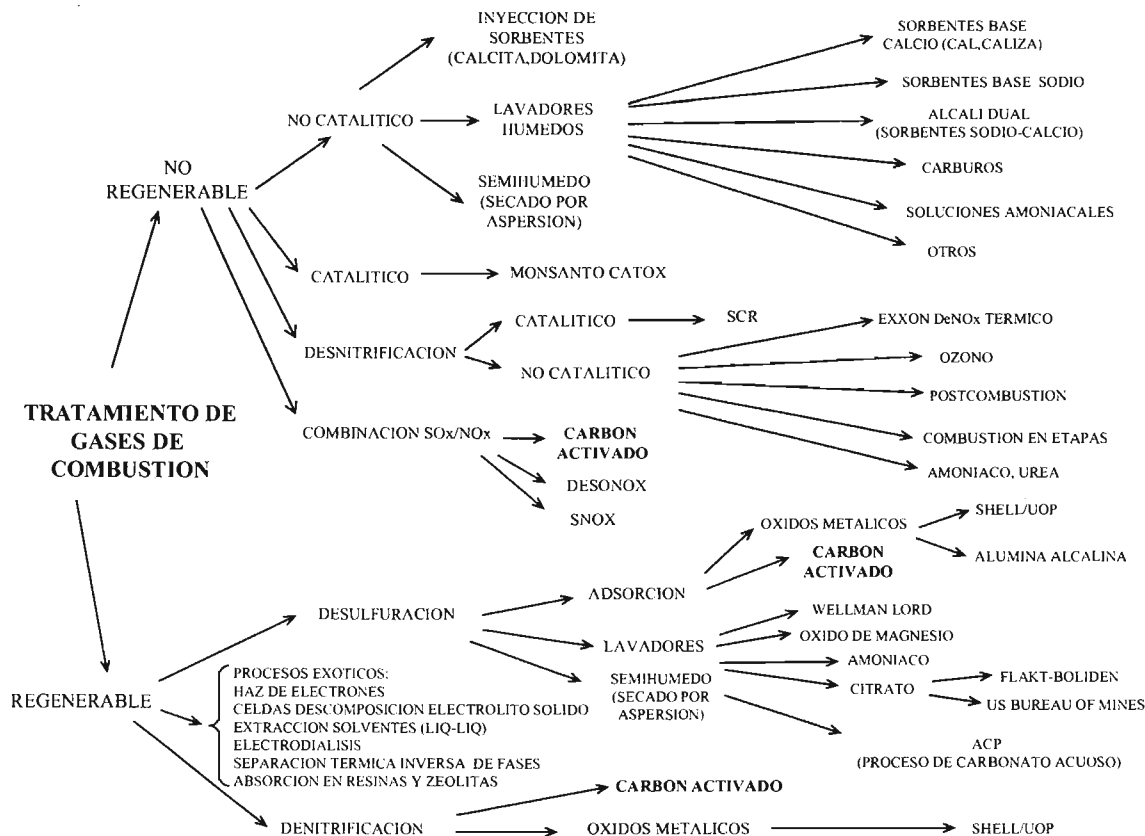


Figura 1.1 Opciones tecnológicas para la desulfuración de gases de combustión. (Pulido, 1992)

1.3.1 Aplicación del carbón activado en el tratamiento de gases de combustión: desulfuración

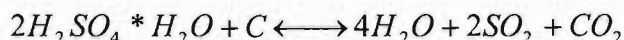
Entre los procesos que de manera específica tratan corrientes gaseosas amargas y que actualmente operan a nivel comercial o prototipo se tienen:

- **Reinluft-Chemiebau** (Furkert, 1973):

El proceso Reinluft, es uno de los más antiguos procesos de desulfuración de gases de combustión, es de tipo seco y tiene la capacidad de remover también otro tipo de compuestos contaminantes. Utiliza adsorbentes carbonosos regenerados térmicamente. Se ha desarrollado desde 1957 con éxitos a nivel industrial desde entonces. Los productos del proceso son ácido sulfúrico, oleum, trióxido de azufre estabilizado o dióxido de azufre líquido. El material adsorbente carbonoso se genera a partir de la carbonización a baja temperatura de bitúmenes y carbones jóvenes de tipo lignítico o bituminoso, obteniéndose coques que posteriormente son activados. El tamaño de partícula utilizado es de 3 a 30 mm. El proceso de adsorción se realiza a temperaturas ligeramente elevadas (323 K – 433 K) y a contracorriente en un lecho móvil,

generándose catalíticamente sobre la superficie del adsorbente el trióxido de azufre a partir del dióxido de azufre adsorbido. Posteriormente el trióxido de azufre se hidrata con el vapor de agua contenido en los gases de combustión formándose ácido sulfúrico.

El proceso de regeneración se da a 673 K con la eliminación del vapor de agua del material adsorbente, y la transformación del SO_3 a SO_2 al reaccionar con el carbón con la formación de CO_2 :



El carbón adsorbe dióxido de azufre así como trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico que en el proceso de regeneración se recupera como dióxido de azufre.

El proceso también es capaz de adsorber y desorber haluros de hidrógeno sin modificarlos, así como óxidos de nitrógeno. El proceso es adaptable después del precalentador de aire. Con este proceso se han obtenido eficiencias de remoción superiores al 90 % de SO_2 y del 80 % al 90 % en cenizas

- **Bergbau Forschung** (Richter, 1987; Richter, 1985):

El proceso Bergbau Forschung fue desarrollado por Bergbau Forschung GmbH en Essen, Alemania para la remoción de SO_2 y NO_x mediante la utilización de coque de carbón activado para la adsorción de los SO_x y por vía de reducción catalítica de los NO_x mediante la inyección de amoníaco, lográndose así la remoción simultánea de estos contaminantes de las corrientes de gases de combustión. El proceso se maneja a contracorriente entre los gases de combustión y los gránulos de carbón activado, con una temperatura de los gases de combustión de 393 K en una cama móvil, en dos etapas. En la primera etapa se efectúa la adsorción de los SO_x , posteriormente entre la primera y la segunda sección se inyecta el amoníaco a los gases de combustión, reaccionando el amoníaco con los NO_x y obteniéndose como producto vapor de agua y nitrógeno. El SO_2 residual reacciona posteriormente con el amoníaco en exceso formando sulfato de amonio. El carbón activado saturado es removido de la primera etapa y se envía a regeneración térmica manejándose un intervalo de temperaturas de 673 K – 723 K, obteniéndose una corriente rica en SO_2 (25 – 30 % vol.) y que puede procesarse a azufre elemental, ácido sulfúrico o dióxido de azufre líquido.

La reducción catalítica de los NO_x con coque activado puede efectuarse a temperaturas inferiores a los 363 K, fenómeno que puede aprovecharse en estos sistemas.

El proceso de regeneración térmica provoca la destrucción de la matriz carbonácea al reaccionar el ácido sulfúrico con ésta.

Se reportan eficiencias de remoción del 90 al 98 % para el SO_x en plantas piloto y comerciales en un intervalo de capacidades de tratamiento de gases de combustión de 10 000 a 658 000 $m^3 \cdot h^{-1}$ (STP) y concentraciones de SO_2 que van desde los 85 hasta los 3 800 $mg \cdot m^{-3}$ base seca.

- **Sulfreen** (Krill, 1973):

La empresa Lurgi Apparate-Technik desarrolló en cooperación con SNPA el proceso Sulfreen. En éste se utiliza carbón activado de poro muy amplio e impregnado con catalizador. El proceso requiere de superficies superiores a los 1 000 $m^2 \cdot g^{-1}$. El requerimiento del tamaño de poro se da

debido a la facilidad que muestra para la libre difusión de los gases durante la adsorción y para la remoción del azufre en el proceso de regeneración térmica que utiliza nitrógeno como medio inerte. El proceso se ha aplicado para el tratamiento de gases de deshecho de las plantas Claus. El proceso es de tipo discontinuo, que de manera práctica operativa puede comportarse como un proceso continuo, mediante el arreglo de los adsorbedores. La reacción es ligeramente exotérmica. La eficiencia de remoción es del 85 % al 90 % para gases con concentraciones de 10 000 ppm a 20 000 ppm de SO_2 y temperaturas de entrada de 391.5 K – 405 K (118 °C-132 °C). El carbón activado utilizado se puede regenerar mediante calentamiento de 388 K (116 °C) hasta 772 K (499 °C) utilizando una corriente de nitrógeno. Durante el calentamiento hasta los 572 K (299 °C) se eliminan el CO_2 y agua, y alcanzando los 672 K (399 °C) se desorbe el azufre como azufre elemental. Posteriormente se enfría el carbón y los gases de regeneración aprovechándose esta energía en la generación de vapor saturado de 583.96 kPa (4.8 bar) En este proceso de regeneración se tuvo que enmascarar la superficie de carbón con silicatos, para evitar reacciones indeseables del azufre al ligarse químicamente en las áreas activas del carbón activado a temperaturas superiores a los 672 K (399 °C), reduciendo la capacidad del carbón después de la regeneración.

- **Hitachi** (Jankowska et al, 1991):

En el proceso Hitachi los gases de combustión se limpian de material particulado mediante eliminadores de polvos para posteriormente enviarse a una serie de adsorbedores empacados con carbón activado y que forman parte de un sistema de adsorbedores en paralelo. El proceso se realiza a temperaturas que exceden los 373 K. De manera simultánea, una serie paralela de adsorbedores es regenerada mediante el lavado con una solución concentrada de ácido sulfúrico y posteriormente con una de ácido sulfúrico diluido y finalmente con agua. Esta solución se somete a un proceso de limpieza del aceite que llega a contener en un separador de aceites y se concentra a un 70 % mediante evaporación. Después de pasar por un enfriador y una centrífuga, el ácido se bombea a tanques de almacenamiento. Mientras en una batería de adsorbedores se realiza la limpieza de gases de combustión, otra batería se lava y otra se realinea al proceso aún conteniendo agua de lavado (por arriba del 50 % en humedad), sin embargo se realiza allí el secado y purificación parcial de los gases de combustión, el cual se mezcla corriente abajo con la corriente desulfurada de gases de combustión. La duración de las diferentes etapas son: Purificación 30 h, lavado 20 h y secado 10 h. El grado de purificación de los gases es por arriba del 90%.

- **Westvaco** (Ball, 1972):

El proceso Westvaco es de tipo lecho fluidizado en multietapas, seco y con reciclado continuo. Se basa en carbón activado generado a partir de carbón mineral con transformación del SO_2 a azufre elemental. Se tienen eficiencias del 90 % a casi 100 % en remoción de cantidades de SO_2 que van desde 1 500 a 2 000 ppm. El proceso inicia la adsorción del SO_x en carbón activado a 366.5 K – 422 K (93 °C – 149 °C) en donde los SO_x se convierten a H_2SO_4 al reaccionar con el

carbón y el vapor de agua adsorbida. El carbón agotado posteriormente se puede lavar con agua obteniéndose una solución de ácido sulfúrico al 15 %-20 % o puede ser sometido a regeneración térmica produciéndose SO_2 concentrado con consumo de la matriz carbonácea y que posteriormente puede ser materia prima para producir ácido sulfúrico del 98 %, el tercer método pone en contacto al carbón agotado con una corriente de H_2S , reduciéndose a azufre elemental al H_2SO_4 y SO_x adsorbidos, posteriormente se recupera el azufre elemental de la matriz carbonácea, a 810.9 K (538 °C) con un gas inerte y el azufre remanente sobre la superficie del carbón se pone en contacto con hidrógeno generado a partir de gas natural o carbón mineral, regenerándose así el carbón y generándose el H_2S requerido en la etapa de reducción del SO_x y ácido sulfúrico adsorbidos a 422 K (149 °C).

Existen otros procesos comerciales como son:

- Sumitomo.
- Sulfacid.
- Sulfosorb.
- Thiocarb.

Dependiendo del proceso, se tratan corrientes contaminadas con sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, etc., pudiéndose obtener como producto secundario azufre elemental, ácido sulfúrico y dióxido de azufre concentrado principalmente.

Cabe recordar que la selección de un sistema de reducción de especies contaminantes contenidas en corrientes gaseosas debe efectuarse de manera integral, ya que éste únicamente transferirá los contaminantes de los gases a otro medio (sólido, líquido o gaseoso), afectando o sin afectar su composición química, obteniéndose un subproducto sobre el cual se tiene un mayor control en su manejo, pero sin ser el punto final del proceso de eliminación o aprovechamiento, por lo que se debe considerar con la misma seriedad la solución práctica que tendrá que aplicarse para la disposición final o aprovechamiento de los subproductos generados durante el tratamiento.

Una de las aplicaciones principales de la adsorción en fase gas, se da en la remoción de componentes tóxicos sulfurosos (SO_2 , H_2S , CS_2 y compuestos organosulfurados) de gases de desecho (NORIT, 1992).

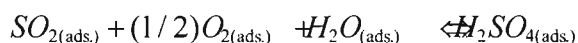
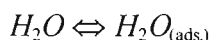
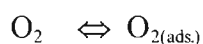
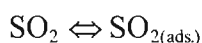
El SO_2 se genera principalmente en procesos de combustión, industrias metalúrgicas ferrosas y no ferrosas y en las plantas petroquímicas y de refinación. El azufre contenido en combustibles y minerales se transforma a SO_2 en los procesos de combustión.

La emisión de SO_2 a la atmósfera en países industrializados llega a varias decenas de millones de toneladas, siendo así su recuperación un problema ecológico y comercial, ya que el SO_2 es materia prima para la fabricación del ácido sulfúrico (Horne, 1978; Norman, 1990; Jankowska et al, 1991)

De entre las varias tecnologías para recuperar y neutralizar el SO_2 de gases de combustión el carbón activado juega un papel importante con eficiencias de remoción mayores al 90 %, siendo el coque activado, en el área de los procesos industriales de tratamiento de gases de combustión,

el único sólido que actúa simultáneamente como adsorbente y catalizador en el intervalo de temperaturas de 380 K – 440 K (106 °C – 167 °C) (Knoblauch, 1981; Jankowska et al, 1991).

En el caso de corrientes gaseosas con dióxido de azufre, pero que no contienen oxígeno ni vapor de agua, el proceso de adsorción del dióxido de azufre es puramente físico, pero en el caso de los gases de combustión, que además de otros componentes (NOx, cenizas, etc.) contienen vapor de agua, oxígeno y dióxido de azufre y en los intervalos de temperaturas en que se operan las tecnologías, las reacciones que se dan sobre la superficie del carbón son las de adsorción del dióxido de azufre, de oxígeno y vapor de agua y la oxidación catalizada del dióxido de azufre por el sustrato carbonoso a trióxido de azufre, con la posterior formación de ácido sulfúrico y su dilución parcial, como se muestra a continuación (Jankowska et al, 1991; Kostka, 1989, Richter, 1987):



En este caso el azufre queda atrapado sobre la superficie del carbón activado en tres formas: como dióxido de azufre físicamente adsorbido; como una solución de ácido sulfúrico y como compuestos de azufre ligados a la superficie carbonácea (Steiner, 1975; Jankowska et al, 1991, Kostka, 1989).

El proceso de oxidación del SO₂ a SO₃ ocurre sobre la superficie del carbón. Conforme el proceso de oxidación se da sobre la superficie del adsorbente el número de centros activos decrece debido a que los productos formados permanecen sobre la superficie y bloquean los centros activos. Por otro lado el tamaño de la partícula tiene influencia en los tiempos de difusión requeridos de los gases a adsorber siendo inversamente proporcional el tamaño de la partícula de adsorbente respecto a su capacidad de adsorción de SO₂. También el tamaño y distribución de poros es importante en la adsorción y catálisis del SO₂ sobre carbón activado, encontrándose el que para obtener una dependencia lineal entre el área del adsorbente y la cantidad de SO₂ adsorbido, la matriz carbonácea debe contar con poros de diversos tamaños, por el contrario, si la matriz carbonácea tiene en su mayor parte poros de tamaño pequeño, la capacidad de adsorción y catalítica del adsorbente carbonoso disminuye de manera importante. También Siedlewski (1964) ha encontrado que el azufre elemental adicionado a la matriz carbonácea produce un incremento en los sitios activos de adsorción y oxidación del SO₂ (Siedlewski, 1964).

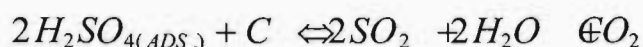
Existe la posibilidad con ciertos materiales carbonosos como son los carbones antracíticos y bituminosos, que muestran propiedades catalíticas reduciendo a los SOx directamente a azufre elemental en un 90 % siendo el restante 10 % subproductos tales como H₂S, oxisulfuro de carbono, disulfuro de carbono, etc. en el intervalo de temperatura de 823 K – 1073 K y que es la base del proceso industrial Resox de la compañía Foster Wheeler (Steiner, 1975; Jankowska et al, 1991, Kostka, 1989).

Las proporciones de las tres formas dependen de la temperatura de los gases y de su composición. Las altas temperaturas favorecen una mayor proporción de ácido sulfúrico mientras que las bajas temperaturas hacen casi equiparable la relación de dióxido de azufre a ácido sulfúrico (Jankowska et al, 1991).

El calor de reacción del SO_2 a @ $T=273.15 \text{ K}$ es de $q = 49\,371 - 36\,693 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ de gas adsorbido (Gregg, 1934).

El intervalo óptimo de temperatura de gases de combustión recomendados en la literatura para la desulfuración con carbón activado es de 393 K a 423 K (Knoblauch, 1981; Juengten, 1977; Richter, 1990; Kamatsubara, 1984; Kusabe, 1988; Ratcliffe, 1980; Kotska, 1989).

La reacción que se da durante la desorción térmica es:



comenzando a los 473 K y prácticamente lográndose en su totalidad a los 723 K (Steiner, 1975, Knoblauch, 1981).

Cabe hacer notar que los gases de combustión en los sistemas de recuperación de calor de energía mediante el aprovechamiento de la energía de los gases de combustión para transferirla al aire de combustión, por diseño generalmente para combustóleo con alto contenido de azufre, se marca en 423 K como nivel más bajo, por lo que un sistema que aproveche el carbón activado como medio de remoción debe colocarse después de estos equipos. La temperatura mínima en gases de combustión se debe a que por debajo de la temperatura de rocío ácido y que en el caso del quemado de los combustóleos pesados se encuentra muy cercana a los 423 K , generaría atmósferas corrosivas que atacarían a los materiales de construcción de ductos, periféricos y chimenea al formarse soluciones de ácido sulfúrico.

Por experiencias anteriores se ha concluido que resulta más importante el efecto del aumento en la temperatura de los gases de combustión que el del aumento en el flujo del gas a tratar. De no tenerse altos contenidos de compuestos orgánicos volátiles, no deberían darse problemas de ignición del carbón activado por temperaturas elevadas del gas con presencia de oxígeno. El manejo y control del adsorbedor diseñado en experiencias anteriores resulta ser relativamente sencillo y únicamente requiere el no rebasar la temperatura de ignición del carbón activado, que se presume similar a la del carbón activado comercial, debido a la prácticamente total eliminación de compuestos volátiles durante su procesamiento. Para el carbón activado comercial esta temperatura es de más de 743 K y que en los calentadores a fuego directo y calderas es una temperatura no deseable en los gases de combustión de salida del equipo desde el punto de vista del aprovechamiento de la energía (método ASTM D3466; Pulido, 1995; NORIT, 1992).

Dependiendo del proceso, se tratan corrientes contaminadas con sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, etc., pudiéndose obtener como producto secundario azufre elemental, ácido sulfúrico y dióxido de azufre concentrado principalmente. Cabe recordar que la selección de un sistema de reducción de especies contaminantes contenidas en corrientes gaseosas debe efectuarse integralmente, ya que éste únicamente transferirá los

contaminantes de los gases a otro medio (sólido, líquido o gaseoso), afectando o sin afectar su composición química, obteniéndose un desecho sobre el cual se tiene un mayor control en su manejo, pero sin ser el punto final del proceso de eliminación, por lo que se debe considerar con la misma seriedad la solución práctica que tendrá que aplicarse para la disposición final o aprovechamiento de los desechos generados durante el tratamiento (Pulido, 1992).

Dentro de las posibles tecnologías con carbón activado se seleccionó para su investigación y desarrollo la de tipo seco, sin catalizador para el tratamiento de SO_x (óxidos de azufre) con la finalidad de aplicarlo a equipos de capacidades medianas o pequeñas y posiblemente grandes.

En cuanto a la forma del carbón activado para el tratamiento de gases se manejan gránulos o extrudidos (pellets) preparados a partir de polvo de carbón coquizado y aglutinantes provenientes de resinas del carbón, del petróleo o de tipo natural. El tamaño y forma de los gránulos para la adsorción en gas es la de gránulos extrudidos en forma de cilindros de 4 a 6 mm o gránulos de carbón triturado de malla 4/8 a 10/20 (Motoyuki, 1990).

Con base en experiencias anteriores (Pulido, 1995) se sugiere el que los procesos de coquizado se realicen a 823 K y el de activación sea con vapor de agua a 1123 K con tamaños de partícula de 2 - 4 mm ya sea como extrudidos (pellets) o gránulos, dependiendo de la materia prima. Este tamaño se seleccionó tomando en cuenta los tamaños de gránulos comerciales y lo reportado en la literatura.

Las temperaturas de desorción para el carbón activado utilizado en la desulfuración de gases de combustión que se han reportado en la literatura se encuentran entre los 523 K a 653 K (Carrasco, 1992).

Dentro de las posibles tecnologías con carbón activado se selecciona para el estudio de prefactibilidad la de tipo seco, sin catalizador para la desulfuración con carbones activados generados a partir de asfaltenos y coque del petróleo y que pueden presentar propiedades interesantes dado que contienen los mismos metales utilizados en los carbones impregnados con la finalidad de aplicarlo a equipos de capacidades medianas o pequeñas y posiblemente grandes.

1.4 PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

1.4.1 Materias primas en la generación de carbón activado

Prácticamente cualquier material que contenga carbón de manera importante puede ser un precursor carbonoso. Las principales propiedades de los carbones activados dependerán del tipo y propiedades de la materia prima generadora.

Una peculiaridad acerca de las materias primas del carbón activado estriba en que no puede saberse a priori si un material carbonoso es utilizable para la producción de carbón activado para una aplicación específica como puede ser la desulfuración y/o desnitrificación de gases de combustión, tratamiento de aguas, etc. De hecho, un material carbonoso pudiera no requerir activación e inclusive carbonización alguna para el mismo servicio, como sucede con algunos carbones antracíticos y bituminosos (Pangiatidis, 1988; Fukert, 1973; Knoblauch, 1977).

Las materias primas utilizadas son entre muchas: madera (aserrín), carbón vegetal, turba, coque de turba, carbones minerales, semillas duras de frutas, coque de carbón mineral, concha de coco, asfaltenos, coque del petróleo, PVC, PVDC, llantas, cenizas, polímeros, sacarosa, etc. (Jankowska et al, 1991; NORIT, 1992; Fukert, 1973; Kanotsubara, 1984; Ratcliffe, 1980; Carrasco, 1992; Juengten, 1977; ASTM, 1986; Pulido, 1995, Suzuki, 1990).

El material carbonoso que constituye la materia prima del carbón activado generado mediante el método de activación con vapor de agua debe cumplir ciertos requerimientos, siendo los más importantes los siguientes (Cheremisnoff, 1978):

- ❖ Bajo contenido de materia volátil.
- ❖ Alto contenido de carbón elemental.
- ❖ Una porosidad definida.
- ❖ Suficiente resistencia al desgaste.

Debido a que las materias primas naturales de tipo carbonoso no cumplen con todos estos elementos, se requiere de su carbonización. Cuando se requieren conformar gránulos o extrudidos (pellets) con materiales que tengan o no las características anteriormente enlistadas, se utilizan aglomerantes que son carbonizables, formándose gránulos homogéneos como resultado de policondensaciones y polimerizaciones. La estructura porosa del material procesado sufre una serie de cambios durante los tratamientos térmicos. Para el caso de carbones no aglomerables, se da un incremento en el volumen de macroporos hasta los 873 K a 973 K. Un calentamiento posterior provoca la compresión del material y decremento del volumen de poros. Para el caso de carbones aglomerables, el proceso es más complejo, sin embargo en el proceso de calentamiento principal, el volumen de poros se incrementa y el carbón pasa al estado plástico, destruyéndose su estructura porosa inicial. Un calentamiento posterior produce la evolución de sustancias volátiles de la masa plástica, solidificada formándose un sistema de poros ramificados. Las últimas etapas se dan de una manera similar a la de los carbones no aglomerados (Cheremisnoff, 1978).

Los productos del petróleo como son asfaltenos, negro de humo y coque han sido utilizados como precursores de carbón activado. En los E.E.U.U. se produce carbón activado granular de fracciones líquidas del petróleo. El coque del petróleo puede activarse con vapor a 1123 K, llevando al coque hasta un quemado del 55 %. En lechos fluidizados la activación se realiza a 1143 K durante 10-13 h. Además de vapor de agua puede utilizarse como agente activador CO_2 o aire. El área superficial del coque activado de esta manera llega a ser de $400\text{-}650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que son valores límites característicos de carbones activados típicos. Estos carbones se usan básicamente en la purificación de aguas de desecho. Pueden obtenerse carbones con mayores áreas superficiales mediante la oxidación del coque con ácido nítrico. Los residuos de destilación del

petróleo y asfaltenos pueden procesarse a carbones activados, generándose extruídos de mezclas de asfaltenos con azufre (Jankowska et al, 1991, Suzuki, 1990).

1.4.1.1 Aglutinantes para la preparación de carbones activados extruídos.

Los carbones activados de alto grado son obtenidos mediante el mezclado preliminar del material carbonoso crudo con plastificantes que usualmente son resinas de madera, del carbón o de otros materiales. Se han incluido resinas y derivados del petróleo en los desarrollos. A la fecha no ha sido posible el proveer principios claros para la selección de agentes aglutinantes para la extrusión de gránulos de carbón activado, sin embargo Morgan y Fink (Morgan, 1946) proponen que el aglutinante debe fundirse en una gran proporción durante la carbonización, ser un compuesto de tamaño molecular relativamente pequeño y exhibir una temperatura de carbonización alta, con la finalidad de lograr gránulos con propiedades mecánicas adecuadas para el uso en los procesos de adsorción. De manera comercial es práctica común el utilizar resinas de maderas duras, sin embargo también se utilizan otros materiales. Las sustancias contenidas en el aglutinante deben favorecer la aglomeración de las partículas de carbón, sin embargo también van a afectar el desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados y su resistencia mecánica. Debido a la reducción de resinas de maderas, se han estado buscando sustitutos tales como las resinas generadas en la carbonización de carbones minerales, de generadores y asfaltos del petróleo (Jankowska et al, 1991, Hassler, 1974).

1.4.1.2 Los fondos de barril como materias primas para la generación de carbón activado

Como ya se había mencionado en el apartado de las materias primas utilizadas para la generación de carbón activado, los productos del petróleo como son asfaltenos, negro de humo y coque han sido utilizados como precursores de carbón activado, mientras que por otro lado, los residuos de destilación del petróleo y asfaltenos pueden procesarse a carbones activados, generándose extruídos de mezclas de asfaltenos con azufre (Jankowska et al, 1991).

Para ampliar el panorama de la importancia de los CAFOB, a continuación se explica brevemente los procesos que originan las materias primas carbonáceas precursoras.

1.4.1.2.1 Residuo atmosférico y de vacío como origen de los Fondos de Barril

En el proceso de destilación del petróleo se realizan separaciones mediante operaciones unitarias (básicamente vaporización, fraccionamiento, calentamiento, condensación y enfriamiento) que aprovechan las diferencias en volatilidades de los distintos componentes existentes en los crudos. El petróleo es una mezcla compleja de compuestos constituidos básicamente por carbono e hidrógeno, y en menores cantidades azufre, oxígeno, nitrógeno y metales tales como el vanadio, hierro, sodio, cromo, etc. (Nelson, 1958).

De estos compuestos el oxígeno se puede encontrar como ácidos nafténicos; el azufre como azufre libre, sulfuro de hidrógeno y en compuestos orgánicos tales como los mercaptanos, los alquil sulfatos y alquil sulfitos. En ocasiones algunos de estos compuestos de azufre se generan durante la destilación y refinación del crudo (Nelson, 1958).

Durante el proceso de refinación, las dos primeras etapas de separación de componentes del petróleo se dan en la destilación atmosférica (Figura 1.2) seguida de la destilación a vacío (Figura 1.3). De los principales productos que se obtienen en estos procesos se tienen a los fondos de barril, que son las fracciones más pesadas y se les denominan residuo atmosférico y de vacío. Es en estos dos productos en los que se concentran las fracciones más pesadas del crudo, así como los metales y gran parte del azufre contenido en éste. Estos residuos sirven posteriormente como materias primas para la conformación de combustóleo, mediante dilución de éstos con aceites cíclicos ligeros, como asfaltos, asfaltos rebajados o como insumos para procesos que utilizan tecnologías de conversión de fondo de barril.

De manera general las primeras tecnologías comerciales para conversión de fondos de barril fueron de rechazo de carbón, del tipo térmico como viscorreducción y coquificación retardada, o de separación física como las de desasfaltación, siendo los esquemas basados en la coquización los más probados a nivel industrial (Rodríguez, 1984; Krasuk, 1980; Inomata, 1997).

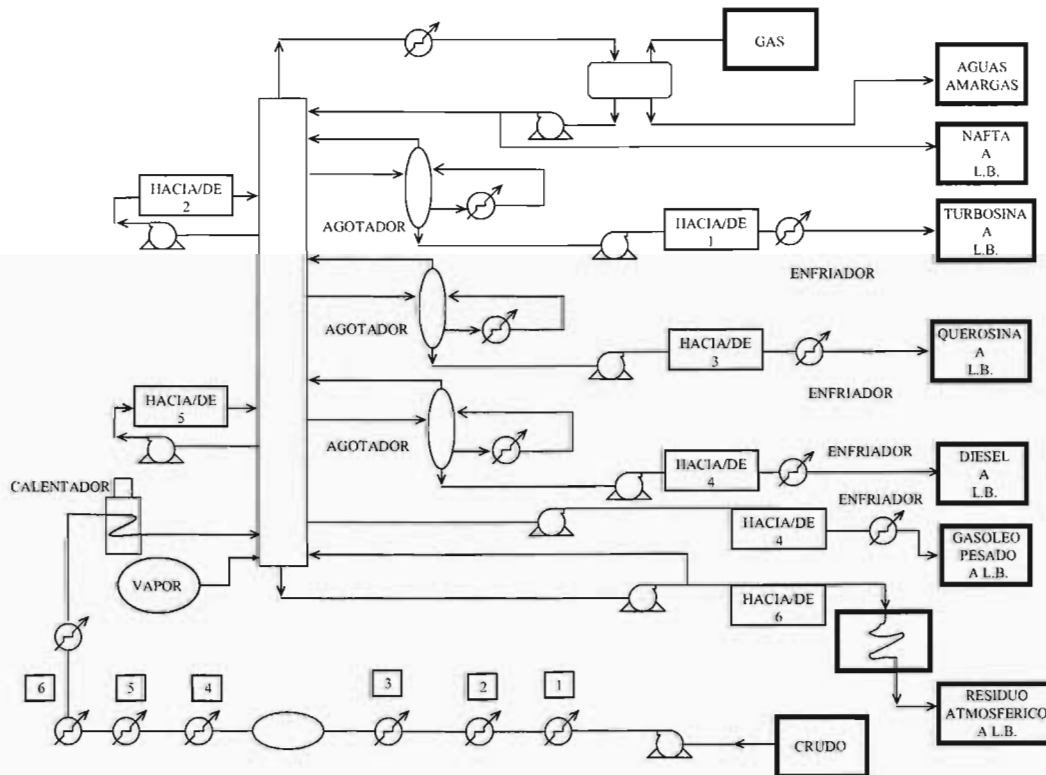


Figura 1.2 Diagrama de flujo de destilación atmosférica de crudo (Instituto Mexicano del Petróleo, sin fecha)

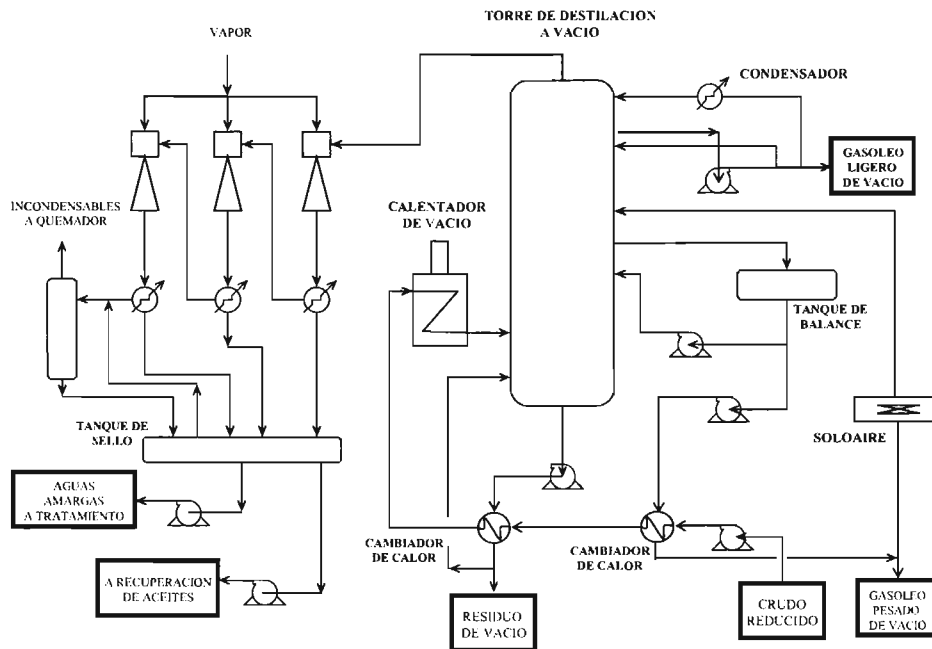


Figura 1.3 Diagrama de flujo de destilación a vacío de crudo (Instituto Mexicano del Petróleo, sin fecha)

En México los principales crudos procesados en las instalaciones de refinación de PEMEX son el crudo Istmo y el crudo Maya, siendo éste último el de menor calidad. Las características principales de ambos crudos se resumen en la Tabla 1.4, que se muestra a continuación (Petróleo Internacional, 1991):

Tabla 1.4 Principales características de los crudos mexicanos procesados en México (Petróleo Internacional, 1991; PEMEX, abril 1980)

Parámetro	Crudo	
	Istmo	Maya
Gravedad (°API)	34.8	22.2
Azufre (% peso)	1.5	3.3
Viscosidad (cSt @ 20 °C)	7.4	205
Punto de fluidez (°C)	-45	-36
Carbón Conrad (% peso)	4.0	12.0
Acidez (mg/KOH/g)	0.14	0.28
Vanadio/Níquel (ppm)	41/7	314/52
Hierro/Cobre/Zinc (ppm)	1.6/< 0.1/1.1	4.4/0.3/8.7
Insolubles C ₅ (%peso)	2.5	17.1
Insolubles C ₇ (%peso)	0.7	10.9
C ₅ (% vol.)	0.2	0.1

Los asfaltenos contenidos en los crudos pesados y que se concentran en el residuo atmosférico y de vacío, son generalmente componentes de muy alto peso molecular e insolubles en n-heptano, compuestos por unidades estructurales recurrentes concatenadas, teniendo cada unidad un núcleo policíclico aromático al cual se encuentra asociada una cadena alquídica y un anillo nafténico. Además las moléculas de asfaleno se encuentran asociadas para formar macromoléculas o micelos dispersos en el crudo pesado. Las moléculas de asfaleno consisten básicamente de un promedio de cinco a siete anillos de condensación laminados con tamaños de 1.2 a 1.6 nm. Las macromoléculas de asfaltenos de crudos pesados contienen azufre y metales tales como vanadio, níquel, hierro, sodio, potasio, etc. y que se encuentran como compuestos organometálicos (Shiroto, 1983).

Con respecto a las características de los residuos atmosféricos y de vacío, o fondos de barril generados a partir de los crudos Istmo y Maya, se tienen los siguientes parámetros mostrados en la Tabla 1.5, manteniendo en mente que los fondos de barril obtenidos actualmente en los sistemas de refinación mexicanos se encuentran aproximadamente entre estos valores dado que actualmente se refinan mezclas de ambos crudos dependiendo la mezcla a refinar de la plataforma de exportación y los mercados internacionales del petróleo.

Tabla 1.5 Características principales de los residuos atmosférico y de vacío obtenidos a partir de los crudos Istmo y Maya (Petróleo Internacional, 1991; PEMEX, abril 1980)

Parámetro	Crudo			
	Istmo		Maya	
	Residuo atmosférico	Residuo de vacío	Residuo atmosférico	Residuo de vacío
Escala de ebullición (°C)	> 360	> 540	> 360	> 540
Rendimiento (% vol.)	43	19.5	58.2	38.5
Gravedad (°API)	15.8	9.2	8.9	3.6
Azufre (% peso)	1.9	3.9	4.3	5.3
Viscosidad (cSt @ 20 °C)	32	360	965 (@ 100°C)	2 600 000 (S.F.S. @ 50 °C)
Hierro (ppm)				9.0
Cobre (ppm)				0.7
Níquel (ppm)				105
Vanadio (ppm)				605
Carbón Ramsbottom (% peso)	7.8	15.2	16.7	24.3
Vanadio/Níquel (ppm)	82 / 14	175 / 30	490 / 80	710 / 118
NC ₅ insolubles (% peso)	5.0	10.4	23.3	33.5
Penetración (25°C, 1/10 mm)	> 380	> 380	No Disponible	90 (100 /5/25, 0.1 mm)

Los residuos de vacío y atmosférico sirven de materia prima para otros procesos de recuperación que se caracterizan por las condiciones severas del proceso, siendo las más típicas la del proceso

de reducción de viscosidad y la de coquificación dentro del amplio abanico existente de tecnologías de aprovechamiento de fondos de barril como se muestra en la Figura 1.4. En ambos procesos se somete al residuo a condiciones tales de temperatura que provocan rompimiento de las moléculas de hidrocarburos generándose compuestos de cadena más corta y carbono o coque del petróleo, con la diferencia de que en el primer proceso el coque se deposita sobre la superficie de los serpentines de los hornos reactores con su destrucción posterior mediante combustión, mientras que en la coquificación se recupera el coque como un residuo.

De manera general en el proceso de aprovechamiento de fondos de barril por rechazo de carbón, en el que se genera coque como residuo final, se realiza el procesamiento del residuo a temperaturas de 755 K – 783 K en la tecnología de coquización retardada (Figura 1.5), dentro de calentadores a fuego directo para después pasar a tanques con tiempos de residencia relativamente largos, reduciéndose la temperatura de la corriente a 711 K – 739 K dado que la reacción es de tipo endotérmico. Dos diferentes mecanismos de reacción generan el coque en estas condiciones de temperatura-tiempo. En uno la suspensión coloidal de asfaltos y resinas se precipita generando estructuras amorfas de coque que a su vez sufren ruptura en los grupos alifáticos. Por otro lado también se llevan a cabo reacciones de polimerización y condensación de aromáticos con la formación de coque de apariencia más cristalina. El proceso de coquización de lecho fluidizado (Figura 1.6), en comparación con el de coquización retardada, es de mayor severidad obteniéndose como producto coque con altos contenidos de impurezas (Jakob, 1971; Rodríguez, 1984.)

En México, actualmente existe una planta de coquización de lecho fluidizado en vías de conversión a coquización retardada en Cd. Madero, Tamaulipas y una de coquización retardada en en la refinería de Cadereyta, Nuevo León, y se tiene planeado incrementar la capacidad de coquización retardada de los fondos de barril a una capacidad de conversión futura que oscila entre los 228 mil BPD a 771 mil BPD para después del año 2002 y que dependerá de los recursos financieros de PEMEX. El aprovechamiento de los fondos de barril reduciría la generación actual de combustóleo pesado de 34 mil BPD a 14.1 mil BPD considerando el procesamiento de una mezcla de crudos de 57 % Maya, 30 % Istmo y 13 % de otros crudos (Willars, 1998).

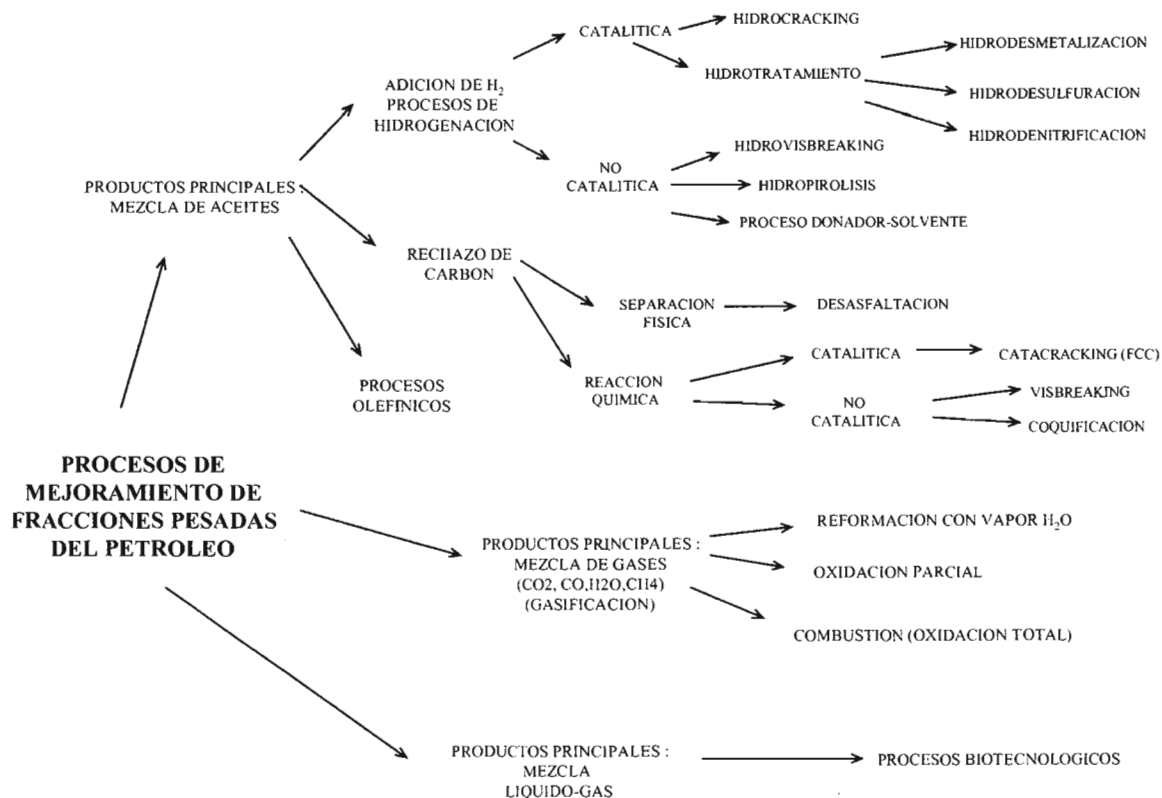


Figura 1.4 Opciones tecnológicas de aprovechamiento de fondos de barril (Pulido, 1992)

Se pueden generar 3 tipos de coque (Jakob, 1971):

- Coque esponjoso: Se genera a partir de fondos de barril de alto contenido de asfaltenos y resinas generándose un coque con un alto contenido de impurezas, presentando poros pequeños de paredes gruesas y sin interconexión entre poros.
- Coque tipo panal: Se produce de fondos de barril con bajo contenido de resinas y asfaltenos, mostrando poros unidireccionales y con conexión entre poros.
- Coque tipo aguja: Se produce de materiales con alto contenido de aromáticos, generándose un coque con una alta conexión entre poros y de baja resistencia mecánica.

Las características del coque obtenido y su pureza marcan las posibilidades de su aprovechamiento como combustible o como materia prima en la producción de ánodos, carburos, carbón activado, etc. (Jakob, 1971).

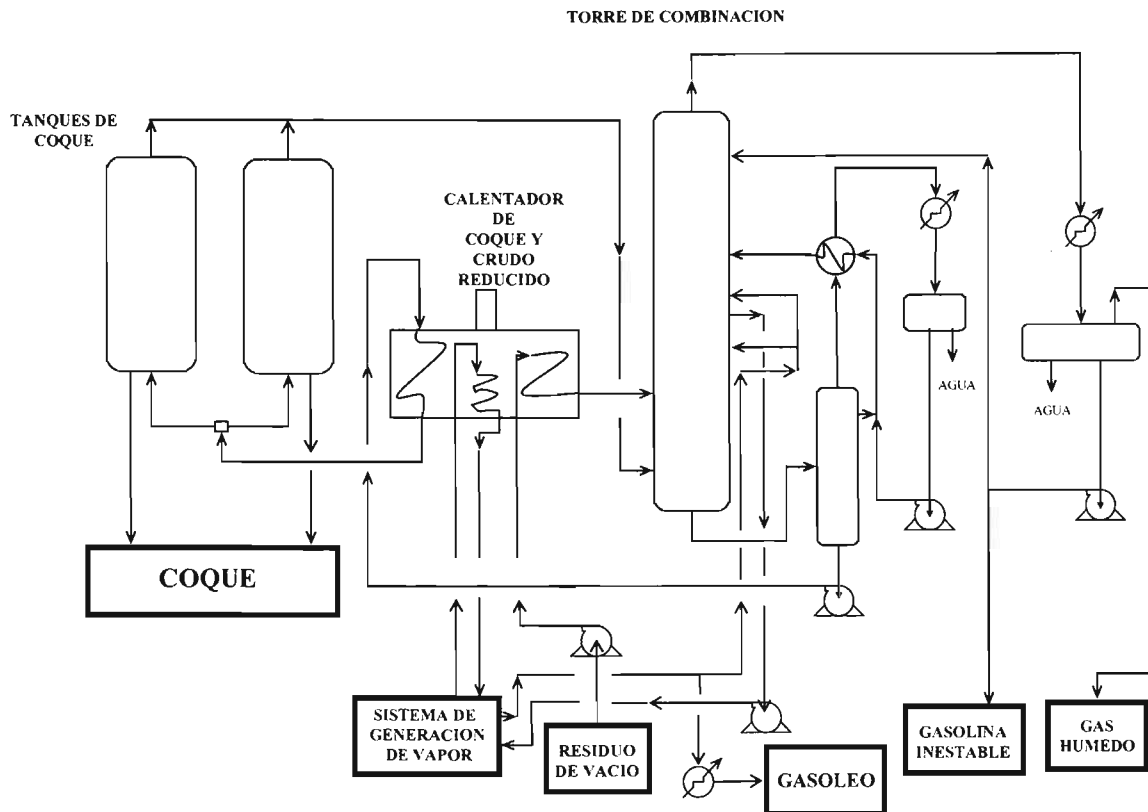


Figura 1.5 Diagrama de flujo de coquización retardada (Nelson , 1964)

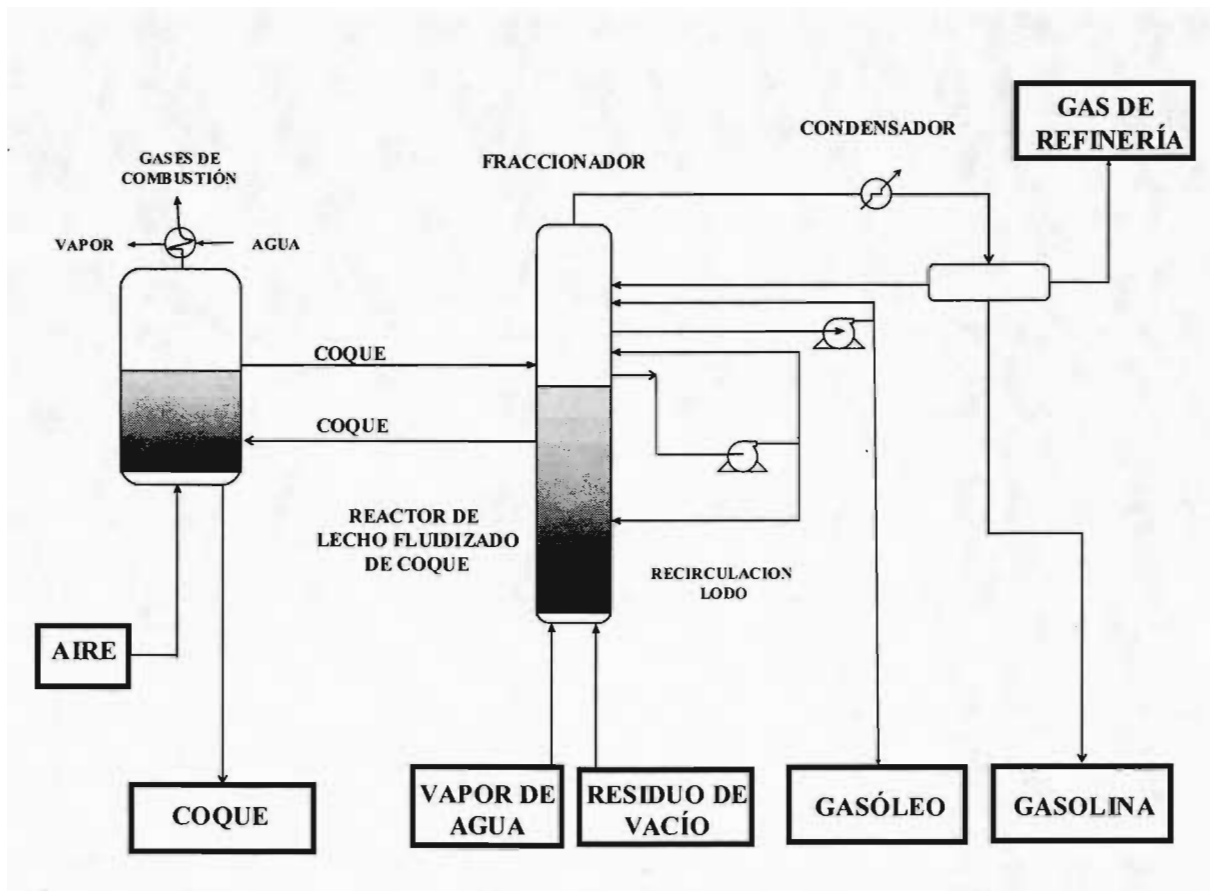


Figura 1.6 Diagrama de flujo de coquización fluidizada (Nelson, 1964)

Los asfaltenos y coque son subproductos de bajo valor comercial extraídos de las fracciones más pesadas del petróleo y que concentran los contaminantes contenidos en el petróleo (azufre y metales) y que actualmente son únicamente aprovechadas como combustibles de baja calidad dada la cantidad de contaminantes que contienen.

El coque del petróleo se usa de manera comercial, básicamente como combustible. El coque en México tiene contenidos muy altos de contaminantes como se muestra en la Tabla 1.6, por lo que su valor comercial es muy bajo, teniendo (PEMEX, sin fecha; Nelson, 1964).

Tabla 1.6 Análisis típico del coque (Pemex, sin fecha)

Parámetro	Composición (% peso)
Azufre	5.7
Materia volátil	5.34
Humedad	1.07
Cenizas	0.378
Carbono	88.3 - 92.5
Hidrógeno	1.6 - 2.1
PCI	31 233.6 kJ*kg ⁻¹

El asfalto No. 6 tiene una temperatura de inflamación de 557 K y de ablandamiento de 320 K (PEMEX, sin fecha).

1.4.2 Experiencias internacionales en la generación de CAFOB

Son escasas las referencias bibliográficas referentes a la producción de CAFOB, detectándose a la fecha únicamente un artículo en donde se indica la propuesta de la generación de CAFOB a partir de petróleos de origen mexicano (Pulido, 1992).

Existen algunos desarrollos experimentales que aprovecharon fondos de barril y que a continuación se resumen.

Pertamina y Pundiyanto trabajaron con coque "verde" obtenido a partir de petróleo Dumai (Pundiyanto, 1996).

Las propiedades de este precursor carbonoso se resumen en la Tabla 1.7 .

Tabla 1.7 Análisis del coque verde de crudo Dumai (Pundiyanto, 1996)

Parámetro	Composición (% peso)
Azufre	Máx 0.5
Materia volátil	14.54
Humedad	0.62
Cenizas	0.34
Carbono	84.5

Nurlatifah y Pundiyanto (Pundiyanto, 1996) encontraron que la activación física con CO₂ como agente activador resulta, para este coque, menos eficiente que la activación química con KOH como se muestra en la Tabla 1.8, sin embargo en otros trabajos (DiPanfilo, 1996) se menciona que la activación química con este reactivo aplicado a residuos del petróleo de otras fuentes geológicas resulta contraproducente.

Tabla 1.8 Resumen de resultados de los experimentos de Pertamina (Pudiyanto, 1996)

Caso	Tamaño	Pretratamiento	Condiciones		Agente activador	Índice de Iodo (mg*g ⁻¹)	Área (m ² *g ⁻¹)
			Carbonización	Activación			
A	Coque malla 4	-----	673 K por 2 horas	973 K por 3 horas	CO ₂	85.69	79
B	Coque malla 200	Mezcla bitúmen de carbón mineral	-----	-----	-----	-----	-----
	Pellets malla 4-8	Recubrimiento con coque calcinado	a) 383 K por 2 horas b) 873 K por 3 horas	1173 K por 3 horas	CO ₂	-----	698.8
		Mezcla coque + KOH (1:4 ,KOH:Coque)	Carbonización-Activación 723 K por 1 hora - 1123 K por 1.5 horas		KOH	-----	2 054

Di Panfilo y Egiebor (DiPanfilo, 1996) trabajaron con coque generado a partir del tratamiento de arenas bituminosas de noreste de Alberta, Canadá.

El coque utilizado tiene las siguientes características como análisis aproximado, mostrado en la Tabla 1.9 .

Tabla 1.9 Análisis aproximado de coque de arenas bituminosas de Alberta (DiPanfilo, 1996)

Parámetro	Magnitud (%peso)
Azufre	6.8
Materia volátil	7.1
Humedad	1.8
Cenizas	6.0
Carbono	85.1
Hidrógeno	2.1

DiPanfilo y Egiebor concluyen en su trabajo que es factible la obtención de CAFOB utilizando coque y el método de carbonización-activación con vapor de agua como agente activador y logrando carbones activados con áreas de superficie moderadas y volúmenes de microporos comparables a la de carbones activados comerciales. Como referencia utilizan los parámetros comunes de productos comerciales que muestran áreas superficiales dentro del intervalo que va de los 100 - 1 200 m²*g⁻¹ y volúmenes de poro entre 0.2 -1.0 cm³*g⁻¹. Los datos experimentales están comprendidos en estos intervalos como puede observarse en la Tabla 1.10. Por otro lado el CAFOB generado con vapor de agua muestra un 40% del volumen como microporos y el 60% restante como mesoporos. La utilización de un pretratamiento químico en el proceso para este tipo de sustrato resultó contraproducente, ya que la pérdida de material durante el proceso es

mucho mayor respecto al proceso que utiliza vapor de agua, de hecho el CAFOB generado mediante vapor de agua muestra un área superficial y mejores propiedades de adsorción respecto al pretratado con una solución de KOH. Cabe hacer notar que en la prueba de adsorción de yodo, el CAFOB pretratado químicamente presentó una mayor capacidad, debido en parte al óxido de potasio residual sobre la superficie de la muestra (DiPanfilo, 1996).

Tabla 1.10 Resumen de resultados de los experimentos de DiPanfilo (DiPanfilo, 1996)

Caso	Tamaño	Pretratamiento	Condiciones		Agente activador	Indice de yodo (mg*g ⁻¹)	Azul de metileno (m ² *g ⁻¹)
			Carbonización	Activación			
Referencia	Malla 325	-----	673 K		-----	28	8.2
A-9	Malla 38-841µm	-----	6.9 K*min ⁻¹ por 2 horas hasta llegar a 1123 K	1123 K por 2 horas	Vapor de agua	-----	-----
A-17	Malla 38-841µm	-----	6.9 K*min ⁻¹ por 2 horas hasta llegar a 1123 K	1123 K por 6 horas	Vapor de agua	200	80-100
A-11	Malla 38-841µm	Aplicación en solución equivalente a 4% peso KOH respecto a peso coque	6.9 K*min ⁻¹ por 2 horas hasta llegar a 1123 K	1123 K por 6 horas	KOH + Vapor de agua	-----	-----
A-18	Malla 38-841µm	Aplicación en solución equivalente a 4% peso KOH respecto a peso coque	6.9 K*min ⁻¹ por 2 horas hasta llegar a 1123 K	1123 K por 6 horas	KOH + Vapor de agua	235-300	55

Tabla 1.11 Resumen de resultados de los experimentos de DiPanfilo (DiPanfilo, 1996)

Caso	Indice de iodo (mg*g ⁻¹)	Azul de metileno (mg*g ⁻¹)	Pérdida de material (%)	Área BET (m ² *g ⁻¹)	Volumen de microporos (cm ³ *g ⁻¹)
Referencia	28	8.2	-----	4.6	0.004
A-9	-----	-----	22.7	118.8	0.079
A-17	200	80 - 100	60.0	318.6	0.244
A-11	-----	-----	45.3	87.5	0.069
A-18	235 - 300	55	85.4	176.3	0.164

Pokonova ha realizado investigaciones para la utilización de residuos de petróleo en la producción de adsorbentes carbonosos como son los residuos de la pirólisis térmica, azufre, furfural grado industrial y bitúmenes. Pokonova reporta la generación de CAFOB a partir de un residuo con la composición mostrada en la Tabla 1.12 (Pokonova, 1996).

Tabla 1.12 Análisis aproximado de residuo pirólisis térmica utilizado por Pokonova (Pokonova, 1996)

Parámetro	Composición (%peso)
Azufre	2.3
Asfaltenos	24.5
Carbón residual	39.4
Carbenos, carboides	6.6

Pokonova mezcló el residuo con azufre elemental en una relación de 1 a 0.20 en % peso, para posteriormente someterlo a calentamiento durante 1.5 horas a 388-390 K. El producto anterior se molió y se mezcló con furfural grado industrial en una relación de 20:35 (%peso), para posteriormente agregarle 45 % peso de bitúmen ácido proveniente del tratamiento del benceno, seguido de un tratamiento térmico a una temperatura de 373 K por 8 horas. El producto, una furanoformalita, se mezcló posteriormente con polvo de carbón mineral de Kuznetsky, Rusia y resinas de madera (Pokonova, 1996).

Pokonova concluye que este tipo de residuos, subproducto del proceso de pirólisis térmica, conformados por azufre y furanoformolitas, son precursores carbonosos adecuados para la generación de carbones activados con estructura microporosa primaria bien desarrollada, una distribución de poros aceptable y un contenido heteroatómico significativo. Finalmente concluye que estos adsorbentes son adecuados para los procesos de separación de gases, como por ejemplo: limpieza de aire de instalaciones nucleares, procesos de adsorción de baja temperatura, y procesos de tipo criovació (Pokonova, 1996).

En otros trabajos Pokonova reporta la generación de carbones activados mediante la mezcla de un 8 - 15% en peso de asfaltos con carbón mineral o la adición de asfaltos como aglutinante. Esta combinación de materias primas genera adsorbentes que exceden los parámetros estructurales microporosos. Tabla 1.13 y Tabla 1.14 (Pokonova, 1992).

Tabla 1.13 Resumen de resultados de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)

Caso	Asfaltenos (%peso)	Resina de madera (%peso)	Polvo de carbón mineral (%peso)	Volumen total (cm ³ *cm ⁻³)
Referencia AG-2	---	---	---	0.58
1B	8	30	62	0.70
2B	8	29	63	0.72
3B	13	28	72	0.65

Tabla 1.14 Resumen de resultados de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)

Caso	Volumen total (cm ³ *cm ⁻³)	Volumen microporos (cm ³ *cm ⁻³)	Volumen mesoporos (cm ³ *cm ⁻³)	Volumen macroporos (cm ³ *cm ⁻³)	Actividad estática benceno (g*L ⁻¹)	Actividad de adsorción de yodo (%)
Referencia AG-2	0.58	0.29	0.05	0.24	----	87
1B	0.7	0.29	0.08	0.33	181	107
2B	0.72	0.3	0.1	0.32	215	112
3B	0.65	0.28	0.05	0.32	153	92

Otro método de generación de CAFOB es la de copolicondensación utilizando residuos del petróleo. La alta reactividad de los compuestos asfalteno-resinosos ofrece la posibilidad de producir adsorbentes con cadenas cruzadas sin incrementar la temperatura de proceso (Pokonova, 1996).

También los CAFOB a partir de la carbonización a baja temperatura de residuos del petróleo (asfaltitos), dan como resultado adsorbentes de características similares o superiores a los comerciales para aplicaciones en limpieza de soluciones de alta concentración. Se encontró el que los residuos con diferente contenido de asfaltenos generan CAFOB con valores similares en cuanto a los parámetros de estructura porosa, sin embargo el contenido de resinas y aceites determina diferentes estructuras del semicoque, siendo éstas más regulares y condensadas. Esta característica permite la posibilidad de controlar la relación de la cantidad de mesoporos respecto a la de microporos y la distribución de éstos. Por ejemplo un semicoque generado a partir de un

residuo con un mínimo de asfaltenos presenta el máximo volumen de microporos, mientras que un residuo con alto contenido de asfaltenos produce un semicoque de alto contenido de mesoporos (Pokonova, 1996).

El efecto de la diferente composición de los asfaltitos (Tabla 1.15) se muestra en la Tabla 1.16 en los coques generados y en en la Tabla 1.18, en los productos finales en su composición básica y de heteroátomos (Pokonova, 1996).

Tabla 1.15 Composición de asfaltitos utilizados en los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)

Petróleo	Semicoque generado	Composición de asfaltitos (% peso)			Contenido de heteroátomos (% peso)		
		Aceite	Resinas	Asfaltenos	S	N	O
Arlan	CA-1	12.6	8	79.40	5.45	0.85	2.04
Arlan	CA-2	21.9	28.1	50	5.15	1.34	1.43
West Siberia	CA-3	24.2	41	34.8	3	0.97	1.33

Tabla 1.16 Características de semicoques producidos de diferentes asfaltitos de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)

Adsorbente	Semicoque	Composición (% peso)			Nivel de activación (%)	Densidad (g*cm ⁻³)
		Semicoque	Carbón mineral	Resina de madera		
K-1-0	CA-1	48	18	34	0	0.77
K-1-56	CA-2	48	18	34	56	0.50
K-2-0	CA-3	48	18	34	0	0.77
K-2-56	CA-1	48	18	34	56	0.51
K-3-0	CA-2	45	18	37	0	0.77
K-3-50	CA-3	45	18	37	50	0.42

Tabla 1.17 Características de adsorbentes producidos de diferentes asfaltitos de los experimentos de Pokonova (Pokonova, 1996)

Adsorbente	Volumen total de poros (cm ³ *g ⁻¹)	Volumen de poros (cm ³ *cm ⁻³)			Razón de C/H	Heteroátomos (% peso)
		Microporos	Mesoporos	Macroporos		
K-1-0	0.26	0.01	0.04	0.21	5.52	8.7
K-1-56	0.71	0.14	0.14	0.29	7.35	12.56
K-2-0	0.25	0.01	0.04	0.22	5.62	8.5
K-2-56	0.72	0.15	0.15	0.29	7.22	12.35
K-3-0	0.25	0.10	0.04	0.22	6.04	8.15
K-3-50	1.08	0.18	0.22	0.22	8.06	12.41

Los adsorbentes se prepararon mezclando de 8 - 13% de asfaltitos, 26 - 30% de resina de árbol y 59 - 62% de carbón mineral pulverizado. La mezcla fue extruida a 323 K – 353 K (50°C - 80°C) en extrudidos (pellets) de 2 - 2.5 mm de longitud, y los extrudidos (pellets) fueron secados a 373 K (100 °C) en una atmósfera de CO₂ por espacio de 30 min. El proceso de carbonización se realizó elevando la temperatura de 373 K a 723 K (100°C a 450°C) y en una segunda etapa calentando de 723 K a 1073 K (450 a 800 °C) durante 1 hora. Una vez alcanzados los 1073 K (800°C) se mantuvo ese nivel de temperatura por espacio de 40 min en una atmósfera de CO₂, para posteriormente sustituir el CO₂ por vapor de agua a una temperatura comprendida en el intervalo de 1073 K – 1093 K (800 - 820°C) (Pokonova, 1996).

Los materiales generados fueron probados en procesos de adsorción de cianuros de metales preciosos, con especial interés en los cianuros de oro y plata. Los adsorbentes con mejores características fueron los de mayor contenido de heteroátomos y proporción de tipo de microporos (Pokonova, 1996).

1.4.3 Fabricación del carbón activado

La fabricación de carbón activado impregnado o sin impregnar generalmente tiene dos etapas que son (Jankowska et al, 1991, Norit, 1998):

- a) Carbonización
- b) Activación

a. Carbonización

La carbonización es la etapa más importante dado que en ésta se generan la estructura inicial de poros. El proceso de activación solamente desarrolla la estructura porosa en la misma dirección. Los gránulos de material carbonoso y aglutinante se secan a 473 K (200 °C) para remover el exceso de fracciones de bajo punto de ebullición y para darles resistencia mecánica, para después carbonizarlos entre los 773 K – 1073 K (500 - 800 °C).

La oxidación superficial del material mejora la resistencia mecánica y densidad de los gránulos.

Los materiales para generación de carbones activados de aplicación vapor-gas deben ser:

- ❖ Bajos en materia volátil.
- ❖ Altos en contenido de carbón elemental.
- ❖ Porosidad definida.
- ❖ Resistencia mecánica.

La materia prima carbonizada tendrá ciertas propiedades dependiendo de:

- ❖ La temperatura final de carbonización.
- ❖ Tiempo de carbonización.
- ❖ Velocidad de incremento de temperatura en el proceso de carbonización.
- ❖ Atmósfera de pirólisis.

La carbonización de gránulos puede realizarse en:

- Hornos con transferencia de calor a través de las paredes.
- Hornos rotatorios con fuente de calor interna y externa.
- Lechos fluidizados.

La investigación actual se centra en los lechos fluidizados para carbonización y de manera industrial se realiza a 873 K (600 °C) y velocidades de calentamiento de 100 a 300 K*h⁻¹.

b. Activación

La activación se efectúa con gases oxidantes tales como vapor de agua, CO₂, O₂ a altas temperaturas. Durante el proceso el carbón reacciona con el agente oxidante con el desarrollo de la estructura porosa. El proceso es complejo y heterogéneo.

La temperatura tiene un papel preponderante en el proceso y la velocidad de oxidación está limitada por la reactividad de la materia prima hacia el agente oxidante, siendo el requerimiento menor a mayor reactividad.

Durante el proceso se dan fenómenos en función del porcentaje de carbón oxidado y que son:

- ❖ Ampliación de entradas de poros.
- ❖ Desarrollo de micro y meso poros (IUPAC micro: radio $<2\text{nm}$, meso: $2\text{nm}<\text{radio}<50\text{nm}$).
- ❖ Desarrollo de supermicroporos.
- ❖ Desarrollo de meso y macroporos con pérdida de resistencia mecánica (IUPAC macro: radio $>50\text{nm}$).

Así la activación depende de:

- ❖ Tipo de materia prima usada en la carbonización.
- ❖ Condiciones de pirólisis.
- ❖ Materia volátil y cargas contenidas en la materia carbonizada.
- ❖ Temperatura de activación.
- ❖ Espesor de la capa carbonizada.
- ❖ Tipo de gas activador y composición.
- ❖ Flujo de gas a través del reactor.

1.4.4 Regeneración del carbón activado

La regeneración del carbón activado consiste en la remoción de las sustancias adsorbidas de su superficie restituyendo en lo posible sus propiedades de adsorción iniciales, con la finalidad de recuperar el material adsorbido y de reutilizar el carbón activado (Jankowska et al, 1991; Slejko, 1993).

La regeneración depende del tipo de adsorción que puede ser química y/o física. La adsorción física es un proceso reversible sin ser muy compleja la regeneración. La regeneración de quimisorción es más compleja debido a las fuerzas intermoleculares en juego del adsorbato y adsorbente.

Los cambios de regeneración y métodos se obtienen experimentalmente y dependen de tres factores principales:

- ❖ Temperatura del horno.
- ❖ Tiempo de regeneración o reactivación.
- ❖ Grado de saturación del carbón.

El producto de la cantidad de carbón reactivado después de la reactivación y su actividad de adsorción respecto al carbón inicial son parámetros convenientes para caracterizar las propiedades generales del carbón reactivado.

Los métodos de regeneración son (Jankowska et al, 1991; Slejko, 1993):

i) Térmica y gaseosa:

Se utilizan gases calientes en especial vapor de agua sobrecalentado. El carbón activado para tratamiento de gases de combustión se regenera en hornos rotatorios o de múltiples hogares a 1143 K – 1253 K (870 °C – 980 °C) y con tiempos de 10 min a 30 min.

En el caso de la regeneración con vapor de agua, ésta se realiza a 373 K–393 K (100 °C– 120 °C), en el caso de mezclas de vapor de agua-gases se efectúa a 1023 K – 1123 K (750 °C – 850 °C), siendo los gases N₂, CO₂, gases de combustión o aire.

ii.) Métodos químicos y de extracción:

La extracción puede realizarse con solventes orgánicos como es el caso de la remoción de azufre con CS₂, que puede formarse en la desulfuración de gases de combustión. En la regeneración química pueden utilizarse ácidos orgánicos e inorgánicos como es el clorhídrico, nítrico, acético, perclórico, sulfuroso y mezclas acuosas. También pueden usarse soluciones de hidróxidos y carbonatos.

iii.) Métodos eléctricos y electroquímicos.

Los métodos eléctricos y electroquímicos usan al carbón como conductor eléctrico y generador de electrólisis del adsorbato en soluciones electrolíticas.

iv) Otros métodos

Existen otros métodos como es la regeneración por vacío, que presenta la ventaja de mantener concentrado y sin reaccionar al adsorbato.

Los métodos biológicos de regeneración también son de interés y comparándolos con los métodos fisicoquímicos resultan en ocasiones más económicos, aunque más lentos.

1.4.5 Aprovechamiento de carbón activado no reutilizable.

El carbón activado no reutilizable como adsorbente puede finalmente ser aprovechado como combustible en lechos fluidizados agregando piedra caliza, obteniéndose yeso, energía y CO₂ como principales subproductos. Por otro lado el carbón activado de desecho también podría ser utilizado como materia prima para los procesos de gasificación, como es el Texaco, para la obtención de gas de refinería, pudiéndose gasificar todo tipo de hidrocarburos líquidos, gaseosos, carbón mineral y coque del petróleo que es básicamente carbón, como lo es el carbón activado (Marion, 1985).

1.5 TEORIA DE LA ADSORCION

"De manera general, cualquier teoría debe ser vista no como la última palabra sobre el conocimiento del comportamiento de la naturaleza, sino como una herramienta mental que nos permite hacer un uso más efectivo de ella. La curiosidad del hombre y su afán por entender todo fenómeno de la naturaleza le provoca el teorizar. Si examinamos las explicaciones teóricas encontramos que usualmente explican nuevos fenómenos con palabras que son símbolos de alguna experiencia anterior o más familiar, sin embargo, aún así no llegamos a conocer el trabajo interno del fenómeno, pero los modelos nos permiten vivir con ellos y utilizarlos eficientemente. Así los modelos desarrollados nos ayudan a entender los nuevos fenómenos. Mucho de la teoría se basa en analogías en las que se asume que diferentes fenómenos son similares de alguna manera" (Hassler, 1974).

En un sistema de adsorbato (gas) – adsorbente (superficie del sólido), al lograrse el equilibrio la concentración del gas es generalmente mayor que la de la fase gas sin consideración alguna de la naturaleza del gas y de la superficie. Al proceso en el que un exceso de la sustancia se acumula sobre la superficie del sólido se le conoce como adsorción. Los átomos sobre la superficie de cualquier sólido experimentan la acción de fuerzas de atracción no compensadas orientadas de forma perpendicular al plano de la superficie. Esta situación se restaura parcialmente con la adsorción de las moléculas de gas. Los datos experimentales muestran, independientemente de la manera como se describa el fenómeno de adsorción, que la distribución de equilibrio de las moléculas del adsorbato entre la superficie y la fase gas depende de la presión y temperatura del gas que está siendo adsorbido, plasmándose esta situación en la siguiente ecuación:

$$a = f(p, T) \quad (1.1)$$

donde :

a = cantidad de sustancia adsorbida por unidad de superficie o masa de adsorbente.

p = presión de adsorbato bajo condiciones de equilibrio.

T = temperatura.

El equilibrio de adsorción puede aproximarse de tres maneras:

I.- Adsorción isotérmica o a temperatura constante:

$$a = f(p)_T \quad (1.2)$$

II.- Adsorción isobárica o a presión constante:

$$a = f(T)_p \quad (1.3)$$

III.- Adsorción isostérica, que se da al mantenerse la masa de sustancia adsorbida constante:

$$a = f(T)_a \quad (1.4)$$

En la práctica los datos experimentales de adsorción física se muestran como isotermas de adsorción. En ocasiones las curvas de adsorción isobáricas son útiles para determinar los

mecanismos entre la adsorción física y la química, determinación de la temperatura de desorción de una sustancia químicamente adsorbida, etc.

1.5.1 Condensación capilar

Los primeros estudios con materiales adsorbentes se realizaron en 1911 por Zigsmondy con sílica gel que adsorbía vapor de agua y lo asoció a la presencia de los vasos capilares del gel. El líquido moja las paredes de los capilares y sube dentro de ellos, siendo el menisco de la superficie superior cóncava y presenta una presión de vapor más baja que el resto del líquido. Con base a esta información Zigsmondy dedujo que en los capilares el vapor se condensaba a líquido a presiones por debajo de la requerida en una condensación en un sistema abierto, siendo mayor la facilidad de condensación tanto menor es el diámetro del capilar y ocurriendo a presiones más bajas. De acuerdo con esta teoría de condensación capilar, al existir capilares de varios diámetros en una matriz sólida, los de menor tamaño se llenarán de líquido a presiones más bajas, condensándose el líquido en capilares de mayor diámetro conforme aumenta la presión del sistema. Las fuerzas involucradas en la condensación capilar son de tipo van der Waals. La condensación capilar es un factor en la adsorción de vapores presentes en concentraciones relativamente altas (Hassler, 1974).

1.5.2 Ley de Henry

El modelo de adsorción isotérmico más sencillo es el de la Ley de Henry y se desarrolla de la siguiente manera (Noll et al, 1992; Slejko, 1991).

En el equilibrio la adsorción puede mostrarse como:

Molécula en la fase gas \Leftrightarrow Complejo adsorbido (molécula de gas sobre la superficie de adsorbente)

En el caso de una superficie homogénea y con una concentración de adsorbato constante sobre ésta se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{c_s * f_s}{c * f} = K \quad (1.5)$$

donde : c_s , c = concentraciones molares del adsorbato en la capa de superficie y en la fase gas respectivamente.

f_s , f = coeficientes de actividad para las respectivas fases.

K = constante de equilibrio (función de la temperatura).

A bajas concentraciones en la fase gas y para valores bajos de adsorbato sobre la superficie, los coeficientes de actividad son cercanos a la unidad, por lo que la ecuación anterior se simplifica a la siguiente expresión:

$$c_s = K * c \quad (1.6)$$

En esas condiciones puede asumirse un comportamiento de gas ideal por lo que al aplicar la expresión del modelo para gas ideal

$$c = \frac{p}{R * T} \quad (1.7)$$

la ecuación 1.7 se simplifica a:

$$c_s = \frac{K}{R * T} * p \quad (1.8)$$

la cantidad total “a” de la sustancia adsorbida en el volumen v_s de la capa de adsorción de 1 g de adsorbente se expresa entonces como:

$$a = c_s * v_s = \frac{K * v_s}{R * T} * p \quad (1.9)$$

que para un sistema donde v_s y K son cantidades a temperatura constante y por ende el modelo queda como:

$$a = K_{ap} * p \quad (1.10)$$

que es la expresión más simple de una isoterma de adsorción llamada Ley de Henry.

1.5.3 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich se basa en los siguientes dos postulados (Noll et al, 1992; Slejko, 1991):

- ❖ No hay asociación o disociación de moléculas después de ser adsorbidas.
- ❖ La quimisorción no se presenta en lo absoluto.

Dadas las condiciones anteriores este modelo sólo considera la adsorción puramente física sin cambio de la configuración de las moléculas en el estado adsorbido. El modelo propuesto por Freundlich es:

$$q = K * C^{1/n} \quad (1.11)$$

donde:

q = cantidad de adsorbato adsorbido al equilibrio sobre el adsorbente.

K, n = constantes empíricas de la curva isotérmica de adsorción, dependiente de la temperatura, adsorbato y adsorbente.

C = concentración de adsorbato al equilibrio.

El modelo de Freundlich puede derivarse bajo la suposición de una superficie heterogénea con adsorción en cada clase de sitios que cumplen la ecuación de Langmuir. De acuerdo al modelo de Freundlich la cantidad adsorbida puede incrementarse infinitamente con el incremento de la concentración o presión. Este modelo no es adecuado para cuando se tienen adsorciones en grandes áreas, mas sin embargo el modelo representa de manera adecuada el comportamiento del sistema cuando se involucran campos de fuerza de van der Waals.

1.5.4 Teoría de Langmuir

La teoría de Langmuir es el origen de la teoría de adsorción contemporánea y originalmente fue desarrollada para modelar la quimisorción de moléculas en lugares específicos del adsorbente. El modelo engloba la adsorción sobre superficies homogéneas y heterogéneas, fuerzas de adsorción química y física y adsorción monomolecular y multicapas. Básicamente el modelo considera el que la superficie adsorbente está conformada por espacios diferentes, con características tales que permiten la retención de moléculas de vapor que chocan con estas áreas, de esta manera cada átomo o molécula de gas se adsorbe en un sitio activo de la superficie adsorbente de tal manera de que ese sitio puede únicamente ligarse a uno y solamente un átomo o molécula adsorbida y la energía de estado de cada átomo adsorbido es independiente del resto. La adhesión de las moléculas no es definitiva, sin embargo dependiendo de la energía térmica y las fuerzas de atracción las moléculas adsorbidas se evaporan nuevamente. En un principio al tenerse una superficie limpia el número de moléculas que se condensan excede al número de moléculas. Conforme se va cubriendo la superficie se agotan los espacios libres en el adsorbente y al mismo tiempo aumenta el número de moléculas que escapan de la superficie, de esta manera, se llega al equilibrio cuando la cantidad de moléculas que son adsorbidas iguala al de las moléculas que escapan del adsorbato (Hassler, 1974; Jankowska et al, 1991, Noll et al, 1992;Slejko, 1991).

El equilibrio depende de los siguientes factores:

- El retraso en tiempo: el periodo existente entre la condensación de la molécula y su posterior evaporación.
- El área total de la superficie sólida.
- La proporción de área total que tenga propiedades de adsorción sobre las moléculas de gas y la accesibilidad a dicha superficie.
- El número de moléculas de adsorbato en la fase gas (presión).
- El número de capas de moléculas adsorbidas.

El modelo toma como premisas lo siguiente:

- ❖ El gas adsorbido se comporta idealmente.
- ❖ El gas adsorbido se confina a una capa monomolecular.

- ❖ La superficie es homogénea, o sea que la afinidad para cada sitio de adsorción es igual para las moléculas de gas.
- ❖ No existe interacción lateral entre moléculas de adsorbato.
- ❖ Las moléculas de gas adsorbido están localizadas, esto es, no se mueven alrededor de la superficie.

La expresión del modelo es la siguiente:

$$\theta = \frac{b * p}{1 + b * p} \quad (1.12)$$

donde :

$$b = \frac{\alpha}{v * (2 * \pi * m * k * T)^{1/2}} \quad (1.13)$$

que es la constante de adsorción $b=K$

θ = fracción de sitios ocupados.

α = fracción de moléculas retenidas por las fuerzas superficiales por un tiempo determinado.

v = tasa de conversión al equilibrio de moléculas al estado adsorbido-desorbido.

m = material adsorbido.

k = constante.

T = temperatura de adsorción.

p = presión del sistema.

Si se denota a " V " y " V_m " como volúmenes adsorbidos a presión " p " y a una presión infinita (al ocuparse todos los sitios activos) puede escribirse lo siguiente:

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (1.14)$$

transformando la ecuación 1.12 a la expresión siguiente:

$$V = \frac{V_m * b * p}{1 + b * p} \quad (1.15)$$

ahora bien, " V " tiende asintóticamente a " V_m " cuando p tiende a infinito. A muy bajas presiones el producto " $b * p$ " es inferior a la unidad, por lo que como primera aproximación, la ecuación 1.13 queda como la expresión siguiente de la Ley de Henry:

$$V = V_m * b * p \quad (1.16)$$

A bajas presiones la cantidad adsorbida es proporcional a la primera potencia de la presión y a altas presiones la adsorción se hace independiente de la presión, por lo que puede esperarse que a presiones medias la presión afecte proporcionalmente, afectándose el modelo por un exponente dado como fracción proporcional " $1/n$ " que tenderá a la unidad o a cero al aumentar o disminuir el valor de " n ", quedando el modelo general como:

$$V = b * p^{1/n} \quad (1.17)$$

Para determinar los valores de " V_m " y " b " en la isoterma de Langmuir la expresión Ec. 1.17 se transforma a una de tipo lineal quedando como:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{b * V_m} + \frac{p}{V_m} \quad (1.18)$$

Dada la no idealidad en la realidad que asume el modelo, al adquirirse información experimental de un sistema específico, debe incluirse la medición del calor diferencial de adsorción " Q ". La utilización del modelo de Langmuir exige el conocimiento del parámetro " V_m " y " b " (Jankowska et al, 1991).

Si se considera cada factor de manera individual, se puede lograr una aproximación clara para el entendimiento del fenómeno de adsorción, ya que de tomar en cuenta todos los factores de manera concomitante, la complejidad del fenómeno es demasiado alta para su adecuada comprensión. No existe un modelo matemático que pueda englobar todos los factores por lo que se han generado modelos específicos limitados. La teoría de Langmuir abarca el caso de la adsorción como una monocapa, aunque se sabe que una monocapa pueden alterar sus campos de fuerza y atraer una segunda capa, que a su vez pueden atraer una tercera capa. Estas fuerzas inducidas se debilitan con la consecuencia de que las moléculas de la segunda capa tengan un tiempo de retención menor, lo que implica el que en la segunda capa exista un número menor de moléculas retenidas. Por una situación similar, el número de moléculas en la tercera capa sería aún menor que en las anteriores (Hassler, 1974). Los puntos más débiles de la teoría están en las suposiciones de que los centros de adsorción de la superficie del sólido adsorbente son homogéneos y la no existencia de la interacción entre moléculas adsorbidas (Jankowska et al, 1991).

1.5.5 Teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET)

Langmuir intentó en 1918 generalizar su concepto de una monocapa ideal localizada a la adsorción en multicapas sin lograrlo, sin embargo en 1938 Brunauer, Emmet y Teller desarrollan una teoría de adsorción en multicapas y que a la fecha ha ejercido un rol dominante en los estudios de adsorción. La suposición básica de la teoría BET es la de que la isoterma de Langmuir puede aplicarse a cada monocapa, suponiendo que cada monocapa constituye una base para la adsorción de la siguiente monocapa, manteniendo el concepto de localización en cada capa. En este modelo las fuerzas ejercidas entre moléculas adsorbidas se consideran despreciables. Al incrementarse la presión de los vapores adsorbidos, o lo que es lo mismo, cuando " p " se aproxima a la presión de vapor, " p_0 ", el número de sitios desocupados sobre la superficie de adsorbente disminuye, y se forman complejos adsorbidos múltiples. El modelo de BET puede derivarse de varias maneras, bajo el método cinético se tiene la expresión normal

BET para un número infinito de capas y que se expresa como (Jankowska et al, 1991; Slejko, 1991; Noll et al, 1992; Capella and de Vooy, 1983):

$$a = \frac{a_m * c * p}{p_0} \quad (1.19)$$

$$\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right)$$

que linealizada da:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{a_m * c} + \frac{c-1}{a_m * c} * \frac{p}{p_0} \quad (1.20)$$

donde :

$a_m = a_0 * S$ = es el producto de la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de superficie (a_0) por la superficie total (S).

a = cantidad de adsorbato (mmol.g^{-1}) que cubre la superficie de adsorbente. En el caso de " a_m " la cantidad de adsorbato se encuentra como una monocapa.

p y p_0 = presión del vapor en el sistema y presión de vapor del vapor saturado.

" c " se calcula como:

$$c = \exp\left(\frac{\Delta E_1 - \Delta E_l}{R * T}\right) \quad (1.21)$$

ΔE = diferencia de calores de adsorción entre el de la primera capa adsorbida (ΔE_1) y el de condensación (ΔE_l).

R = constante de los gases.

T = temperatura del sistema.

El modelo de BET da buenos resultados en el intervalo de " p/p_0 " de 0.05-0.3.

Brunauer ha propuesto que a sistemas que se mantienen a temperaturas por debajo del punto crítico del gas, se dan cinco formas principales en las curvas de adsorción. En las Figuras 1.7 a 1.12 se muestran estas curvas (Noll et al, 1992):

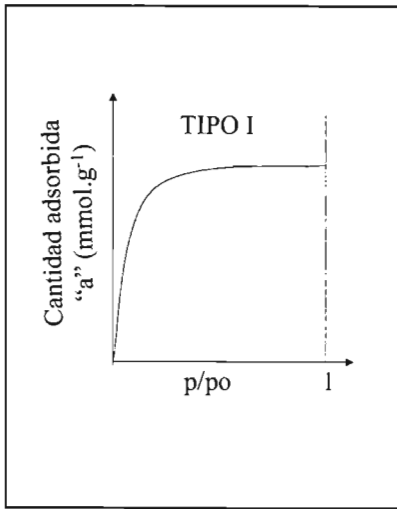


Figura 1.7 Isotherma de adsorción Tipo I

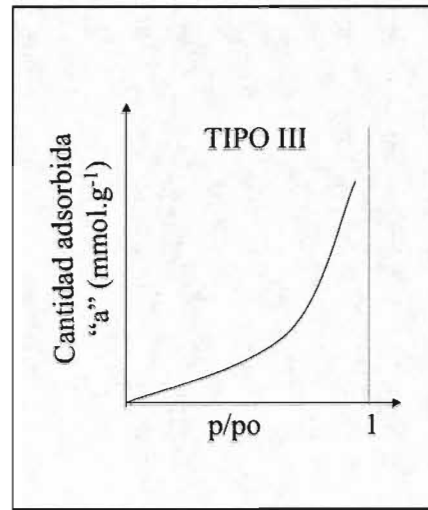


Figura 1.9 Isotherma de adsorción Tipo III

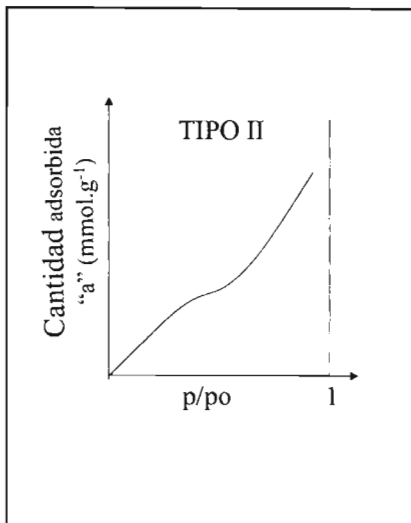


Figura 1.8 Isotherma de adsorción Tipo II

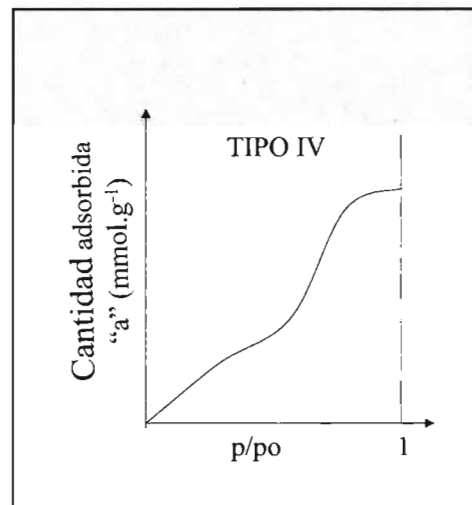


Figura 1.10 Isotherma de adsorción Tipo IV

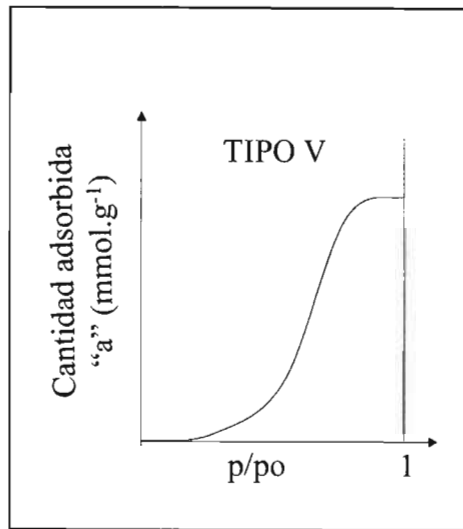


Figura 1.11 Isotherma de adsorción Tipo V

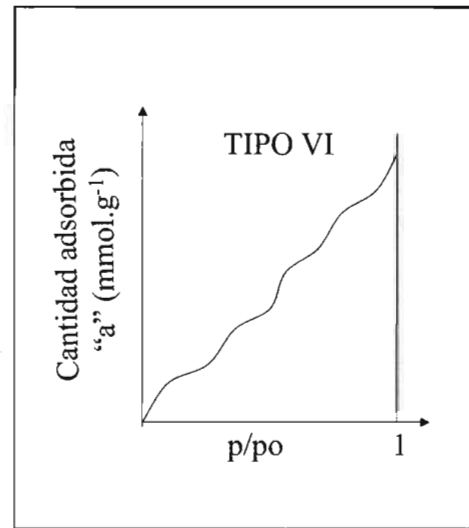


Figura 1.12 Isotherma de adsorción Tipo VI

La isoterma reversible de Tipo I o isoterma de Langmuir es cóncava hacia el eje " p/p_0 " y " n " se aproxima al valor límite conforme " p/p_0 " se aproxima a la unidad. Este tipo de curvas las muestran los sólidos microporosos que tienen superficies externas pequeñas (Ej, carbón activado, mallas moleculares). El valor límite de adsorción está gobernado por la accesibilidad del volumen de poros y no tanto por el área superficial. La curva Tipo II se obtiene con adsorbentes microporosos o no porosos. Esta curva representa la adsorción no restringida de monocapas seguida por la de multicapas. La primera sección recta de la curva representa el fenómeno de monocapa, mientras que el resto de la curva ya involucra la adsorción multicapas. La curva reversible Tipo III es convexa respecto al eje " p/p_0 " en todo el intervalo y no exhibe puntos de inflexión. En estas el calor de adsorción es igual o menor en valor absoluto al del calor de condensación del adsorbato puro. Este tipo de isotermas no es común y la más estudiada es la que se da entre vapor de agua y carbones puros no porosos. La isoterma Tipo IV se caracteriza por sus circuitos de histéresis asociada a la condensación capilar que se da en el sistema de mesoporos y el valor límite de adsorción sobre un intervalo de " p/p_0 " alto. Este tipo de comportamiento es común en adsorbentes industriales mesoporosos. La curva Tipo V es poco común, y se relaciona con la Tipo III con respecto a interacciones entre adsorbato y adsorbente de tipo débil. La curva de Tipo VI representa la adsorción multicapas sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón de la curva representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida.

1.5.6 Teoría del potencial de adsorción

La teoría del potencial de adsorción de Polanyi, sobre la naturaleza de las fuerzas de adsorción, fue sugerida por Saussure en 1814, y desarrollada por Polanyi, Eucken y Berényi de manera cuantitativa. (Hassler, 1974) Se basa en el concepto de que las fuerzas de cohesión pueden alcanzar y atraer moléculas de distancias mayores a la de varios diámetros moleculares. El potencial de adsorción o intensidad de atracción, disminuye rápidamente con la distancia hasta llegar a cero en un intervalo de espacio finito pequeño, así las fuerzas que retienen a la molécula sobre la superficie del sólido disminuyen al incrementarse la distancia de la molécula respecto a la superficie. La teoría toma en cuenta el que las moléculas capturadas forman una atmósfera miniatura en la que la densidad externa disminuye de una manera análoga a la de la atmósfera del planeta. La teoría, originalmente basada en el concepto de multicapas no excluye las monocapas (Hassler, 1974; Noll et al, 1992).

Las fuerzas de atracción que actúan sobre un punto determinado de la capa adsorbida se caracterizan por el potencial de adsorción " ϵ " que por definición es igual al trabajo realizado por las fuerzas de adsorción durante el paso de la molécula de la fase gas al punto en cuestión.

$$\uparrow \epsilon = R * T * \ln \frac{p_0}{p} \quad (1.22)$$

donde:

ε = potencial de adsorción.

R= constante de los gases.

T= temperatura del gas.

p_0 = presión de saturación del vapor.

p = presión de equilibrio del vapor.

El potencial de adsorción corresponde al trabajo de compresión de un mol de vapor de la presión de equilibrio " p " a la presión " p_0 " de saturación del vapor. El potencial de adsorción por definición es independiente de la temperatura y la función de distribución, " $\varepsilon=f(W)$ ", donde " W " es el volumen entre el adsorbente y los planos equipotenciales, es invariante respecto a la temperatura. Para determinado gas. Dado que esta curva es específica para cada sistema adsorbente-adsorbato, se le conoce como curva característica de adsorción. (Jankowska et al, 1991).

Cuando se cuenta con la isoterma de adsorción de un sistema conocido a una temperatura la teoría provee los medios para predecir las isotermas a otras temperaturas. Dubinin (1966) ha expandido la teoría al llamar la atención sobre la acción del potencial de adsorción en poros de diámetros moleculares. Las moléculas que entran en este tipo de poros son retenidos por fuerzas de atracción internas radiantes de todas las áreas del poro. Esta atracción reforzada es la que produce el llenado del volumen de poros. En poros de mayor tamaño las moléculas adsorbidas pierden contacto con algunas partes de los poros y son retenidas menos firmemente como capas adsorbidas (Hassler, 1974).

Polanyi y Berenyi (Hassler, 1974) estudiaron las relaciones existentes entre las curvas características de adsorción para varios gases adsorbidos en el mismo adsorbente encontrando para el caso de carbón activado la siguiente relación empírica para dos gases cualesquiera:

$$\frac{\varepsilon_{01}}{\varepsilon_{02}} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/2} \quad (1.23)$$

donde:

ε_i = potencial de adsorción para el gas "i".

a_i = constante de van der Waals del gas "i".

1.5.7 Teoría del llenado del volumen de microporos. (TLVM)

De las diversas teorías existentes de la adsorción para gases y vapores, no es posible definir cuál de ellas es la mejor, dado que todas presentan ventajas y desventajas diversas, siendo la más aceptada la teoría del llenado del volumen de microporos, TLVM, desarrollada para adsorbentes microporosos principalmente por Dubinin (Dubinin et al, 1952, 1955, 1947, 1949, 1950, 1958), y que fue desarrollada a partir de la teoría del potencial de adsorción (Jankowska et al, 1991).

La TLVM se basa en el supuesto de que las características de la ecuación de adsorción que expresa la distribución del grado de llenado del espacio adsorbente es independiente de la temperatura. Esta teoría ha resultado ser muy adecuada para el caso de la adsorción de vapores

fuertemente adsorbidos en carbones activados microporosos. En este caso la dispersión de fuerzas se considera como el principal componente de interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Jankowska et al, 1991).

Dubinín, en contraste con Polanyi, que define al trabajo molar diferencial de adsorción, "A" como el potencial de adsorción, propone y define a "A" como el cambio de la energía libre de Gibbs (Jankowska et al, 1991):

$$A = -\Delta G \quad (1.24)$$

mediante la expresión:

$$A = R * T * \ln \frac{p_0}{p} \quad (1.25)$$

donde:

p_0 = presión de vapor de saturación del adsorbente @ T.

T = temperatura del sistema.

p = presión de equilibrio del sistema.

la expresión general de la TLVM es la siguiente:

$$\theta_{mi} = \frac{a_{mi}}{a_{mi}^0} = f\left(\frac{A}{E}, n\right) \quad (1.26)$$

donde:

E, n = parámetros de la función.

θ_{mi} = grado de llenado del volumen de adsorción.

a_{mi} = adsorción a la temperatura T.

a_{mi}^0 = valor límite de adsorción que corresponde al llenado completo del volumen de adsorción.

La ecuación 26 de manera práctica puede expresarse como:

$$\theta_{mi} = \exp\left(-\left[\frac{A}{E}\right]^2\right) \quad (1.27)$$

donde:

$E = \beta E_0$ = función de distribución conocido como energía de adsorción y que se estima a partir de "E₀" que es la energía de adsorción de un vapor estándar, usualmente benceno sobre carbón

activado, y " β " es coeficiente de afinidad con un valor aproximado de " $\beta \cong p/p_0$ " donde " p " y " p_0 " son los paracoros del adsorbente de prueba y la de la sustancia estándar.

Es a partir de estas expresiones que surge la ecuación de Dubinin-Radushkevich:

$$a_{mi} = \frac{W_{mi}^0}{V_m} \exp \left[-B * \frac{T^2}{\beta^2} \log^2 \frac{p_0}{p} \right] \quad (1.28)$$

donde :

a_{mi} = adsorción a temperatura "T" y presión "p" en el estado de equilibrio.

W_{mi}^0 = volumen límite del espacio de adsorción.

V_m = volumen molar.

$$B = \left(\frac{2.303 * R}{E_0} \right)^2 \quad (1.29)$$

E_0 = energía característica de un vapor estándar.

R = constante universal de los gases.

β = coeficiente de afinidad con un valor aproximado de $\beta \cong p/p_0$.

p, p_0 = paracoros del adsorbente de prueba y la de la sustancia estándar.

Los parámetros " W_{mi}^0 " y " B " de la ecuación se determinan de la isoterma de adsorción experimental utilizando la siguiente expresión lineal:

$$\log a_{mi} = C - D \log^2 \frac{p_0}{p} \quad (1.30)$$

donde:

$$C = \log \frac{W_{mi}^0}{V_m} \quad (1.31)$$

y

$$D = 0.434B \frac{T^2}{\beta^2} \quad (1.32)$$

1.5.8 Adsorción química y física.

La adsorción es un fenómeno de superficie que puede ser definido como el incremento de la concentración de un componente en particular sobre la superficie o interfase entre dos fases. En cualquier sólido o líquido se dan fuerzas de atracción no equilibradas perpendiculares al plano sobre los átomos que se encuentran en la superficie del material. Se han realizado múltiples estudios sobre la adsorción física y química y se han definido la adsorción física y la química con base a estas fuerzas intermoleculares, sin embargo existen casos intermedios que son difíciles de identificar como adsorción física o química. La adsorción física es causada por fuerzas similares a las que causan la condensación de las moléculas de vapor a líquido. En la adsorción física, efectuada por fuerzas de van der Waals, la atracción del adsorbente con el adsorbato es débil. Por otro lado existe la adsorción de tipo químico en la cual las fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente son mucho muy superiores. Como ejemplo de las proporciones se tiene el caso de la adsorción física del nitrógeno en carbón y que involucra alrededor de $20\ 920\ \text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$, mientras que la adsorción química del oxígeno sobre el carbón involucra $418\ 400\ \text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ (Hassler, 1974, Noll et al, 1992).

La adsorción física puede distinguirse de la química mediante los siguientes criterios (Noll et al, 1992):

- ❖ La adsorción física no involucra el compartir o transferir electrones, por lo que mantienen su individualidad las especies que interactúan. La interacción es completamente reversible, permitiendo la desorción a una misma temperatura, aunque el proceso pueda ser lento debido a los efectos de la difusión. La quimisorción involucra enlaces químicos y es irreversible.
- ❖ La adsorción física no se da en sitios específicos, las moléculas tienen libertad de cubrir la superficie entera. Esto permite la medición de áreas de superficie mediante la adsorción física de ciertas sustancias. Por otro lado la quimisorción es específica, dado que las moléculas se adsorben en sitios específicos.
- ❖ El calor de adsorción en la adsorción física es bajo en comparación con el de la adsorción química, sin embargo el calor de adsorción generalmente no es un criterio definitivo. El límite superior para la adsorción física puede llegar a ser mayor a $83\ 680\ \text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ para la adsorción en poros muy estrechos. El calor de la quimisorción varía de $418\ 400\ \text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ hasta menos de $83\ 680\ \text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$. Por lo tanto solo calores de reacción extremadamente altos o bajos pueden utilizarse como criterios de discernimiento entre un fenómeno y otro.

La adsorción química o quimisorción es de tipo específico y depende de la naturaleza química del adsorbato y adsorbente. A pesar de existir una aparente selectividad en la adsorción física, generalmente puede ser rastreada a propiedades físicas puras. La adsorción física disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que por otro lado la quimisorción requiere de manera frecuente un aumento de temperatura para que se lleve a cabo Taylor (Hassler, 1974), quien encontró este tipo de comportamiento en la fisisorción y quimisorción, ha sugerido que las moléculas pudiesen ser activadas por calor u otro tipo de energías que participen en la

quimisorción. La quimisorción se caracteriza principalmente por la interacción de potenciales de gran magnitud que tienen como consecuencia la manifestación de calores de adsorción cercanos a los de los enlaces químicos. Este hecho apoyado por evidencias de estudios de espectroscopía, resonancia de spin electrónica y estudios magnéticos confirman el que la quimisorción involucra la transferencia de electrones y la formación de enlaces químicos reales entre el adsorbato y el adsorbente. Dado que la quimisorción involucra enlaces químicos, frecuentemente se da a altas temperaturas y se asocia a la energía de activación. Además la adsorción se da en sitios muy específicos y por ende las moléculas adsorbidas no pueden emigrar sobre la superficie del adsorbato (Noll et al, 1992; Hassler, 1974).

A pesar de que existen casos claros entre la fisorción y la quimisorción, existen casos en los que no es clara la diferenciación entre los dos tipos de adsorción, llegándose a casos en los que los dos fenómenos se dan de manera concomitante. Por eso en ocasiones la clasificación entre quimisorción y fisorción puede llegar a ser arbitraria, dependiendo de las propiedades medidas. La dificultad de interpretar a la naturaleza se da de manera más evidente al realizarse el esfuerzo por trenzar las teorías antiguas con nuevas teorías. De esta manera Langmuir ha sugerido el realizar la diferencia entre adsorción química y física con base a la definición de las moléculas, de esa manera las fuerzas químicas que proveen la cohesión que retienen los átomos en un sólido cristalino también pueden extenderse de la superficie para retener moléculas adsorbidas. Bajo este enfoque se puede clasificar a la adsorción química bajo el principio del concepto de Werner de valencias primarias y secundarias. De acuerdo con Werner la valencia primaria aplica a compuestos simples en los que dos diferentes elementos están unidos (ejem. CO_2 , SO_3 , NO_2 , NaCl). Estos compuestos pueden estar unidos por valencias residuales o secundarias para formar compuestos de orden superior (ejem. el CO_2 y el Na_2O producen el Na_2CO_3) (Hassler, 1974).

1.6 CICLO DE VIDA DEL CARBÓN ACTIVADO: SU APLICACIÓN EN EL CAFOB.

Con la finalidad de prever impactos de tipo ambiental, energético y económico en el aprovechamiento integral de Fondos de Barril como CAFOB, se propone partiendo del concepto de “La cuna a la tumba”, el ciclo del carbón activado (Figura 1.13) el cual se inicia en la utilización de las diferentes opciones como materias primas. Existen entre muchas dos diferentes fuentes generales, ya sea de la explotación de recursos naturales como son el carbón mineral, tundra y biomasa, o de subproductos de procesos industriales o agroindustriales utilizando materias tales como fondos de barril del petróleo, coque del petróleo, coque de carbón mineral, semillas de durazno, concha de coco, etc.

Una vez extraída la materia prima, se limpia y modifica su tamaño para posteriormente seleccionarla. Es en este punto del ciclo en donde dependiendo del sustrato carbonoso se puede aplicar directamente en fase gaseosa como es el caso de ciertos carbones antracíticos que de

manera directa se utilizan en procesos de desulfuración de gases de combustión (Ratcliffe y Pap, 1980). Hay ocasiones en que se requiere granular al material antes de cualquier tratamiento mediante la mezcla del material carbonoso con aglutinantes, para posteriormente someterlos a una oxidación, en otras ocasiones el material simplemente triturado requiere someterse a una oxidación. El proceso de oxidación evita que el material se esponje o se contraiga en las siguientes etapas del procesamiento. Una vez pretratado el material carbonoso se somete al proceso de carbonización en el cual se eliminan el material volátil y se genera una porosidad, posteriormente se somete el material al proceso de activación siendo ésta de tipo físico, cuando se utiliza vapor de agua o CO_2 y de tipo química cuando se agregan al material carbonizado sales que reaccionan con la matriz de carbón generando una porosidad más profunda. Una vez activado el carbón puede ser impregnado con sustancias que lo hagan más reactivo a compuestos específicos como es el caso del carbón activado impregnado con yodo o ya puede ser aplicado en procesos de adsorción en fase líquida o gaseosa. Una vez saturado el carbón activado puede ser regenerado en varias ocasiones o ser desechado de manera definitiva. En esta última etapa el carbón activado puede ser almacenado en un confinamiento de residuos peligrosos o puede aprovecharse como fuente de energía al ser quemado en calderas de lecho fluidizado, o en hornos clinker, etc.

Aplicando el concepto anterior se sugiere el siguiente ciclo para el CAFOB (Figura 1.14), en el que se muestra el origen del ciclo en la mezcla de petróleos, obtención de productos y subproductos refinados, generación de Fondos de Barril del petróleo, su aprovechamiento y la incorporación al ciclo de los desechos del procesamiento de Fondos de Barril como materias primas para la generación de CAFOB y su disposición final o aprovechamiento como combustible en lechos fluidizados.

En la Tabla 1.18 se resumen los impactos ambientales, energéticos y económicos del ciclo del CAFOB siguiendo el concepto integral desde sus orígenes hasta su disposición o aprovechamiento como energético o insumo para otros procesos industriales.

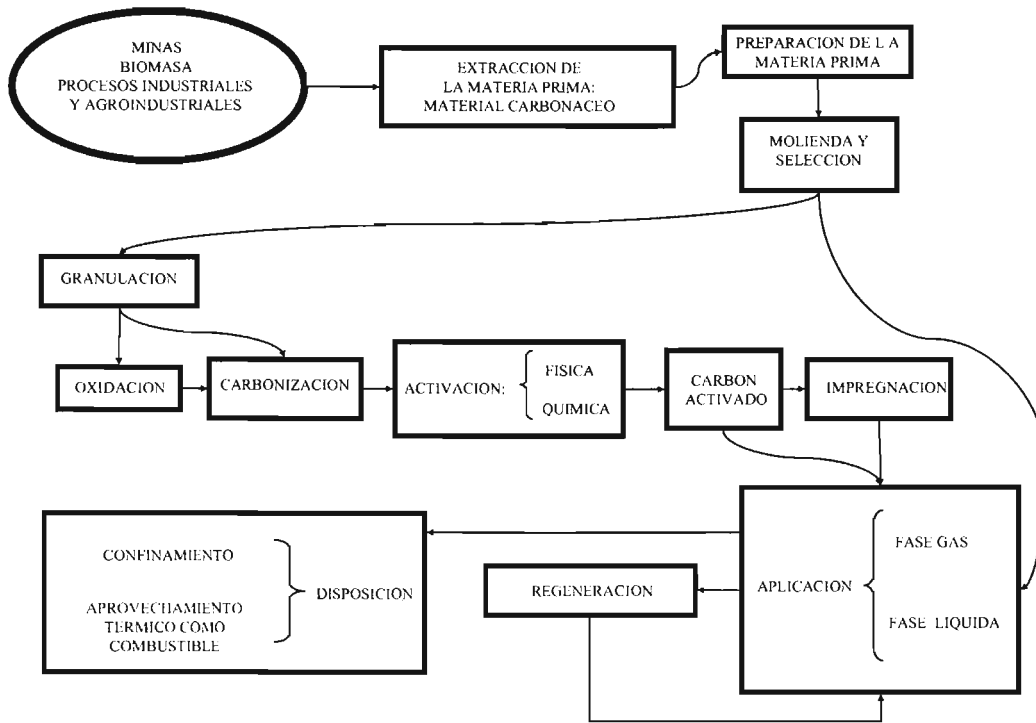


Figura 1.13 Ciclo generalizado del carbón activado

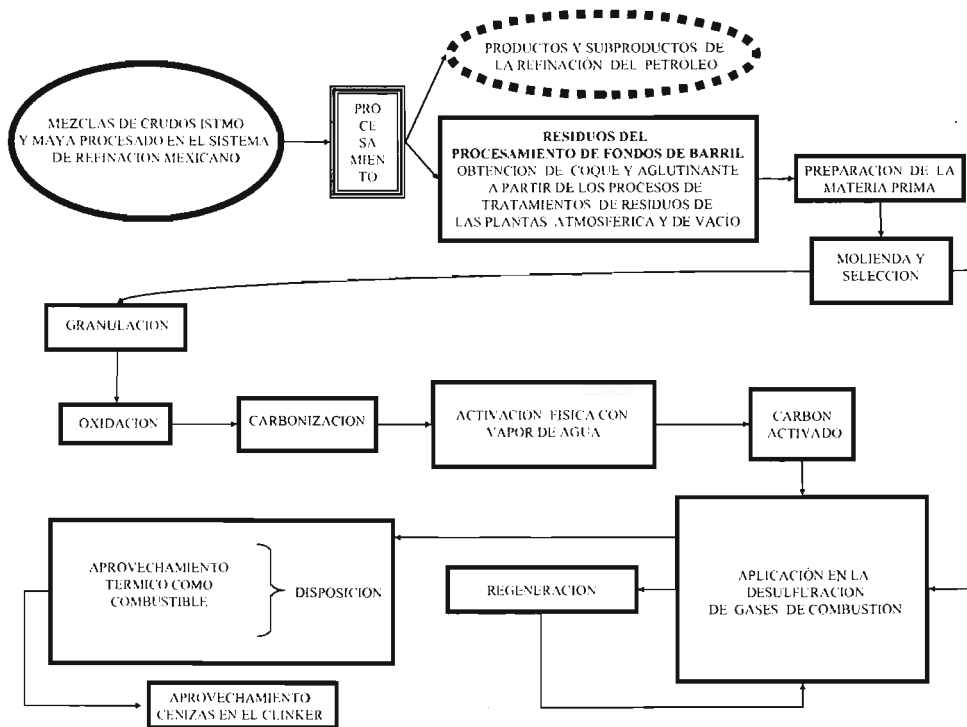


Figura 1.14 Ciclo del CAFOB

Tabla 1.18 Principales impactos del CAFOB en su ciclo de vida

Etapa	Impacto		
	Ambiental	Energético	Económico
Materia prima: Crudos mexicanos	Se elimina la producción de residuos como es el coque del petróleo, al aprovecharse como materia prima para la generación de CAFOB.	Se aprovecha de manera más integral al invertirse la energía del procesamiento de los crudos en la generación de materias primas originadoras de los CAFOB.	El aprovechamiento del crudo es más integral al reducirse el costo de la disposición de residuos de la destilación de los crudos y procesamiento de Fondos de Barril, por otro lado se genera un producto de valor comercial potencial.
Generación del CAFOB	Se generan gases de combustión producto del procesamiento de los CAFOB.	Se generan corrientes gaseosas con aplicación potencial como combustibles.	Se generan líneas de productos con valor comercial.
Aplicación del CAFOB	Se disminuye la emisión de especies contaminantes tales como los SOx.	Se posibilita un mejor aprovechamiento de la energía contenida en gases de combustión al lograr la eliminación de los SOx, generadores de atmósferas corrosivas en equipos de aprovechamiento de energía residual.	Se genera la posibilidad de explotar comercialmente el proceso de eliminación de SOx con base a CAFOB.
Regeneración del CAFOB	Se recuperan compuestos agresivos al ambiente, con la posibilidad de transformarlos a compuestos menos agresivos y estables y en soluciones más concentradas y de más fácil tratamiento. Se generan gases producto de la oxidación de la	Se requiere del consumo de energía en la regeneración.	Se recuperan compuestos de posible valor comercial (SOx, H ₂ SO ₄ , azufre, etc) o como materias primas para otros procesos.

	matriz carbonácea y otros subproductos líquidos o gaseosos.		
Disposicion del CAFOB	Se generan menores cantidades de residuos y se emiten menos contaminantes a la atmósfera.	Se aprovecha el CAFOB como energético en calderas de lecho fluidizado.	Se generan ahorros en el consumo de combustibles, también se puede vender el CAFOB agotado y no apto para la adsorción para ser utilizado en procesos de la industria cementera.

1.7 EXPERIENCIA DE SHEFFIELD

1.7.1 Desarrollo con carbón mineral de indonesia

La idea original consiste de 2 etapas, una de estudio y experimentación realizada durante la estancia en la Universidad de Sheffield, y una segunda fase de desarrollo de un sistema de tratamiento aprovechando sustratos carbonosos nacionales, y que finalmente ha sido direccionada hacia los CAFOB.

No se contempló el uso de carbones activados impregnados en la primera fase dado que tienen la desventaja de ser más caros y no reciclables previa reactivación, además de ser más delicados en cuanto al control de las temperaturas y cantidades máximas de compuestos ácidos en los gases a tratar.

El sustrato carbonoso utilizado como materia prima para la fabricación de carbón activado fue un carbón mineral de Indonesia de características peculiares, debido a su muy bajo contenido de azufre y cenizas, su baja resistencia mecánica y muy alto contenido de volátiles. Sin embargo, no puede saberse a priori si un material carbonoso es utilizable para la producción de carbón activado para la desulfuración y/o desnitrificación de gases de combustión. De hecho, un material carbonoso pudiera no requerir activación e inclusive carbonización alguna para el mismo servicio, como sucede con algunos carbones antracíticos y bituminosos.

El carbón fue triturado, coquizado a 823 K y activado con vapor de agua a 1123 K. Se trabajó con un tamaño de partícula de 2 - 4 mm. Este tamaño se seleccionó tomando en cuenta los tamaños de gránulos comerciales y lo reportado en la literatura.

Debido a la dificultad de efectuar análisis para conocer el volumen de poros y su distribución, así como el área superficial del material carbonoso experimental, se buscó y obtuvo un carbón activado comercial (NORIT RB3) activado con vapor de agua y sin aditivos, con la finalidad de tener un material de referencia completamente caracterizado contra el cual se pudiera comparar el comportamiento durante la adsorción del carbón activado experimental. Las características de este carbón se obtuvieron de la folletería del productor.

El carbón activado RB3 se recomienda para la eliminación en aire de bajas concentraciones de contaminantes tales como hidrocarburos, SO₂, NO₂, H₂S, mercaptanos, halógenos y compuestos azufrados.

Las características de los materiales carbonosos utilizados se muestran en la Tabla 1.19.

Tabla 1.19 Características de los materiales de estudio en la fase de Sheffield

Parámetro	Carbón de Indonesia	Carbón coquizado experimental	Carbón activado experimental	Carbón activado NORIT
Humedad (% peso)	7.0	2.8	4.1	6.9
pH	4.6	6.4	8.2	9.1
Indice de yodo	---	< 20	363	988

Se realizó el diseño, fabricación y armado de los sistemas de carbonización (Figuras 1.15 y 1.16), activación (Figuras 1.15 y 1.16) y adsorción (Figuras 1.15 y 1.17) de tal manera que los sistemas de calentamiento de los gases y de humidificación fueran comunes en todos los procesos.

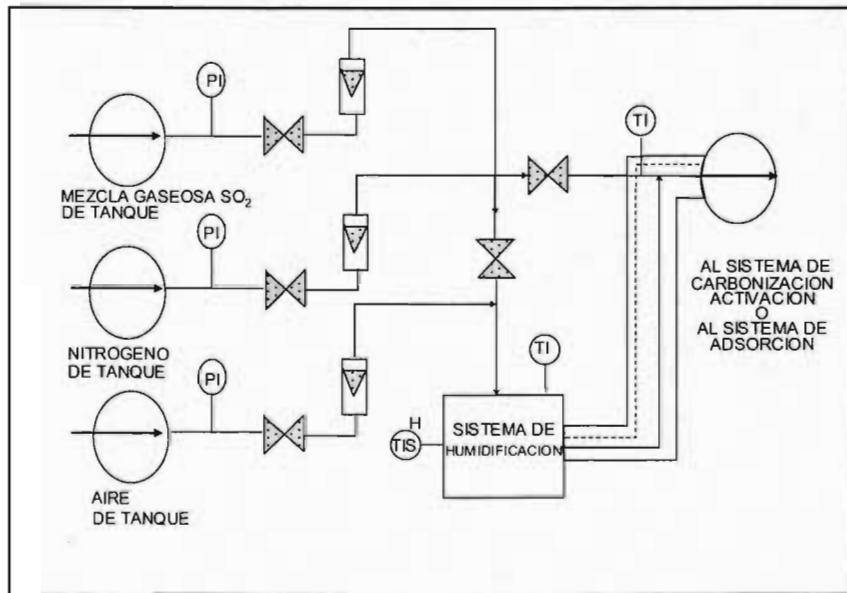


Figura 1.15 Sistema de medición y acondicionamiento de gases

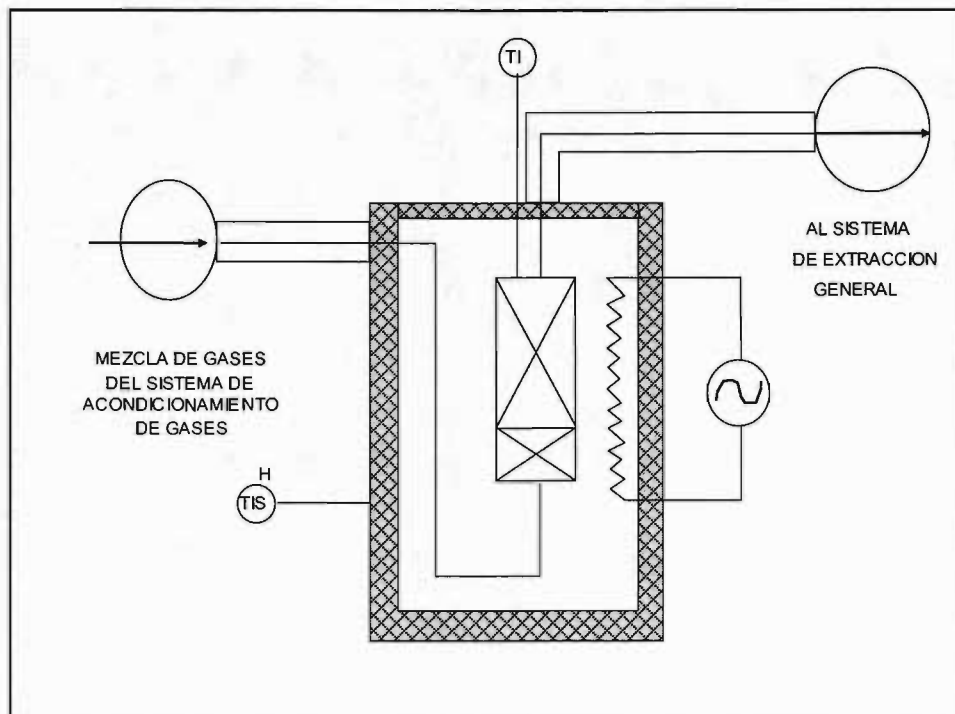


Figura 1.16 Sistema de carbonización - activación

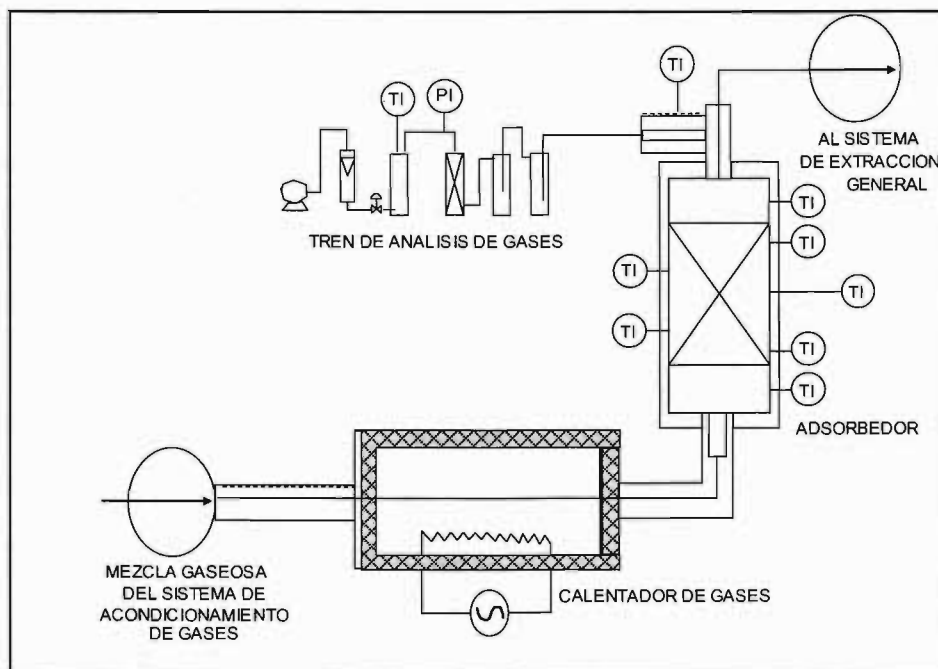


Figura 1.17 Sistema de adsorción

El sistema de carbonización, mostrado esquemáticamente en la Figura 1.16 y 1.18, se diseñó para ser contenido en un horno eléctrico con sistema de control de temperatura con la finalidad de mantener las condiciones de calentamiento controladas.

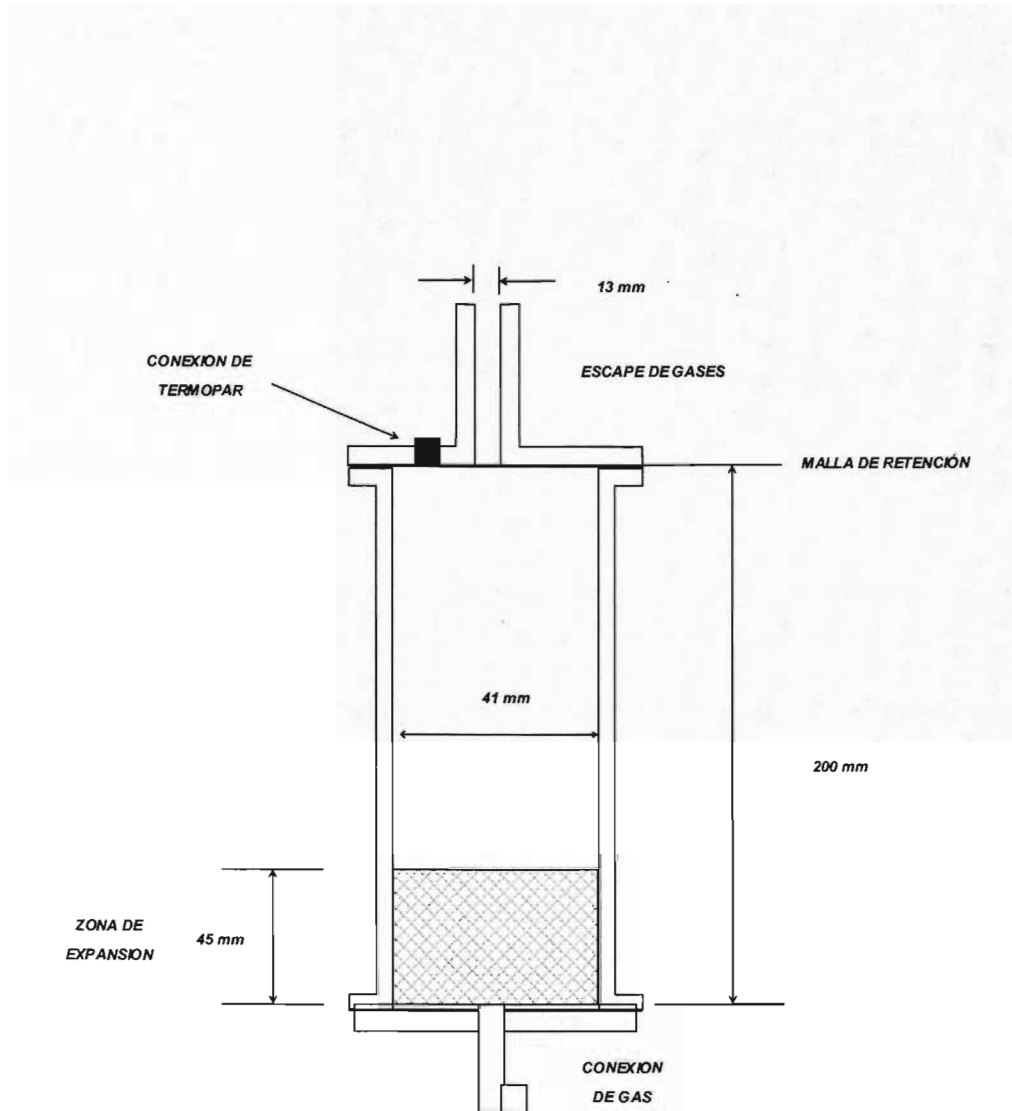


Figura 1.18 Características principales del carbonizador-activador

El sistema de adsorción estaba formado por una fuente de gases (Figura 1.15), un sistema de humidificación y mezclado de gases (Figura 1.15), un horno eléctrico para calentar los gases y un adsorbedor que contaba con puertos de muestreo de gases y un sistema de análisis para cuantificar el SO_2 no adsorbido (Figura 1.17).

El adsorbedor estaba apoyado sobre una estructura metálica que normalmente se utilizaba para sostener cilindros de gas.

El adsorbedor fue diseñado originalmente para ser utilizado en la chimenea de una cámara de combustión y manejar alrededor de $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (@ 273 K, 101.325 kPa) de gases de combustión, pero por requerimientos jurídicos tuvo que ser readaptado.

Tabla 1.20 Composición del gas sintético de combustión en la fase de Sheffield

Especie	Composición
SO ₂	1 819 ppm
H ₂ O	8.0 %vol
O ₂	4.5 %vol
N ₂	77.3 %vol
CO ₂	10.1 %vol

El adsorbedor, Figura 1.19, estaba formado por tres segmentos de acero inoxidable 316, siendo la sección central la que contenía al carbón activado. La función de los otros dos segmentos era la de soporte del bote y conexión con el resto del sistema, así como para muestreo de gases. El diámetro interno del bote era de 10 cm. La longitud del segmento central era de 30 cm y de 5 cm para las otros dos secciones, que además contaban con sendos termopares blindados tipo K. El segmento central contaba con cinco termopares blindados tipo K. En todas las secciones se instalaron bridas, para la fácil remoción de los segmentos. La tapa inferior del adsorbedor estaba perforada al centro y contaba con una sección de expansión soldada a ésta y a un segmento de tubo de 9.5 mm (3/8 pulg) de diámetro para poder conectar el adsorbedor al resto del sistema. La tapa superior del adsorbedor también contaba con un tubo soldado de 5 cm de diámetro y 30 cm de largo. Este tubo servía como escape para los gases, como puerto de muestreo y para reducir filtraciones de aire frío al sistema.

Todo el sistema se aisló con lana mineral. Para llevar a cabo las corridas de adsorción se preparaba el adsorbedor cargándolo con una cantidad conocida del material carbonoso (0.150 kg), que alcanzaba a cubrir al menos el primer termopar del lecho, se cerraba el adsorbedor, se barría el sistema con nitrógeno y se verificaba el correcto funcionamiento de todo el sistema, así como su hermeticidad y el sistema de extracción de gases del laboratorio y se prendía el horno eléctrico y el sistema de humidificación. Alcanzada la temperatura de los gases deseada, se cambiaba el gas nitrógeno por la mezcla gaseosa de SO₂, O₂, CO₂, N₂ y aire humidificado, con composición aproximada a los gases de combustión generados durante el quemado con un exceso de aire del 30 % de un combustóleo típico mexicano con un 4.2 % en peso de azufre (Tabla 1.20). El flujo del gas se mantenía en $9.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (@ 0 °C, 1 atm) aproximadamente.

En el momento de permitir el flujo de los gases a través del sistema se comenzaba la medición del tiempo de la corrida que se limitó a un máximo de 2.5 horas. En los primeros 5 minutos de

cada corrida se realizaron extracciones de gases de salida del adsorbedor para ser analizados de acuerdo a las normas británicas BS 1756: Part 4:1977, BS 1756:Part 5:1971 y BS 1756:Part 1:1971, posteriormente las mediciones se realizaban cada 10 minutos. También se llevó un registro de temperaturas mediante termopares distribuidos a lo largo del adsorbedor, en tres puntos principales que fueron: antes de la cama, en la cama de material carbonoso y después de ésta.

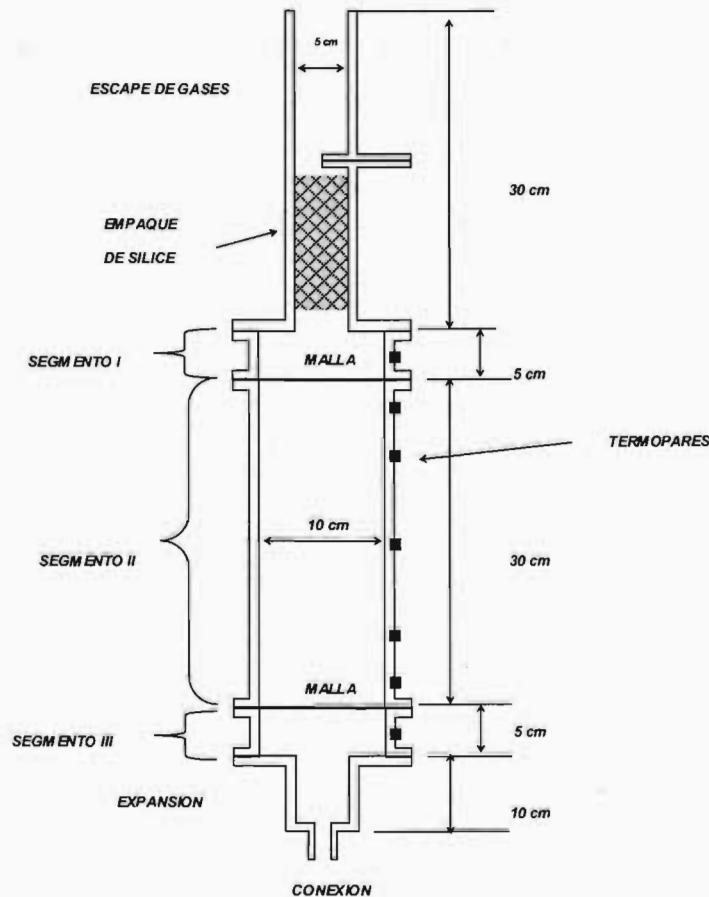


Figura 1.19 Características principales del adsorbedor

Al terminar la corrida se cerraba el flujo de la mezcla con SO_2 y se admitía el de nitrógeno, para finalmente cerrar el flujo de aire. El nitrógeno se mantenía fluyendo por tiempo suficiente para asegurar el completo barrido del sistema y el enfriamiento de la cama. El material carbonoso

agotado se extraía del adsorbedor, se pesaba y se almacenaba en frascos de vidrio para su posterior análisis.

Las condiciones de cada corrida se muestran a continuación:

Tabla 1.21 Condiciones de operación del proceso de adsorción en la fase de Sheffield

Corrida	Sustrato	Masa de sustrato carbonoso (kg)	Temperatura promedio de gas alimentado (K)	Flujo promedio de gas alimentado ($m^3 \cdot s^{-1}$, @ 0 °C, 1 atm)
R1	Carbón activado experimental	0.1	396.9	9.46E-05
R2	Carbón activado experimental	0.15	400.0	9.33E-05
R3	Coque experimental	0.15	395.2	9.25E-05
R4	Carbón comercial NORIT	0.15	404.7	9.42E-05
R5	Carbón activado experimental	0.15	406.4	9.37E-05
R6	Carbón comercial NORIT	0.15	403.0	9.41E-05
R7	Carbón activado experimental	0.15	468.5	1.77E-04

1.7.2 Resultados experimentales de carbón activado a partir de carbón mineral de Indonesia (Experiencia de Sheffield)

1.7.2.1 Generación del coque y carbón activado

Los procesos de carbonización y activación con vapor de agua se realizaron bajo condiciones controladas de calentamiento hasta alcanzar determinadas temperaturas para cada proceso, como se muestra en la Tabla 1.22 .

Tabla 1.22 Condiciones y resultados de los procesos de carbonización y activación con vapor de agua de los materiales procesados en la fase de Sheffield

Clave	Temperatura promedio de carbonización (K)	Temperatura promedio de activación (K)	Pérdida de masa (%)	Flujo de nitrógeno ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Velocidad de calentamiento hasta temperatura de carbonización ($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$)	Velocidad de calentamiento hasta temperatura de activación ($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$)
CAR 1	928.2	-----	53.1	0.300	0.123	-----
CAR 2	837.2	-----	50.0	0.108	0.090	-----
ACT 1	831.2	1142.2	58.2	0.120	0.063	0.135
ACT 2	826.2	1134.2	62.3	0.120	0.080	0.095
ACT 3	827.2	1136.2	60.5	0.108	0.077	0.128
ACT 4	827.2	1135.2	60.4	0.120	0.080	0.137
ACT 5	831.2	1133.2	61.1	0.120	0.090	0.133
ACT 6	832.2	1136.2	61.6	0.120	0.092	0.137
ACT 7	833.2	1131.2	59.6	0.084	0.098	0.142
ACT 8	828.2	1133.2	61.9	0.108	0.097	0.132

En las Gráficas 1.20 y 1.21 se muestran los perfiles térmicos como función del tiempo para el proceso de carbonización y activación con vapor de agua del carbón mineral de Indonesia.

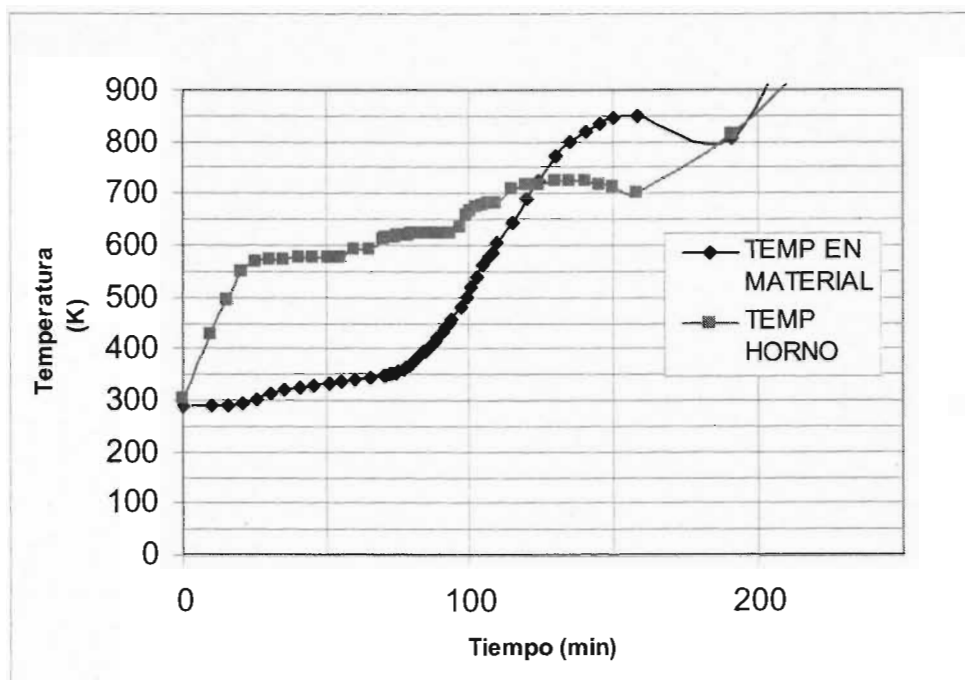


Figura 1.20 Perfil de temperatura del horno y carbón mineral durante el proceso de carbonización-activación

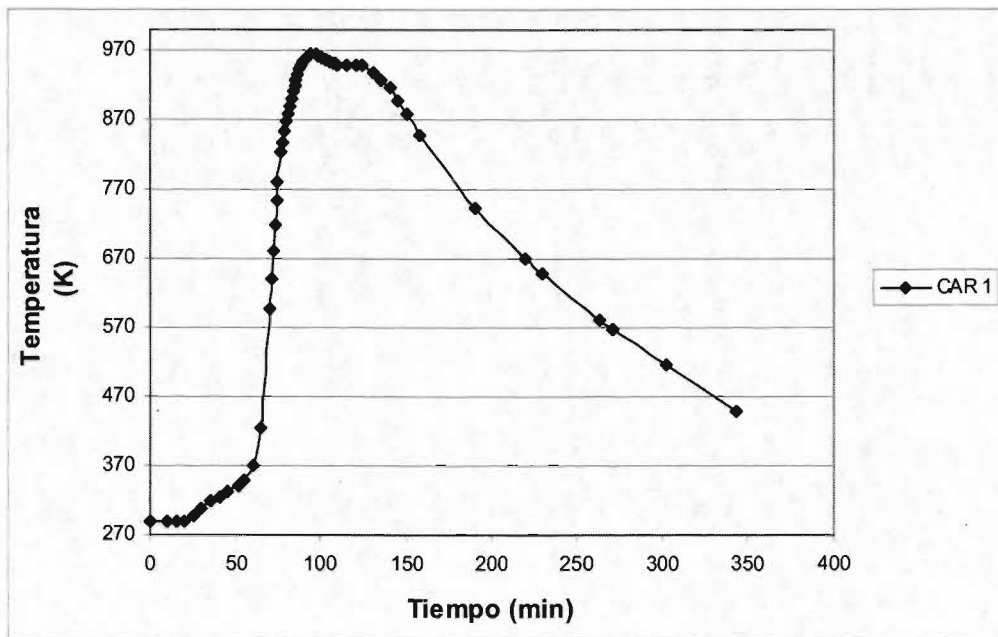


Figura 1.21 Perfil completo de temperatura del carbón mineral durante el proceso de carbonización-activación

En la Tabla 1.23 se resumen las principales características de los materiales de origen, procesados y de referencia. Como se esperaba el carbón mineral aumentó su área superficial durante la coquización y activación.

Tabla 1.23 Características de los materiales procesados en la fase de Sheffield

Parámetro	Carbón de Indonesia	Carbón coquizado experimental	Carbón activado experimental	Carbón activado comercial NORIT
Humedad (% peso)	7.0	2.8	4.1	6.9
pH	4.6	6.4	8.2	9.1
Volumen de poro (cm ³ *g ⁻¹) ASTM D-4222	---	---	0.2219	0.5060
Diámetro promedio de poro (nm)	---	---	3.67	2.39
Área superficial (m ² *g ⁻¹) ASTM D-3663	---	---	501	1 353
Indice de Yodo	---	< 20	363	988

El carbón activado experimental muestra en el análisis de volumen de poros contra diámetro de poros una mayor proporción de volumen en diámetros superiores a 3.0 nm, aumentando comparativamente con el NORIT en diámetros superiores a los 4.0 nm. Este efecto se refleja en el diámetro promedio de poros siendo el del carbón activado experimental un 54% más grande respecto al NORIT, lo que permite un mayor acceso del gas al interior de la matriz carbonosa.

Puede observarse que el análisis del índice de yodo mantiene la misma proporción entre el cociente del índice del carbón activado experimental y el NORIT que el cociente entre áreas superficiales.

Durante el análisis del pH, el carbón activado experimental saturado sufrió una reacción violenta al agregarse al agua y se acumuló una nata de color amarillo, que pudo haber sido azufre elemental, por otro lado el carbón NORIT no dio reacción visible alguna al agregarse al agua, ni generó depósito alguno en el agua durante la prueba del pH.

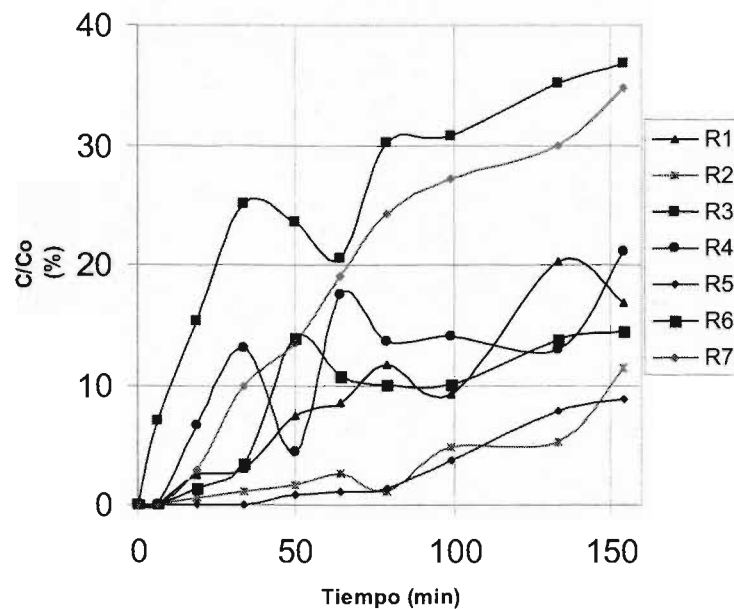
1.7.2.2 Corridas de adsorción de SO₂ en la fase Sheffield

De acuerdo a la Tabla 1.24 se realizaron las corridas de adsorción generándose los perfiles que se muestran a continuación en la Figura 1.22, en este caso se relacionó la concentración de SO₂ a la salida del reactor con respecto a la de entrada.

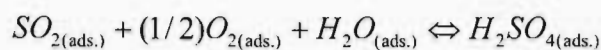
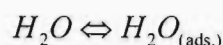
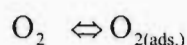
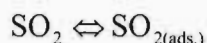
Las condiciones de operación del sistema de adsorción se muestran en la Tabla 1.24 .

Tabla 1.24 Condiciones de operación del proceso de adsorción en la fase de Sheffield

Corrida	Sustrato	Masa de sustrato carbonoso (kg)	Temperatura promedio del gas alimentado (K)	Concentración de SO ₂ (ppm)	Flujo promedio del gas alimentado (m ³ *s ⁻¹ @ 0 °C, 1 atm)
R1	Carbón activado experimental	0.100	405.9	1 819	9.5 E-05
R2	Carbón activado experimental	0.150	394.7	1 801	9.3 E-05
R3	Coque experimental	0.150	403.0	1 821	9.3 E-05
R4	Norit	0.150	404.8	1 820	9.4 E-05
R5	Carbón activado experimental	0.150	405.5	1 819	9.4 E-05
R6	Norit	0.150	465.7	1 819	9.4 E-05
R7	Carbón activado experimental	0.150	397.8	1 823	17.7 E-04

**Figura 1.22 Perfiles de adsorción de SO₂**

En el caso de corrientes gaseosas con dióxido de azufre, pero que no contienen oxígeno ni vapor de agua, el proceso de adsorción del dióxido de azufre es puramente físico, pero en el caso de los gases de combustión, que además de otros componentes (NO_x, cenizas, etc.) contienen vapor de agua, oxígeno y dióxido de azufre y en los intervalos de temperaturas en que se trabajó, las reacciones que se dan sobre la superficie del carbón son las de adsorción del dióxido de azufre, de oxígeno y vapor de agua y la oxidación catalizada del dióxido de azufre por el sustrato carbonáceo a trióxido de azufre, con la posterior formación de ácido sulfúrico y su dilución parcial, como se muestra a continuación:



En este caso el azufre queda atrapado sobre la superficie del carbón activado en 3 formas: como dióxido de azufre físicamente adsorbido; como una solución de ácido sulfúrico y como compuestos de azufre ligados a la superficie carbonácea. Las proporciones de las tres formas dependen de la temperatura de los gases y de su composición. Las altas temperaturas favorecen una mayor proporción de ácido sulfúrico mientras que las bajas temperaturas hacen casi equiparable la relación de dióxido de azufre a ácido sulfúrico (Jankowska et al, 1991).

Bajo las mismas condiciones de flujo de gases, el carbón activado experimental, marcado como **R1** y **R4** en las curvas de tendencia de adsorción (relación de concentración de SO₂ en los gases de salida, "C", con respecto a la concentración en los gases de entrada, "C₀", contra el tiempo) en la Figura 1.22, mostró una mayor eficiencia que el carbón activado comercial, marcado como **R3** y **R5**, posiblemente debido a una área superficial más grande o a una mayor accesibilidad hacia el interior del sistema de poros del carbón activado. En la Figura 1.23 se comparan las curvas de adsorción del carbón activado comercial y el experimental. Si bien la prueba del índice de yodo (ASTM Section 15.01) indica que el carbón activado comercial tiene una mayor área superficial, es importante hacer notar las observaciones reportadas en la literatura, de que para carbones activados con una muy desarrollada estructura microporosa, las áreas de superficie específicas medidas con el método del índice de yodo son muy bajas, debido a que el yodo solamente se adsorbe sobre la superficie de poros mayores a 1 nm (Jankowska et al, 1991). El carbón coquizado experimental, marcado como **R2** en la Figura 1.22, mostró la menor eficiencia de todos los sustratos carbonáceos evaluados, dada su relativamente baja área superficial, expresada como índice de yodo, en la Figura 1.25 se comparan las curvas de adsorción del carbón coquizado experimental y del carbón activado experimental.

Cabe hacer la salvedad de que el índice de yodo, como se menciona en el estándar ASTM D 4607-94 (Reapproved 1999) Standard Test Method for Determination of Iodine Number of

Activated Carbon, es un indicador relativo de porosidad en carbones activados y no necesariamente provee una medida de la estabilidad del carbón para adsorber otras especies, es una medida que puede ser usada como una aproximación del area superficial para algunos carbones sin embargo la relación entre el índice de yodo y el area superficial no debe generalizarse. La presencia de volátiles, azufre y compuestos extraíbles con agua pueden falsear los resultados de la prueba (ASTM D 4607).

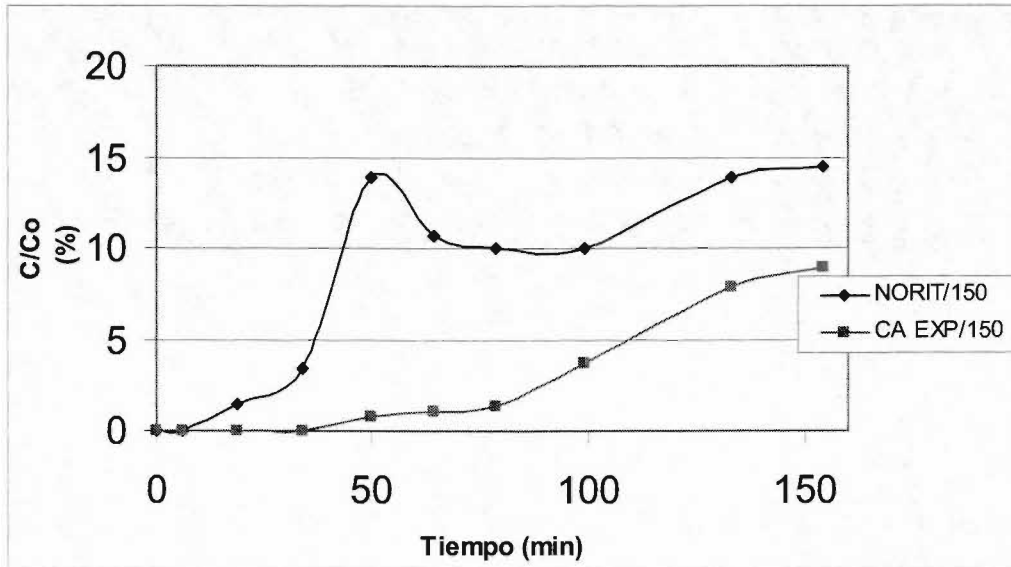


Figura 1.23 Adsorción de SO₂ con NORIT Y CA experimental

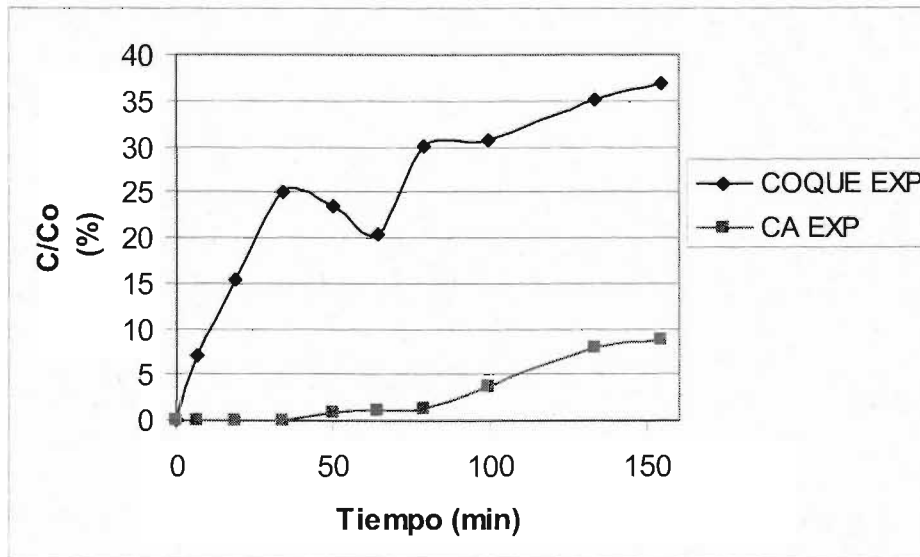


Figura 1.24 Adsorción de SO₂ con coque y CA experimentales

Se observa en la Figura 1.20 y 1.23 el efecto combinado del aumento en el flujo de gas y en su temperatura, que provocó un desplazamiento importante en los puntos experimentales de la curva

de adsorción con respecto al resto de las curvas obtenidas para el mismo sustrato carbonáceo, como se observa en la curva marcada como **R6**. El aumento en la temperatura se debió a una mejor transferencia de calor hacia el gas al aumentar la turbulencia en el serpentín de calentamiento y no a la exotermicidad de las reacciones desarrolladas en la cama. Este aumento en temperatura puede disminuir la eficiencia del carbón al desplazar las reacciones generadas en el carbón entre el SO_2 , el O_2 y el H_2O , pero sin llegar a las temperaturas de desorción, que se han reportado en la literatura entre los 523 K (Knoblauch, 1977) a 653 K (Carrasco, 1992).

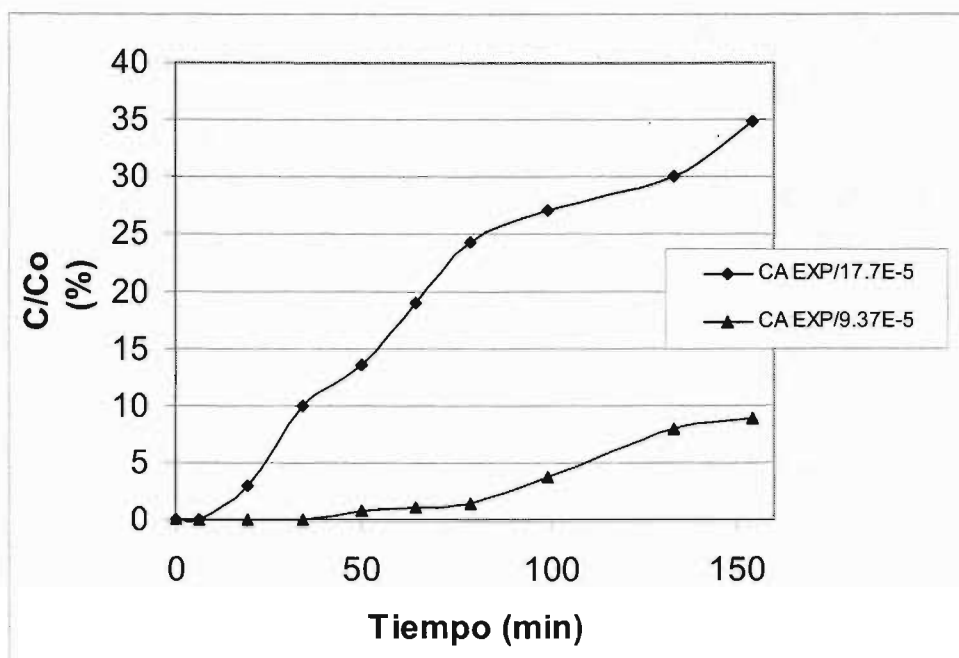
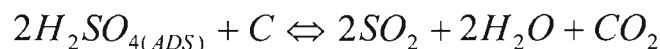


Figura 1.25 Efectos del flujo del gas a adsorber

No fue posible determinar con precisión el efecto exotérmico del fenómeno de adsorción en el lecho debido a su extrema delgadez y a la baja posibilidad de mantener un estricto control sobre la temperatura de los gases a la salida del horno eléctrico.

La reacción que se da durante la desorción es:



Salvo una, todas las corridas experimentales se matuvieron en los intervalos óptimos recomendados de 393 K a 423 K para la desulfuración con carbón activado (Knoblauch, 1977; Juengten, 1977; Richter, 1990; Komatsubara, 1984; Kusakabe, 1988; Ratcliffe, 1980) para todos los casos excepto el de $17.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ @ 0°C , 1 atm (**R6**), mostrándose en la Figura 1.26 el perfil de concentración de salida para algunas de las corridas experimentales.

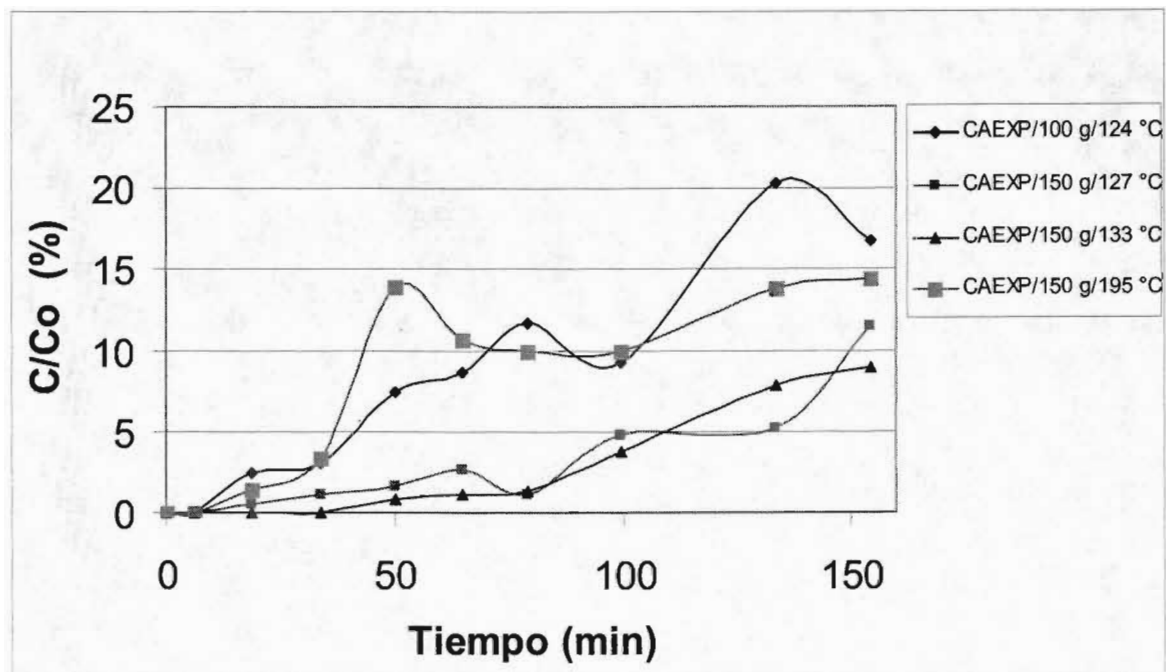


Figura 1.26 Efectos del flujo y temperatura

También se observó el efecto de la disminución de la masa de adsorbente para el mismo flujo de gas, en la corrida marcada como **R7** en las Figuras 1.22 y 1.27, que corresponde a una masa de 0.100 kg de carbón activado y un flujo de gases de $9.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ @ 0°C , 1 atm y en la que no se desplazó de manera tan importante la curva de adsorción.

Por lo tanto se concluye que resultó más importante el efecto del aumento en la temperatura que el del aumento en el flujo del gas a tratar. En la Figura 1.22 se muestran las corridas **R1** y **R4**, que corresponden a una masa de 0.150 kg de carbón activado con un flujo de $9.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ @ 0°C , 1 atm .

No se observaron problemas de ignición del carbón activado por altas temperaturas del gas con presencia de oxígeno. El manejo y control del adsorbedor resultó ser relativamente sencillo y únicamente requirió el no rebasar la temperatura de ignición del carbón activado, que se presume similar a la del carbón activado comercial, debido a la prácticamente total eliminación de volátiles durante su procesamiento. Para el carbón activado comercial esta temperatura es de más de 743 K (Método ASTM D3466).

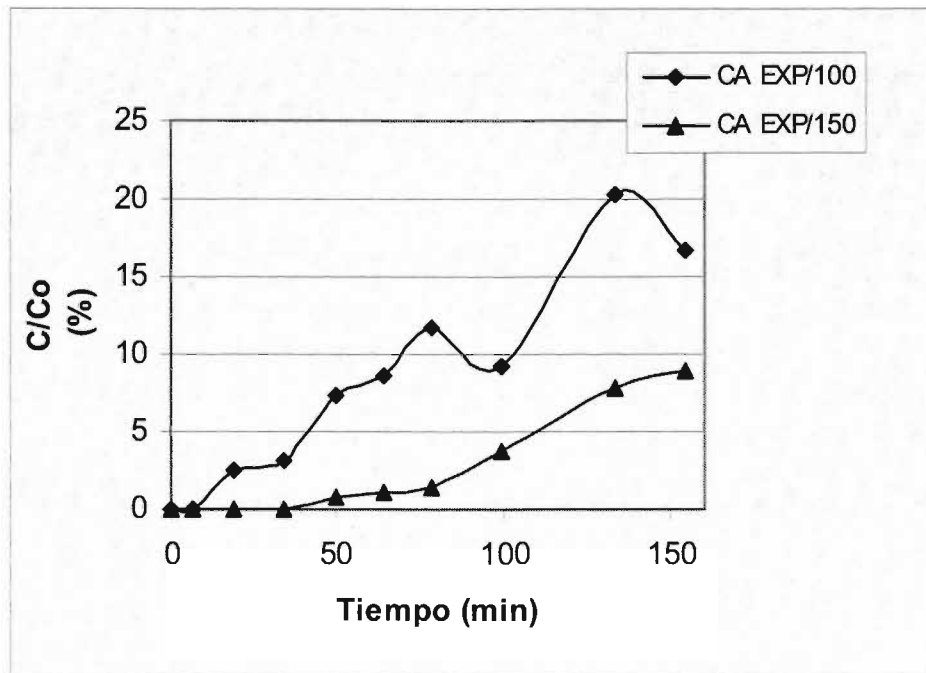


Figura 1.27 Efectos de la masa de adsorbente

2.0 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Los recursos petroleros del país deben ser administrados de manera integral mediante su apropiada conservación y aprovechamiento como materia prima, recurso energético y con el menor impacto ambiental posible. Siendo los fondos de barril el residuo más pesado y concentrado en metales y azufre, cualquier aprovechamiento de éstos generará de manera directa un beneficio a la sociedad mexicana y al ambiente.

2.1 HIPÓTESIS

El Carbón Activado de Fondos de Barril (CAFOB) es potencialmente aprovechable en la desulfuración de gases de combustión.

2.2 OBJETIVO

Evaluar la aplicación potencial de Carbón Activado de Fondos de Barriles (CAFOB) generados a partir de residuo de vacío y coque del petróleo mexicano (fondos de barril), en la desulfuración de gases de combustión.

2.2.1 Alcances y objetivos específicos

- Realizar una revisión bibliográfica en medios impresos y electrónicos acerca de la desulfuración de gases de combustión con carbón activado generado a partir de fondos de barril del petróleo.
- Obtener carbón activado de fondos de barril (CAFOB) a partir de mezclas de coque y residuo de vacío, mediante coquización térmica y activación con vapor de agua en un reactor discontinuo, manejando parámetros de procesos similares a experiencias personales anteriores y lo encontrado en la literatura.
- Determinar las características físicas y fisicoquímicas del CAFOB obtenido en el laboratorio empleando los métodos y equipos estandarizados, normados por organismos técnicos con reconocimiento internacional (British Standard, DIN, ASME, ASTM, etc.).
- Estimar la capacidad de adsorción de SO₂ de gases de combustión del CAFOB experimental granular de tamaño de partículas de 1 a 4 mm y de carbones activados comerciales a nivel laboratorio de manera indirecta con métodos químicos estandarizados.
- Estimar el potencial de aplicación del CAFOB en la desulfuración de gases de combustión a través de la comparación del desempeño de adsorción de éste contra el de carbones activados comerciales de referencia.

3.0 BALANCE DE MATERIA Y ENERGIA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

La ecuación general del balance de materia para un periodo dado se resume en la siguiente ecuación:

$$Me + \text{Generación} = Ms + \text{Acumulación} + \text{Consumo} \quad (3.1)$$

donde:

Me = Masa de material de especies químicas que entran al sistema.

Generación= la aparición de especies químicas por efecto de reacciones químicas.

Ms= Masa de material de especies químicas que salen del sistema.

Acumulación= Masa de material de especies químicas que se acumulan dentro del sistema.

Consumo= la desaparición de especies químicas por efecto de reacciones químicas.

El sistema debe definirse de manera clara mediante la generación de límites de frontera para poder aplicar el balance de materia y de energía. Cuando se dan reacciones químicas se involucran términos de cinética química que permiten la estimación de la velocidad de aparición o destrucción de especies químicas, en el entendido de que la masa total no variará a pesar de esta generación o consumo de especies químicas.

En lo que respecta al balance de energía, la ecuación general para un periodo dado se resume en la siguiente ecuación:

$$Ee + \text{Generación} = Es + \text{Acumulación} + \text{Consumo} \quad (3.2)$$

Ee = Energía que entra al sistema.

Generación= La producción de energía por efecto de reacciones químicas.

Es= Energía que sale del sistema.

Acumulación= Energía que se acumula dentro del sistema.

Consumo= El consumo de energía por efecto de reacciones químicas.

En el caso del tratamiento térmico del residuo del petróleo, los fenómenos que se dan son altamente complejos dado que se dan reacciones de pirólisis, condensación y rearreglo estructural de compuestos altamente complejos y de una mezcla muy diversa en componentes, por lo que en este trabajo se darán los resultados teóricos que se pueden obtener de la pirólisis a 823 K. El balance de energía también involucra un conjunto muy amplio de reacciones químicas y eficiencias térmicas de los equipos, por lo que se dará también un dato estimado para PEMEX.

En las Tablas 3.1 a 3.4 se muestran las características de la materia prima de origen, que serviría en principio de aglutinante, del coque y los requerimientos térmicos para el proceso de carbonización del aglutinante.

Tabla 3.1 Características de la alimentación

Componente	Crudo de Origen 70/30 Istmo/Maya	
	Peso (kg)	Composición (% peso)
Azufre	56.4	5.5
Nitrogeno	8.5	0.8
Cenizas	3.2	0.3
Hidrocarburos	361.7	34.2
H ₂ O	105.0	0.7
Carbono	465.2	58.4
Total	1000	100.0

Tabla 3.2 Productos teóricos de coque del CAFOB

Componente	Crudo de Origen 70/30 Istmo/Maya	
	Peso (kg)	Composición (% peso)
H ₂ S	4.05	0.41
H ₂	0.15	0.02
CH	205,8	20,60
Coque	790	79.00
Total	1000	100.00

Tabla 3.3 Características teóricas del coque del CAFOB

Componente	Crudo de Origen 70/30 Istmo/Maya	
	Peso (kg)	Peso (% peso)
Azufre	46.7	5.9
Nitrógeno	8.1	1.0
Volátiles	64.5	8.2
Humedad	8.5	1.1
Cenizas	3.2	0.4
Carbono	659.1	83.4
Total	790.0	100.0

Tabla 3.4 Características teóricas del CAFOB

Componente	Crudo de Origen 70/30 Istmo/Maya	
	Peso (kg)	Peso (% peso)
Azufre	46.7	7.0
Nitrógeno	8.1	1.2
Volátiles	54.1	8.1
Humedad	7.1	1.1
Cenizas	3.2	0.5
Carbono	552.4	82.3
Total	671.5	100.0

El balance de materia y energía a partir de 1000 kg de materia prima es el siguiente.

La mezcla de materia prima inicial se logra mediante el mezclado de coque y residuo de vacío, con base a lo observado experimentalmente, para una tonelada de material procesado en el proceso se requiere de 300 kg de residuo de vacío y 700 kg de coque triturado.

$$M_{MPI} = M_{RV} + M_{COQUE} \quad (3.3)$$

donde:

M_{MPI} = masa de mezcla de materia prima inicial.

M_{RV} = masa de residuo de vacío.

M_{COQUE} = masa de coque materia prima.

Sustituyendo valores tenemos que:

$$1000 \text{ kg} = 300 \text{ kg} + 700 \text{ kg}$$

En el proceso de carbonización o coquización de la mezcla, básicamente el residuo de vacío se pirolisa a la temperatura de 823 K, dado que el coque es un material que ya pasó por ese proceso. La pérdida de peso en la materia prima inicial determinada experimentalmente es del 25 % en peso de la masa original.

El balance se puede expresar como:

$$M_{MPI} = M_{COQ} + M_{SUBPRC} \quad (3.4)$$

donde:

M_{MPI} = masa de mezcla de materia prima inicial.

M_{COQ} = masa de coque experimental.

M_{SUBPRC} = masa de subproductos de la pirólisis térmica.

Entonces si experimentalmente se sabe que el 25% del peso original de la materia prima se convierte a subproductos tenemos a partir de la ecuación 3.4 que:

$$M_{COQ} = M_{MPI} - M_{SUBPRC} = M_{MPI} - (25/100) * M_{MPI} \quad (3.5)$$

$$M_{COQ} = 0.75 * M_{MPI}$$

sustituyendo valores se tiene que:

$$M_{COQ} = 0.75 * (1000 \text{ kg} * \text{h}^{-1}) = 750 \text{ kg} * \text{h}^{-1}$$

Desde el punto de vista térmico el requerimiento energético de la pirólisis puede expresarse de la siguiente manera:

$$Q_{COQ} = M_{RV} * Q_{RCOQ} / Ef_{TER} \quad (3.6)$$

donde:

Q_{COQ} = energía requerida en el proceso de coquización.

M_{RV} = masa de coque experimental.

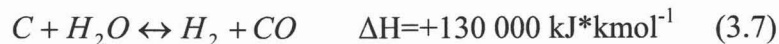
Q_{RCOQ} = carga térmica absorbida requerida para la pirólisis térmica.

Ef_{TER} = eficiencia térmica mínima del equipo de pirólisis.

Así, partiendo de la ecuación 3.6, el requerimiento de energía para coquizar una tonelada de mezcla de materia prima se puede estimar de manera aproximada asumiendo una eficiencia térmica del equipo del 85% y un consumo energético para residuo de crudo pesado, $Q_{RCOQ} = 798.7 \text{ kJ} * \text{kg}^{-1}$, de la siguiente manera:

$$Q_{COQ} = (300 \text{ kg} * \text{h}^{-1}) * (798.7 \text{ kJ} * \text{kg}^{-1}) / 85 / 100 = 281\,894 \text{ kJ} * \text{h}^{-1} = 78.3 \text{ kW}$$

En el proceso de activación que se da un ataque del vapor de agua a la matriz de carbono.



además de una reacción secundaria que se presenta entre el monóxido de carbono con vapor de agua catalizada por la superficie carbonosa:



si se considera la pérdida de peso como el consumo de carbón, y partiendo de un consumo mínimo de alrededor del 15% en el proceso de activación, dato obtenido de las corridas experimentales para el CAFOB de mejor comportamiento se tiene que para la masa de coque, M_{COQ} , obtenido del proceso de carbonización:

$$M_{COQ} = M_{CAFOB} + M_{SUBPRACT} \quad (3.9)$$

donde:

M_{COQ} = masa de coque experimental.

M_{CAFOB} = masa de carbón activado.

$M_{SUBPRACT}$ = masa de subproductos generados del coque del proceso de activación.

$$M_{SUBPRACT} = 15/100 * M_{COQ}$$

sustituyendo en la ecuación 3.9 y reorganizando la expresión para calcular la masa de CAFOB se tiene que:

$$M_{COQ} = M_{CAFOB} + 0.15 * M_{COQ}$$

$$M_{CAFOB} = M_{COQ} - 0.15 * M_{COQ}$$

sustituyendo valores si se sabe que :

$$M_{COQ} = 750 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$M_{CAFOB} = 0.85 * 750 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} = 637.5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Los requerimientos de energía del proceso de activación se da considerando los modelos expresados en las ecuaciones 3.7 y 3.8 en el que se da el ataque del vapor de agua hacia la matriz carbonosa y la reacción secundaria del vapor de agua con el monóxido de carbono.



que de manera más simplificada se expresa como:



así la expresión del requerimiento energético aproximado puede darse como:

$$Q_{act} = \Delta H_{ACT} * M_{SUBPRACT} / PM_C / Ef_{TER} = \Delta H_{ACT} * 0.15 * M_{COQ} / PM_C / Ef_{TER} \quad (3.11)$$

donde:

Q_{ACT} = energía requerida en el proceso de activación.

ΔH_{ACT} = energía de reacción.

$M_{SUBPRACT}$ = masa de subproductos generados del coque del proceso de activación.

PM_C = peso molecular del carbono.

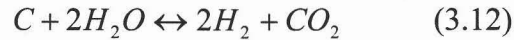
Ef_{TER} = eficiencia térmica del equipo.

Sustituyendo los valores se obtiene la energía requerida:

$$Q_{act} = 88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0.15 \cdot 750 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (1000 \text{ mol/kmol}) / (12 \text{ kg} \cdot \text{kgmol}^{-1}) / 0.85$$

$$Q_{act} = 970\,588 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} = 269.6 \text{ kW}$$

La masa de vapor de agua de baja presión requerida puede estimarse a partir del modelo estequiométrico siguiente:



que da la relación siguiente:

$$M_{VAP} = M_{SUBPRACT} / PM_C \cdot 2 \cdot PM_{H_2O} = 0.15 \cdot M_{COQ} / PM_C \cdot 2 \cdot PM_{H_2O} \quad (3.13)$$

donde:

Q_{ACT} = energía requerida en el proceso de activación

ΔH_{ACT} = energía de reacción

$M_{SUBPRACT}$ = masa de subproductos generados del coque del proceso de activación

PM_C = peso molecular del carbono.

$E_{f_{TER}}$ = eficiencia térmica del equipo

Sustituyendo el vapor requerido aproximado de baja presión es de:

$$M_{vap} = 0.15 \cdot 750 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} / 12 \cdot 2 \cdot 18 = 337.5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

En la producción de 1000 kg de CAFOB se involucran los siguientes balances de materiales y energía:

$$M_{MPI} = M_{COQ} + M_{SUBPRC} \quad (3.4)$$

$$M_{COQ} = M_{CAFOB} + M_{SUBPRACT} \quad (3.5)$$

Ahora bien experimentalmente se han definido las siguientes relaciones:

$$M_{SUBPRC} = 0.25 \cdot M_{MPI}$$

$$M_{SUBPRACT} = 0.15 \cdot M_{COQ}$$

sustituyendo tenemos que

$$M_{MPI} = M_{COQ} + 0.25 \cdot M_{MPI}$$

$$M_{COQ} = M_{CAFOB} + 0.15 \cdot M_{COQ}$$

luego entonces:

$$M_{\text{CAFOB}} = M_{\text{COQ}} - 0.15 * M_{\text{COQ}} = (1-0.15) * M_{\text{COQ}}$$

$$M_{\text{COQ}} = M_{\text{CAFOB}} / (1-0.15) = M_{\text{CAFOB}} / 0.85$$

y

$$M_{\text{MPI}} = M_{\text{CAFOB}} / 0.85 + 0.25 * M_{\text{MPI}}$$

$$M_{\text{CAFOB}} = M_{\text{MPI}} * (1-0.25) * 0.85 = M_{\text{MPI}} * 0.75 * 0.85$$

y finalmente

$$M_{\text{MPI}} = M_{\text{CAFOB}} / 0.75 / 0.85$$

por ende para cada tonelada de CAFOB se requiere:

$$M_{\text{CAFOB}} = 1000 \text{ kg}$$

$$M_{\text{MPI}} = M_{\text{CAFOB}} / 0.75 / 0.85 = 1000 \text{ kg} / 0.75 / 0.85 = 1568.6 \text{ kg mezcla}$$

y como anteriormente se había definido la proporción de materias primas en la mezcla inicial:

$$M_{\text{COQUE}} = 0.70 * M_{\text{MPI}} = 1098 \text{ kg coque de refinería}$$

$$M_{\text{RV}} = 0.30 * M_{\text{MPI}} = 470.6 \text{ kg de residuo de vacío}$$

$$M_{\text{COQ}} = (1-0.25) * M_{\text{MPI}} = 1176.45 \text{ kg de coque}$$

$$M_{\text{SUBPRC}} = 0.25 * M_{\text{MPI}} = 392.15 \text{ kg de productos de pirólisis}$$

$$M_{\text{SUBPRACT}} = 0.15 * M_{\text{COQ}} = 176.45 \text{ kg de productos de activación}$$

$$M_{\text{vap}} = 494.1 \text{ kg vapor de agua}$$

$$Q_{\text{COQ}} = 78.3 \text{ kW}$$

$$Q_{\text{act}} = 269.6 \text{ kW}$$

$$Q_{\text{TOTAL}} = Q_{\text{COQ}} + Q_{\text{act}} = 347.9 \text{ kW}$$

Para el cálculo de los costos se tiene la siguiente información al mes de septiembre del 2004:

Tabla 3.5 Costos unitarios de insumos para fabricación del CAFOB

Insumo	Costo Unitario
Coque del petróleo	3 a 5 USD/ton
Residuo de vacío	8 a 9 USD/barril
Gas natural	4 USD/MMBTU
Vapor de baja presión	12 USD/ton

Tabla 3.6 Resumen de costos de fabricación del CAFOB

Insumo	Costo Unitario	Cantidad	Costo (USD/ton CAFOB)
Coque del petróleo	3 a 5 USD/ 1000 kg	1 098 kg*h ⁻¹	5.49
Residuo de vacío	8 a 9 USD/barril = 46.9 a 52.7 USD/1000 kg	470.6 kg*h ⁻¹	24.80
Gas natural	4 USD/MMBTU	347.9 kW = 1.187 87 MM BTU*h ⁻¹	4.75
Vapor de baja presión	12 USD/1000 kg	494.1 kg	5.93
TOTAL			40.97

4.0 METODOLOGIA

4.1 DESARROLLO CON CAFOB DE ORIGEN MEXICANO

Se adaptó la metodología expuesta en el capítulo de la experiencia de Sheffield, tomando en cuenta los recursos disponibles y los resultados que fueron obteniéndose a lo largo del trabajo experimental. En la selección de parámetros y diseños de los equipos de la fase experimental se utilizó la experiencia adquirida en Sheffield y la información obtenida en la revisión bibliográfica para seleccionar la tecnología de carbonización, la de activación y la de adsorción, así como las condiciones de operación de todos los equipos.

Cabe hacer mención que como resultado de la revisión bibliográfica se encontró que:

- I. Es escasa la información sobre la desulfuración de gases de combustión utilizando carbón activado a las condiciones experimentales de este trabajo o a más altas temperaturas.
- II. La mayor parte de la información recopilada de la literatura ha sido generada a nivel laboratorio.
- III. Es muy escasa la información a escala de planta piloto o a nivel industrial.
- IV. También está limitada la información sobre la producción de carbones activados.
- V. Es escasa la información en general sobre generación y aplicación de CAFOB.

No se contempla el uso de carbones activados impregnados en este trabajo dado que, como ya se había mencionado, muestran la desventaja de ser más caros y no reciclables previa reactivación, además de ser más delicados en cuanto al control de las temperaturas y cantidades máximas de compuestos ácidos en los gases a tratar. Por ejemplo, un carbón activado impregnado RBAA3 de NORIT está limitado a manejar gases a temperaturas menores a 373 K y su temperatura de ignición es de 523 K (Norit, 1992).

El sustrato carbonoso utilizado como materia prima para la fabricación de carbón activado es una mezcla de coque de petróleo y asfaltenos (residuo de vacío) como aglutinante, de características generales definidas y que son subproductos o residuos generados actualmente en la refinería de Cd. Madero. Sin embargo, no puede saberse a priori si un material carbonoso es utilizable para la producción de carbón activado para la desulfuración y/o desnitrificación de gases de combustión. De hecho, un material carbonoso pudiera no requerir activación e inclusive carbonización alguna para el mismo servicio, como sucede con algunos carbones minerales antracíticos y bituminosos (Panagiotidis, 1988; Furkert, 1973; Knoblauch, 1977).

Se propone el triturar el coque y mezclarlo con asfaltenos para posteriormente conformar extrudidos (pellets) con tamaño de partícula de 2 - 4 mm, pretratar los gránulos con aire a 373 K y posteriormente realizar el coquizado a 823 K y activado con vapor de agua a 1123 K. Este tamaño se seleccionó tomando en cuenta el de los gránulos comerciales y lo reportado en la literatura (Pulido, 1995).

Dada la dificultad de efectuar análisis de laboratorio para conocer el volumen de poros y su distribución, así como el área superficial del CAFOB experimental, dentro de la metodología de estudio del material se propone, el utilizar un producto comercial, como puede ser para el caso del carbón activado comercial NORIT RB3, activado con vapor de agua y sin aditivos, con la

finalidad de tener un material de referencia completamente caracterizado contra el cual se pueda comparar el comportamiento durante la adsorción del CAFOB experimental. Las características de este material comercial se obtienen de la folletería de NORIT. El carbón activado RB3 se recomienda para la eliminación en aire de bajas concentraciones de contaminantes tales como hidrocarburos, SO_2 , NO_2 , H_2S , mercaptanos, halógenos y compuestos azufrados. Asimismo se incluyó el carbón activado comercial Noria RBHG3 que contiene un 20% de peso en azufre con la finalidad de tener un material de referencia que, como el CAFOB, contenga azufre.

Se propone el diseño, la fabricación y armado de los sistemas de carbonización (Figuras 4.1 y 4.2), activación (Figuras 4.1 y 4.2) y adsorción (Figuras 4.1 y 4.3) de tal manera que los sistemas de calentamiento de los gases y de humidificación sean comunes en todos los procesos. El sistema de carbonización y activación propuesto está formado por una fuente de gases (Figura 4.1), un sistema de humidificación y mezclado de gases (Figuras 4.1, 4.6 y 4.10), un horno eléctrico para calentar el reactor (Figuras 4.2, 4.7, 4.8 y 4.10) y un reactor que cuenta con un termopozo (Figuras 4.2, 4.7, 4.11 y 4.13).

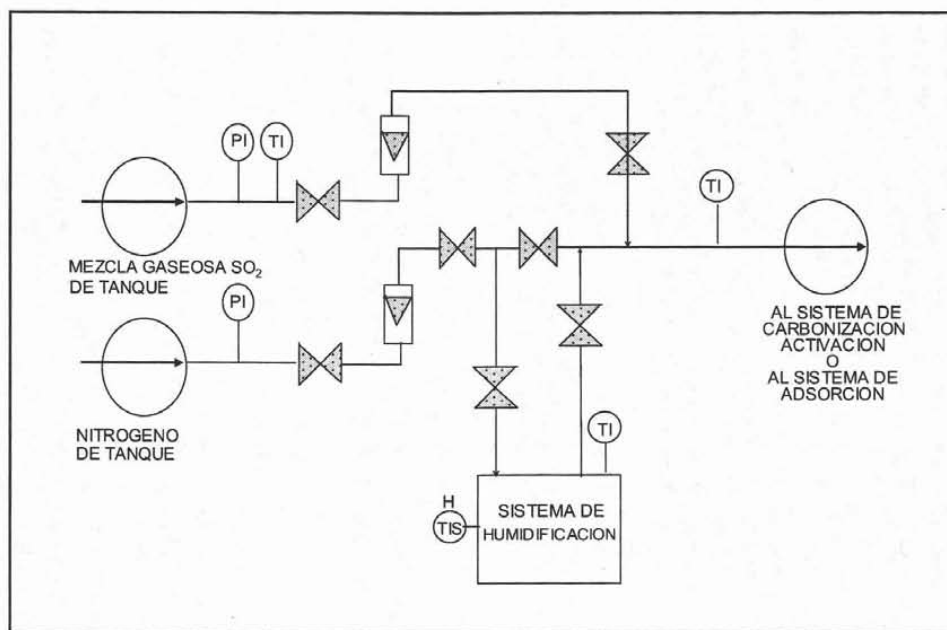


Figura 4.1 Sistema de medición y acondicionamiento de gases

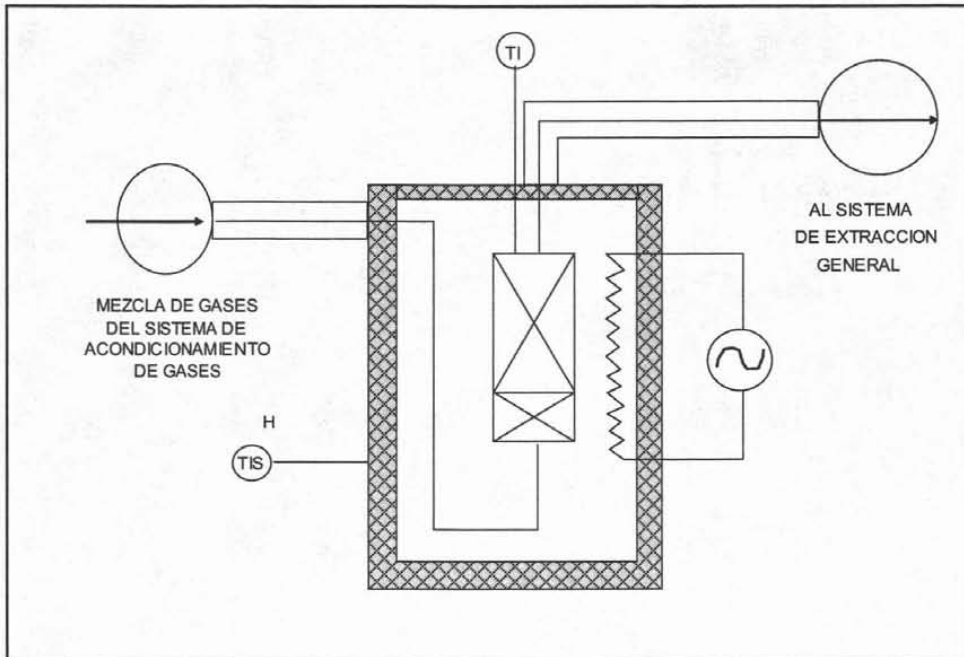


Figura 4.2 Sistema de carbonización-activación

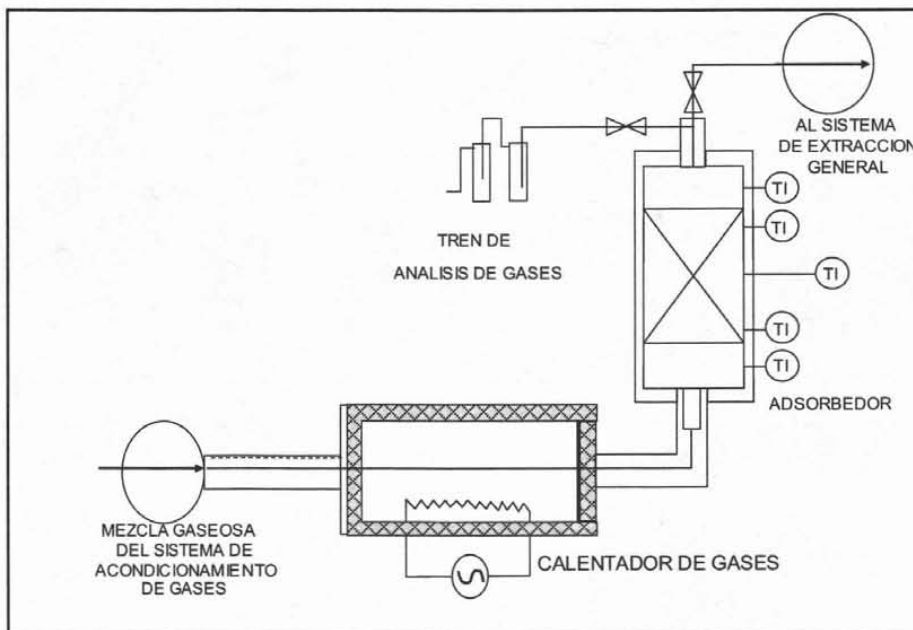


Figura 4.3 Sistema de adsorción

En la Figura 4.4 se muestra una panorámica del sistema armado para la carbonización y activación y en la Figura 4.5 se muestra un detalle de los rotámetros.

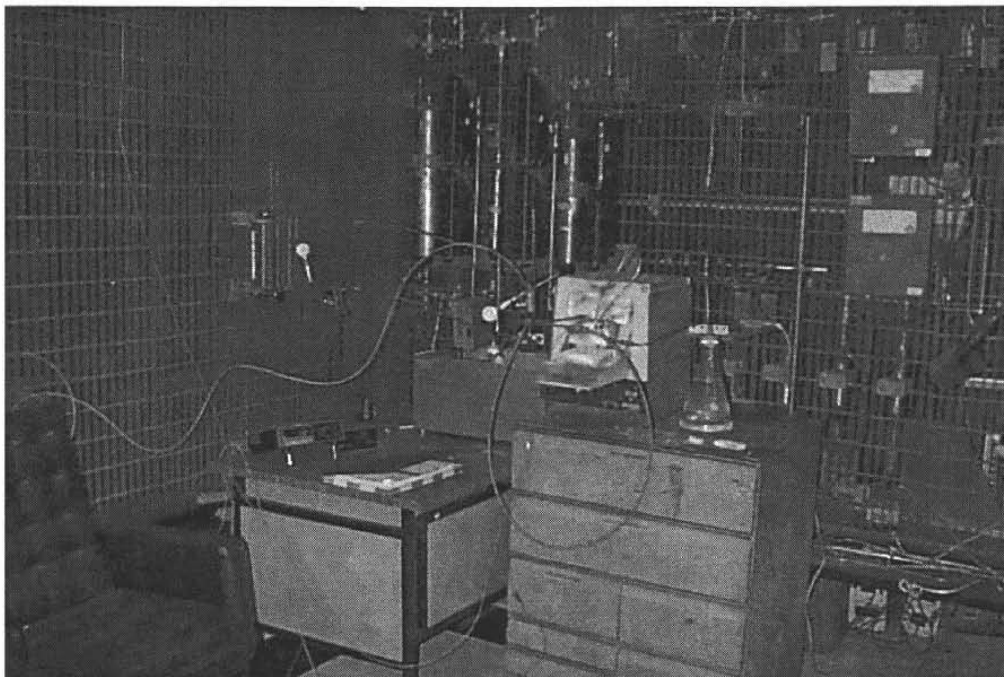


Figura 4.4 Vista general del sistema de carbonización-activación

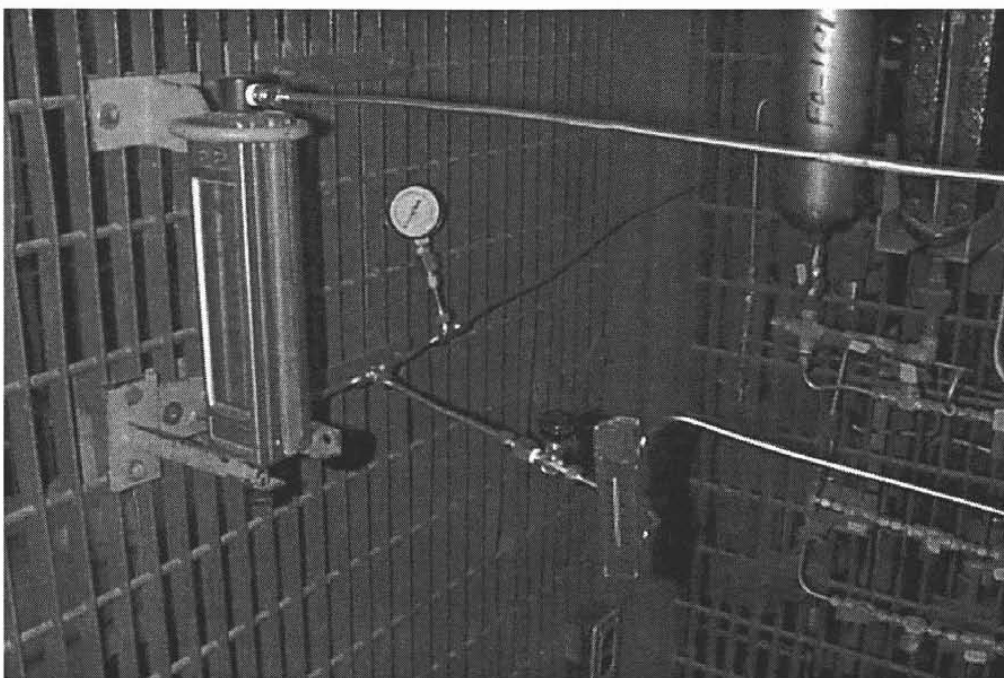


Figura 4.5 Detalle de rotámetros del sistema de acondicionamiento de gases

En la Figura 4.6 se muestra el detalle del baño de agua para humidificar el gas nitrógeno a través de un Erlenmeyer.

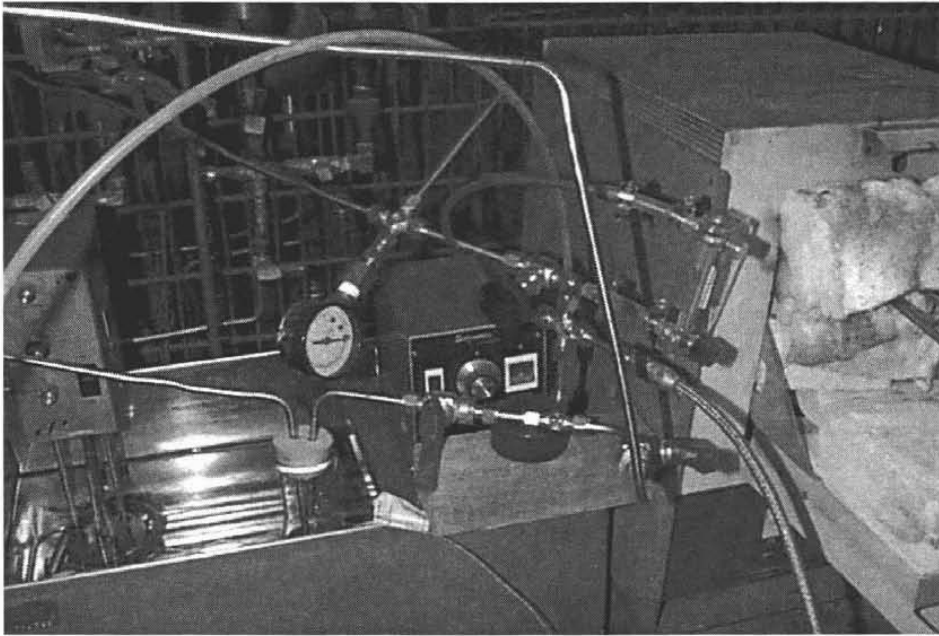


Figura 4.6 Detalle del sistema de acondicionamiento de gases.

En las Figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran detalles del reactor de carbonización dentro del horno eléctrico y el sello de agua para la captura de condensables durante el proceso de carbonización y activación del CAFOB.

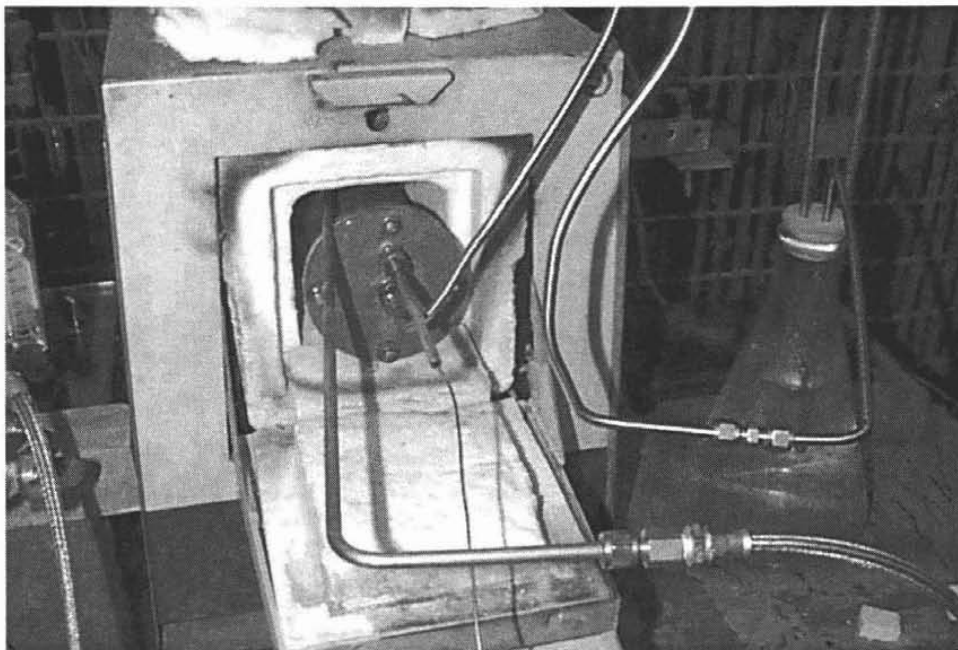


Figura 4.7 Detalle del reactor de carbonización-activación y el sello de agua

En las Figuras 4.8 y 4.13 se muestran detalles del carbonizador-activador en su tapa bridada, entrada y salida de gases y su colocación dentro del horno eléctrico.

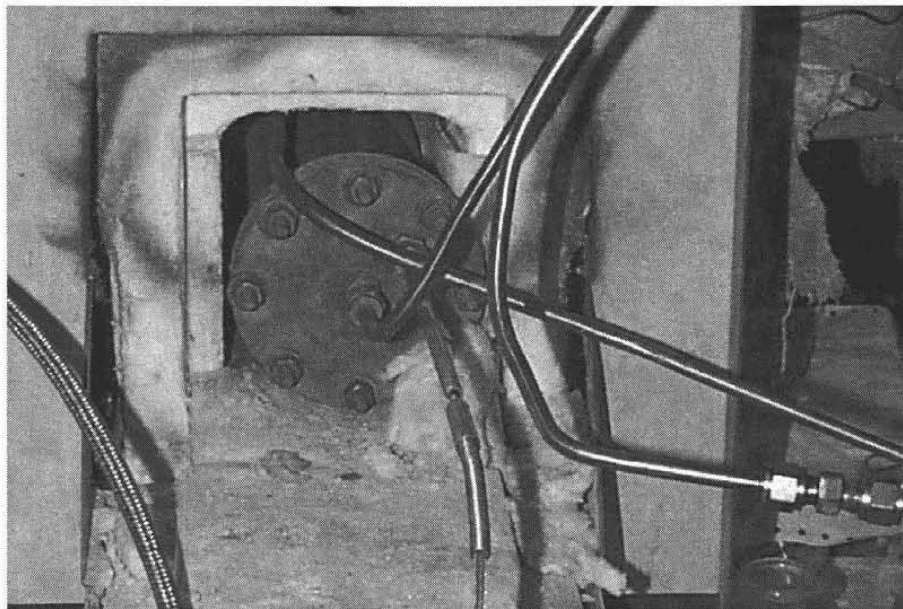


Figura 4.8 Detalle del reactor de carbonización-activación

En la Figura 4.9 se muestra el sello de agua de captura de condensables del proceso de carbonización y activación. Se aprecian dos fases en este equipo, siendo la más ligera la de hidrocarburos.

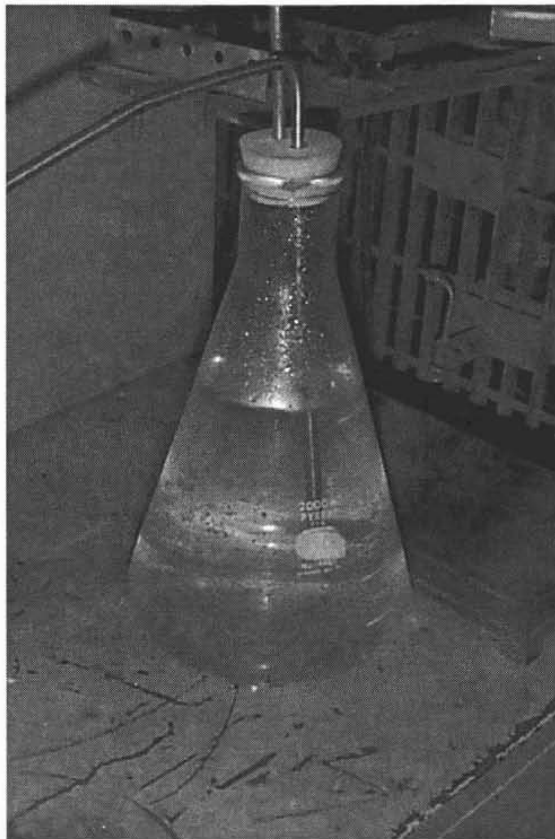


Figura 4.9 Detalle del sello de agua

El sistema de adsorción propuesto estaba conformado por una fuente de gases, un sistema de humidificación y mezclado de gases (Figura 4.1, Figura 4.10), un horno eléctrico para calentar los gases (Figura 4.3, Figura 4.10) y un adsorbedor que cuenta con puertos de muestreo de gases y un sistema de análisis para cuantificar el SO_2 no adsorbido (Figuras 4.3, 4.10, 4.12 y 4.13).

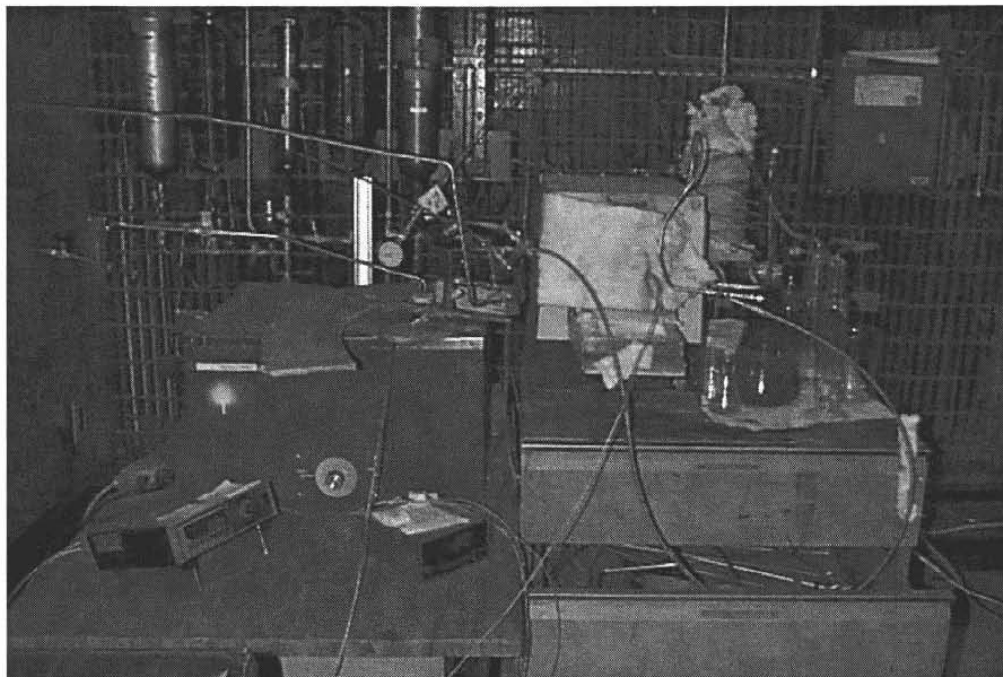


Figura 4.10 Vista general del sistema de adsorción

El adsorbedor en su diseño original (Sheffield) fue propuesto para ser utilizado en la chimenea de una cámara de combustión y manejar alrededor de $3.0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (@ $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) de gases de combustión, pero el diseño se ha adaptado conforme a los recursos disponibles y manejando gases de combustión sintéticos con la composición aproximada mostrada en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición propuesta del gas de combustión sintético

Especie	Composición
SO ₂	2 000 ppm
H ₂ O	8.0 % vol
O ₂	4.5 % vol
N ₂	77.3 % vol
CO ₂	10.1 % vol

Para esta etapa del trabajo se modifica el adsorbedor en su diseño original, adaptando las mismas dimensiones similares a las del recipiente de carbonización-activación, Figura 4.11, debido a que el diseño del adsorbedor utilizado en Sheffield es demasiado grande para la masa de adsorbente a manejar. La propuesta del nuevo adsorbedor, Figura 4.12, mantiene una zona de expansión de gas, es más pequeño en diámetro interno (52.5 mm, 2.0 pulg ced 40), por lo que se espera una trayectoria mayor de contacto entre sustrato y gases y menor posibilidad de canalizaciones, además será más factible el medir el frente de concentración y temperatura que puede darse en un adsorbedor.

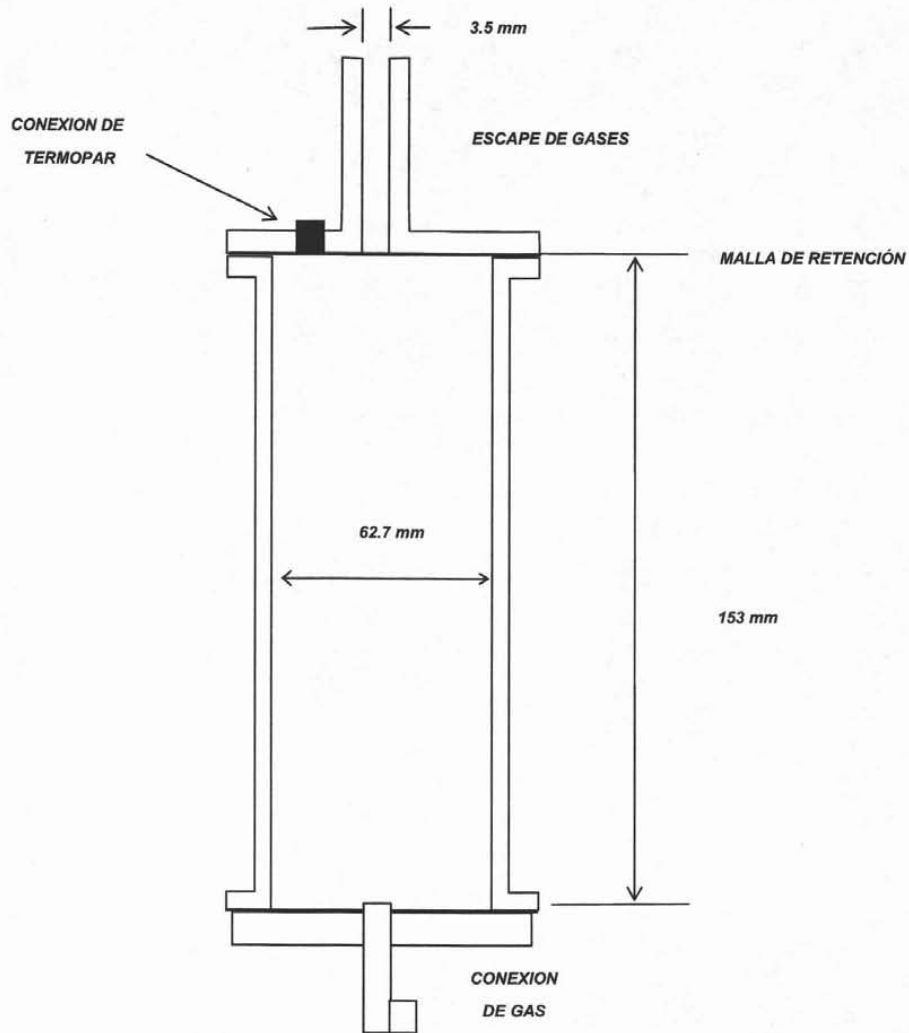


Figura 4.11 Características principales del carbonizador - activador

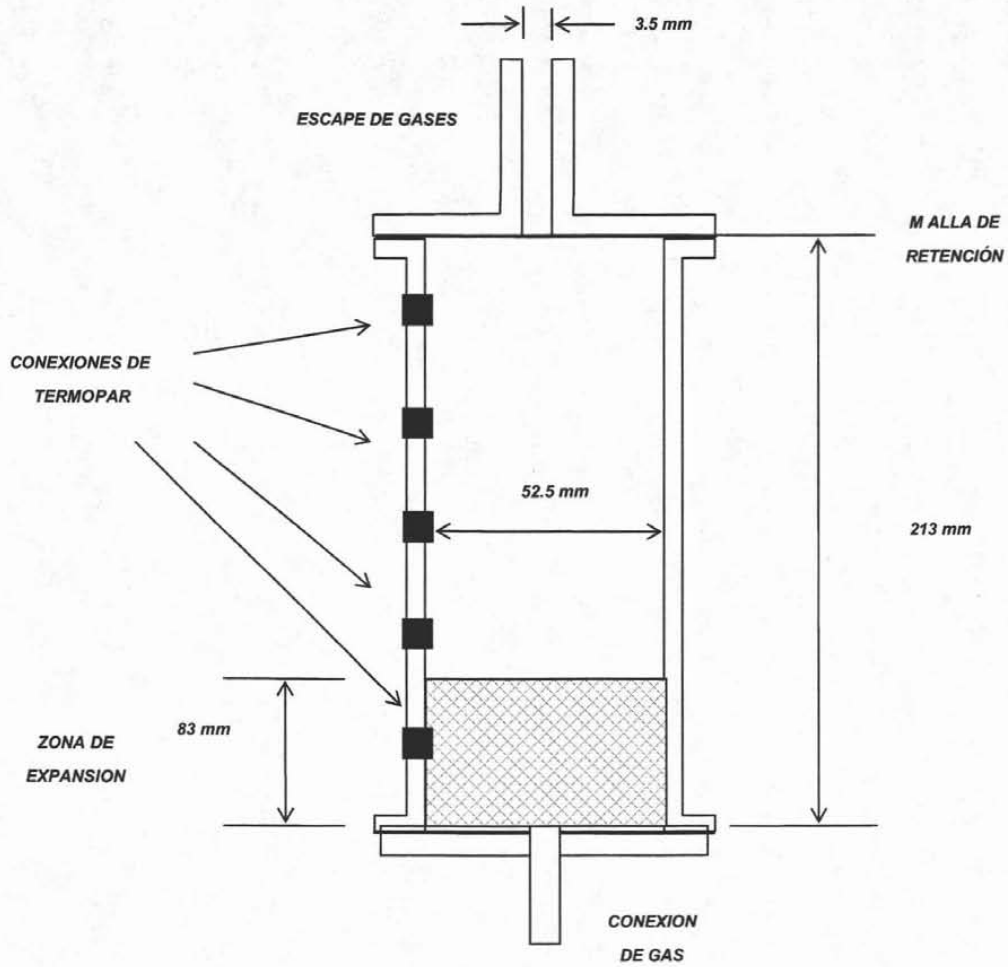


Figura 4.12 Características principales del adsorbedor

El sistema se aísla con lana mineral. Para llevar a cabo las corridas de adsorción, se prepara el adsorbedor cargándolo con una cantidad conocida del material carbonoso (25 g), se cierra el

adsorbedor, se barre el sistema con nitrógeno y se verifica el correcto funcionamiento de todo el sistema, así como su hermeticidad y el sistema de extracción de gases y se prende el horno eléctrico y el sistema de humidificación. Alcanzada la temperatura de los gases deseada, se cambia la trayectoria del gas nitrógeno hacia el humidificador y se permite el ingreso de la mezcla gaseosa de SO_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , con composición aproximada a los gases de combustión generados durante el quemado, con un exceso de aire del 30 %, de un combustóleo típico mexicano con un 4.2% en peso de azufre. El flujo del gas se mantiene en dos niveles que van de $5.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (@ 0 °C, 1 atm) a $1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (@ 0 °C, 1 atm) aproximadamente.

En el momento de permitir el flujo de los gases a través del sistema se comienza la medición del tiempo de la corrida que se limita a un máximo de 1.5 horas. En los primeros 5 minutos de cada corrida se realizan extracciones de gases de salida del adsorbedor para ser analizados de acuerdo a las normas británicas BS 1756:Part 4:1977, BS 1756:Part 5:1971 y BS 1756:Part 1:1971, posteriormente las mediciones se realizan cada 10 minutos. También se efectúan registros de temperaturas mediante termopares distribuidos a lo largo del adsorbedor, en tres puntos principales que son: antes de la cama, en la cama de material carbonoso y después de ésta.

Al terminar cada corrida se cierra el flujo de la mezcla con SO_2 y se cierra el ingreso del nitrógeno al humidificador, para cambiar la trayectoria del nitrógeno hacia el adsorbedor. El nitrógeno se mantiene fluyendo por tiempo suficiente para asegurar el completo barrido del sistema y el enfriamiento de la cama. El material carbonoso agotado se extrae del adsorbedor, se pesa y se almacena en bolsas plásticas con cierre para su posible posterior análisis.

En la Figuras 4.13 se muestran en el lado izquierdo al adsorbedor y en el derecho al coquizador-activador. Los tubos que salen lateralmente del adsorbedor son termopozos, Figuras 4.13 y 4.14, para los termopares. Ambos equipos están fabricados en acero inoxidable SS 316 cédula 40 y las conexiones de tuberías o accesorios son tipo Swagelok o Gyrolok.

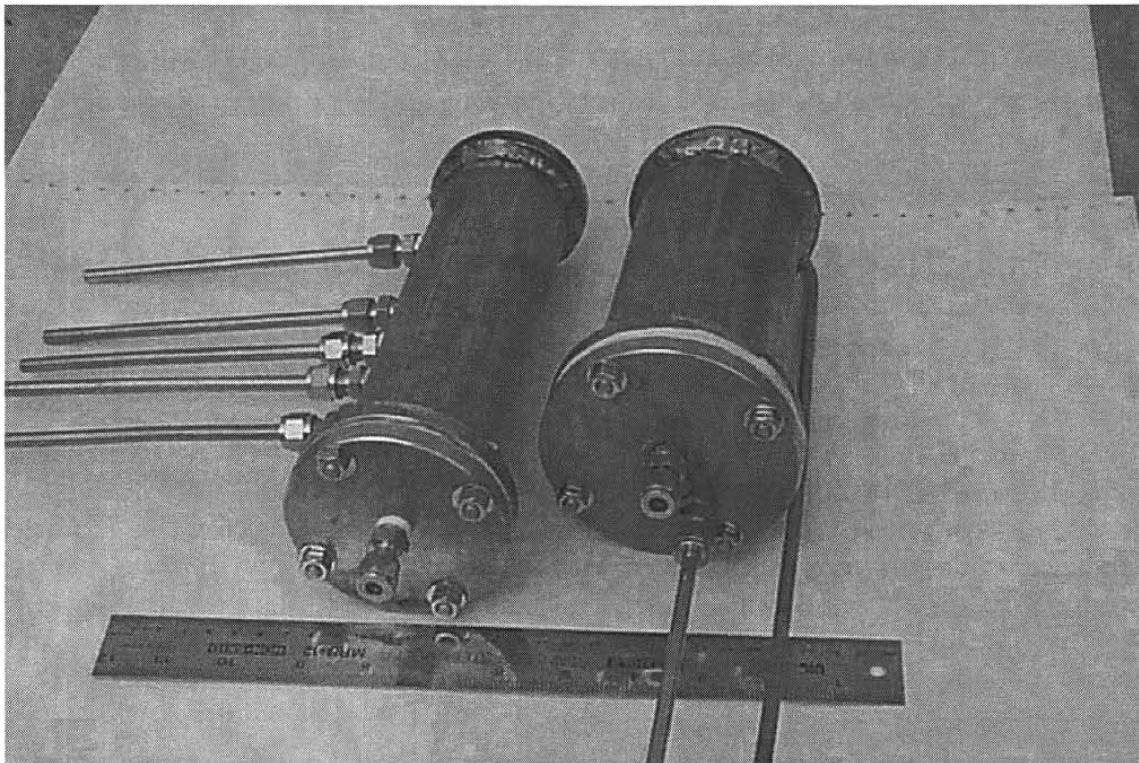


Figura 4.13 Vista general del adsorbedor y del carbonizador-activador

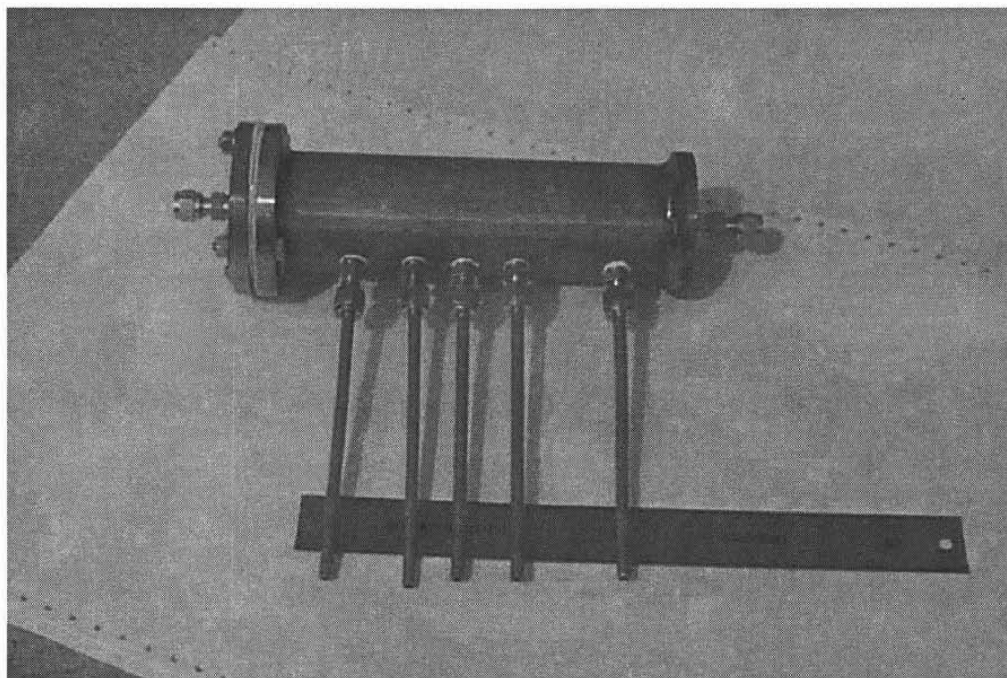


Figura 4.14 Vista general del adsorbedor

4.2 DISEÑO DEL EXPERIMENTO

4.2.1 Desarrollo

El experimento está diseñado conforme a las metodologías mencionadas en la literatura (Hicks, 1973; Box, 1963, Montgomery, 1976) cubriéndose los siguientes aspectos con base a los objetivos experimentales:

I. Experimento

- a. Definición del problema
- b. Selección de las variables dependientes
- c. Selección de los factores a variar
- d. Selección de los niveles de los factores a variar
 - i. Cuantitativo o cualitativo
 - ii. Fijo o aleatorio
- e. Combinación de factores.

II. Diseño

- a. Número de observaciones
- b. Orden de la experimentación
- c. Método de aleatoriedad
- d. Modelo matemático para describir el experimento

III. Análisis

- a. Recopilación y procesamiento de datos
- b. Cálculos estadísticos
- c. Interpretación de datos

IV. Programas de corridas experimentales

I. Experimento

- a. Definición del problema

Básicamente se pretende aislar el efecto individual de cada variable en el proceso de desulfuración de gases de combustión, con énfasis en el comportamiento del material adsorbente y flujo de gases a tratar, comparando posteriormente los perfiles de concentración de óxido de azufre en la corriente de salida del adsorbedor, tanto para el caso del CAFOB como para un carbón activado comercial activado similar en su proceso de activación. De esta manera

se puede tener un material de referencia que ubique al CAFOB como adsorbente potencialmente adecuado para el tratamiento de gases de combustión que contengan óxidos de azufre.

El experimento también proporcionará la información para detectar los factores de mayor peso en el comportamiento de los equipos, así como los factores críticos durante la operación de estos sistemas.

b. Selección de las variables dependientes

La selección de las variables dependientes se han especificado en función de las diferentes etapas del proceso de generación y aplicación del CAFOB durante los experimentos y que está conformado por:

b.1 Carbonización:

- Área específica de material carbonizado.
- Composición elemental del material carbonizado.
- Densidad de bulto del material carbonizado.
- pH del material carbonizado.
- Masa final de material carbonizado.
- Temperatura de carbonización.

b.2 Activación:

- Área específica del CAFOB.
- Composición elemental del CAFOB.
- Densidad de bulto del CAFOB.
- pH del CAFOB.
- Masa del CAFOB producido.
- Tiempo de activación.

b.3 Adsorción:

- Concentración de SO_2 en los gases de salida del reactor.
- pH del adsorbente después de la corrida experimental.
- Perfil de temperatura de la cama de adsorbente a lo largo del reactor.
- Masa final del CAFOB.
- Temperatura, presión, flujo y composición de gases que contengan el SO_2 .
- Tiempo de adsorción.

c. Selección de los factores a variar

Se han seleccionado los siguientes parámetros como variables independientes principales, dado que experimentalmente se ha identificado como los principales factores involucrados en los

fenómenos que se dan en las diferentes etapas del proceso de generación y aplicación del CAFOB, y que son:

c.1 Carbonización:

- Proporción de aglutinante y coque.
- Tamaño de partícula de coque.
- Tamaño de partícula de extrudidos.
- Velocidad de aumento de temperatura en el material durante el proceso de carbonización.
- Temperatura final de carbonización.
- Tiempo.
- Masa inicial de material a carbonizar.

c.2 Activación:

- Tamaño de partícula de material carbonizado.
- Velocidad de aumento de temperatura del material durante el proceso de activación.
- Temperatura final de activación.
- Tiempo.
- Masa inicial de material a activar.
- Tipo y flujo de agente activador (vapor de agua).

c.3 Adsorción:

- Concentración de SO_2 en los gases de salida del reactor.
- pH del adsorbente antes de la corrida experimental.
- Perfil de temperatura de la cama de adsorbente a lo largo del reactor.

d. Selección de los niveles de los factores a variar

i. Cuantitativo aleatorio

Los factores serán estimados cuantitativamente a niveles fijados arbitrariamente como porcentajes del intervalo de mínimos a máximos de operación en cada etapa del proceso. Dependiendo del proceso y debido a la considerable cantidad de factores intervienen en éstos, se mantendrán fijos ciertos valores propuestos con base a lo recopilado en la literatura comercial y experimental. Únicamente se variarán ciertos parámetros en el sistema de adsorción y que se consideren como los más fáciles a controlar. Se da cierta aleatoriedad en la selección de los porcentajes, fijados por la capacidad de medición de los instrumentos y la capacidad de los equipos para mantener la condición de operación estable.

ii. Combinación de los niveles de los factores.

Los niveles de los factores no se combinarán. Se desea mantener todos los parámetros fijos en un nivel constante, durante la variación del nivel del parámetro en estudio.

II. Diseño

a. Diseño estadístico

Se propone el aplicar un diseño factorial que da las siguientes ventajas (Hicks, 1973; Box, 1963, Montgomery, 1976):

- Un experimento factorial es más eficiente que uno en el que se hagan cambios de variables, una por una a la vez y manteniendo las demás variables constantes.
- Todos los datos se utilizan en el cómputo de los efectos.
- Al analizar las interacciones entre factores, se tiene el beneficio de considerar efectos que de manera aislada no serían contemplados.
- Los efectos de un factor pueden estimarse a diferentes niveles de otros factores.

Estos beneficios se intensifican con el aumento de los niveles entre los factores analizados. Un experimento factorial es aquel en el que todos los niveles de cada factor se combinan con todos los niveles de los otros factores.

Tentativamente se propone un diseño de tipo factorial 2^n en el que se manejan "n" niveles de dos factores únicamente.

b. Número de observaciones

Debido a la dinámica de los procesos, que involucran parámetros a condiciones a régimen permanente y no permanente con respecto al tiempo, se tomarán lecturas de los parámetros medidos cada 10 minutos y al menos se duplicará la corrida experimental.

c. Orden de la experimentación

El orden de la experimentación se basa en la facilidad en la variación de los parámetros y con la finalidad de lograr un mayor aprendizaje respecto al comportamiento de los equipos y materiales. Se harán las corridas experimentales comenzando con los materiales de referencia y realizando la última corrida con el mismo.

d. Modelo matemático para describir el experimento

Con base al diseño estadístico, el modelo estadístico lineal para un diseño factorial que involucre dos factores, A y B, con "a" niveles del factor A y "b" niveles del factor B se expresa como (Montgomery, 1976):

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{(ijk)} \quad \text{para} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{array} \quad (4.1)$$

donde:

y_{ijk} = Observación tomada en el i-ésimo nivel del factor A y el j-ésimo nivel del factor B con k réplicas.

μ = Efecto medio global.

τ_i = Efecto verdadero del nivel "i" del factor "A".

β_j = Efecto verdadero del nivel "j" del factor "B".

τ_{ij} = Efecto de las interacciones entre τ_i y β_j .

$\varepsilon_{(ijk)}$ = Componente del error aleatorio.

III. Análisis

El análisis de los resultados, se realizará combinando la observación directa de los datos experimentales con el análisis estadístico que incluye al modelo estadístico lineal propuesto anteriormente.

El modelo lineal estadístico mostrado en la ecuación 4.1 se analizó mediante el análisis de varianza de dos vías ya que se consideran dos fuentes de variación controlables. Este análisis propone probar las hipótesis de que (Montgomery, 1976; Zar, 1974):

$$H_0 : \tau_i = 0 \quad (\text{No hay efectos del factor fila})$$

$$H_0 : \beta_j = 0 \quad (\text{No hay efectos del factor columna})$$

$$H_0 : (\tau\beta)_{ij} = 0 \quad (\text{No hay interacción entre efectos})$$

y el análisis se muestra en la Tabla 4.2 de análisis de varianza de dos vías:

Tabla 4.2 Resultado del análisis de varianza de dos vías para el modelo de efectos fijos

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado de las Medias	F _o
Factor "A"	SS _A	a-1	MS _A =SS _A /(a-1)	F _o =MS _A /MS _E
Factor "B"	SS _B	b-1	MS _B =SS _B /(b-1)	F _o =MS _B /MS _E
Interacción	SS _{AB}	(a-1)(b-1)	MS _{AB} =SS _{AB} /((a-1)(b-1))	F _o =MS _{AB} /MS _E
Error	SS _E	ab(n-1)	MS _E =SS _E /(ab(n-1))	
Total	SS _T	abn-1		

Además se analizaron las gráficas de respuestas promedio y finalmente se aplicaron las pruebas de Duncan y de Newman-Keuls que manejan de manera general la hipótesis nula siguiente:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

IV. Programa de corridas experimentales

En esta sección se explica brevemente la programación de las corridas experimentales.

Se han elaborado las matrices en las que se involucran tanto los parámetros a estimar, las variables que se mantendrán constantes y la variable que se manipulará.

Tabla 4.3 Mezcla de coque y residuo de vacío

Variable	Niveles	Variable	Niveles	Número de experimentos	Parámetros de respuesta
Temperatura de oxidación	desde temperatura ambiente hasta 455 K	Proporción de Mezcla: Coque : Residuo de Vacío	50:50	3	Integridad física de los extrudidos o esferas
	823 K		70:30	19	Integridad física de los extrudidos o esferas

Tabla 4.4 Proceso de carbonización

Variable	Niveles	Variable	Niveles	Número de experimentos	Parámetros de respuesta
Temperatura de Coquización	823 K	Tiempo de Coquización	t = 32min	5	Pérdida de peso de material procesado
			t = 42min	7	
			t = 74min	7	

Se mantienen constantes los parámetros siguientes:

- Flujo de nitrógeno hacia el carbonizador.

Tabla 4.5 Proceso de activación

Variable	Niveles	Variable	Niveles	Número de experimentos	Parámetros de respuesta
Temperatura de Activación	T = 1 123 K	Tiempo de Procesamiento	42min	7	Pérdida de peso de material procesado Área BET
			69min	3	
			120 min	1	
			180 min	3	

Se mantienen constantes los parámetros siguientes:

- Flujo de nitrógeno hacia el carbonizador.
- Temperatura del agua de humidificación.

Tabla 4.6 Proceso de adsorción

Variable	Niveles	Variable	Niveles	Número de Experimentos	Parámetros de Respuesta
Flujo del Gas	Alto: $Q = 3.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	Material	Coque Experimental	5	SO ₂ presente en la corriente de salida
			Norit RB3	4	
			Norit RBHG3	4	
	Bajo: $Q = 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$		CAFOB	7	
			CAFOB 120M	2	
			CAFOB 180M	6	

Se mantienen constantes los parámetros siguientes:

- Composición de gas de prueba.
- Temperatura de gas de prueba a la entrada del adsorbedor.

5.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con base a la información y experiencias previas, se decidió la siguiente secuencia experimental para la fabricación del CAFOB y pruebas de adsorción de SO₂:

- i. Pretratamiento del material
 - a) Preparación de materia prima
 - b) Fabricación de extrudidos
- ii. Tostado
- iii. Carbonización
- iv. Activación
- v. Pruebas de adsorción.

5.1 PRETRATAMIENTO

En el proceso de pretratamiento se englobaron dos etapas durante el desarrollo experimental:

- a) Preparación de la materia prima.
- b) Fabricación de extrudidos.

5.1.1 Preparación de la materia prima: Trituración, cribado, mezclado y tostado

La preparación de la materia prima consistió de la molienda del coque en un molino eléctrico para café Moulinex y su cribado con mallas de hasta el Número 60 según clasificación de Taylor y que permiten el paso de partículas menores a 250 micras, la selección del aglutinante y proporciones de aglutinante - coque.

En la selección del aglutinante adecuado para poder manejar el coque como materia prima para la fabricación del CAFOB, se consideró el que de manera comercial es práctica común el utilizar resinas de maderas duras, sin embargo también se utilizan otros materiales. Las sustancias contenidas en el aglutinante deben favorecer la aglomeración de las partículas de carbón, sin embargo también van a afectar el desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados y su resistencia mecánica. Debido a la reducción de resinas de maderas, se han estado buscando sustitutos tales como las resinas de hornos de coque, generadores de resinas y asfaltos del petróleo (Jankowska et al, 1991, Hassler, 1974).

A la fecha no ha sido posible el proveer principios claros para la selección de agentes aglutinantes para la extrusión de gránulos de carbón activado, sin embargo Morgan y Fink (Morgan, 1946) proponen que:

- i. El aglutinante debe fundirse en una gran proporción durante la carbonización.
- ii. Debe ser un compuesto de tamaño molecular relativamente pequeño.
- iii. El aglutinante debe exhibir una temperatura de carbonización alta, con la finalidad de lograr gránulos con propiedades mecánicas adecuadas para el uso en los procesos de adsorción.

Para este caso se seleccionó el residuo de vacío, materia prima que se alimenta a la planta de coquización, ya que es plenamente compatible con el coque y su costo y abundancia son muy adecuados para fines de fabricación del CAFOB además de cubrir los aspectos i) e iii) de la sugerencias de Morgan y Fink.

El residuo de vacío es un fluido que a temperatura ambiente presenta la apariencia de un sólido blando de color negro.

El proceso de preparación de la materia prima incluyó la búsqueda de la mezcla adecuada de coque con aglutinante, que es el residuo de vacío.

Antes de fabricar los extrudidos se tuvo que buscar la proporción de mezcla que permitiese al menos la fabricación de los extrudidos y su estabilidad en su forma a una temperatura mínima de 473 K, con la finalidad de tener a esa temperatura la posibilidad de tostar superficialmente a los extrudidos. El objetivo del tostado superficial era la de generar una corteza lo suficientemente rígida para contener la parte interna fluida del extrudido el tiempo suficiente para que no se perdiera la forma durante el proceso de carbonización de los extrudidos.

La manera como se buscó la mezcla adecuada fue la de someter en un horno a calentamiento en atmósfera oxidante desde temperatura ambiente hasta cerca de 473 K a extrudidos con diferentes proporciones de la mezcla coque-aglutinante.

El proceso de tostado se realizó en un horno de laboratorio marca SOILTEST, y se desarrolló un calentamiento gradual en atmósfera oxidante (aire atmosférico), hasta alcanzar los 453 K.

Se colocaron en charolas metálicas una bolita de residuo de vacío (aglutinante), una bolita de mezcla y extrudidos de mezcla. Se desarrollaba el calentamiento y se realizaron observaciones de vez en vez. Al llegarse a la temperatura máxima, se dejaba enfriar y se observaban las muestras. En cada lote se incluyeron muestras de diferentes materiales con el objetivo de observar el comportamiento de las mezclas y el aglutinante, así como la posible influencia de la extrusión en la mezcla.

En la Tabla 5.1 se muestran las observaciones obtenidas de las diferentes mezclas pretratadas. En cada corrida experimental se colocaba una muestra de aglutinante, una de la mezcla y posteriormente se incluyó una de extrudidos. La mezcla más adecuada para esta investigación fue la de 30% Aglutinante: 70% Coque, debido a que no perdió la forma a 473 K, y a que ya se hacía un poco difícil el mezclado de coque-aglutinante y formación de extrudidos de manera manual.

Tabla 5.1 Resumen de las observaciones de mezclas sometidas a calentamiento en atmósfera oxidante

Material	Temperatura (K)	Observación
Residuo de Vacío	328	Se funde
	455.5	Se funde y muestra un brillo metálico sin porosidad
Mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 50:50	328	Comienza a reblandecerse
	363	La mezcla fundida tiende a separarse en coque y residuo de vacío
	393	La mezcla fundida se separa por completo
	455.5	Se funde y muestra un brillo metálico sin porosidad
Esferas de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	363	Mantiene su integridad
	450	Mantiene su integridad
	455.5	Mantiene su integridad y muestran porosidad
Extrudidos de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	363	Mantiene su integridad
	450	Mantiene su integridad
	455.5	Mantiene su integridad y muestran porosidad
Extrudidos de mezcla sin procesar de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	823 por 5 minutos	Se funden
Extrudidos tostados a 393 K (120 °C) de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	823 por 5 minutos	Se funden
Extrudidos tostados a 455.7 K (182,5 °C) de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	823 por 5 minutos	Mantienen integridad
Extrudidos de mezcla sin procesar de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	823 por 12 minutos	Se funden. Muestran alta porosidad
Extrudidos tostados a 443 K (170 °C) de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	823 por 12 minutos	Se funden. Muestran alta porosidad
Extrudidos tostados a 443 K (170 °C) cubiertos con coque en polvo de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	823 por 12 minutos	Se funden en parte, pero mantienen forma de churro. Muestran alta porosidad
Extrudidos tostados a 443 K (170 °C) cubiertos con coque en polvo de mezcla de coque con residuo de vacío en proporción 70:30	653 por 64 minutos	Se carboniza por completo debido a la temperatura y atmósfera oxidante.

En la Figura 5.1, en la sección superior derecha e izquierda y en la inferior se observan los extrudidos de material ricos en coque y unas esferas del mismo material, y que mostraron un comportamiento adecuado, sin quemarse, ni perder la forma de manera importante y sin sufrir la pérdida de aglutinante. No se observan diferencias visibles de comportamiento antes y después del proceso de formación de los extrudidos, aunque se tiene la hipótesis de que el proceso de formación de los extrudidos ayuda en la permanencia de la forma del churro durante el tratamiento térmico. En la sección central se observan las muestras con un mayor contenido de aglutinante y se observa la pérdida del aglutinante durante el tratamiento térmico.

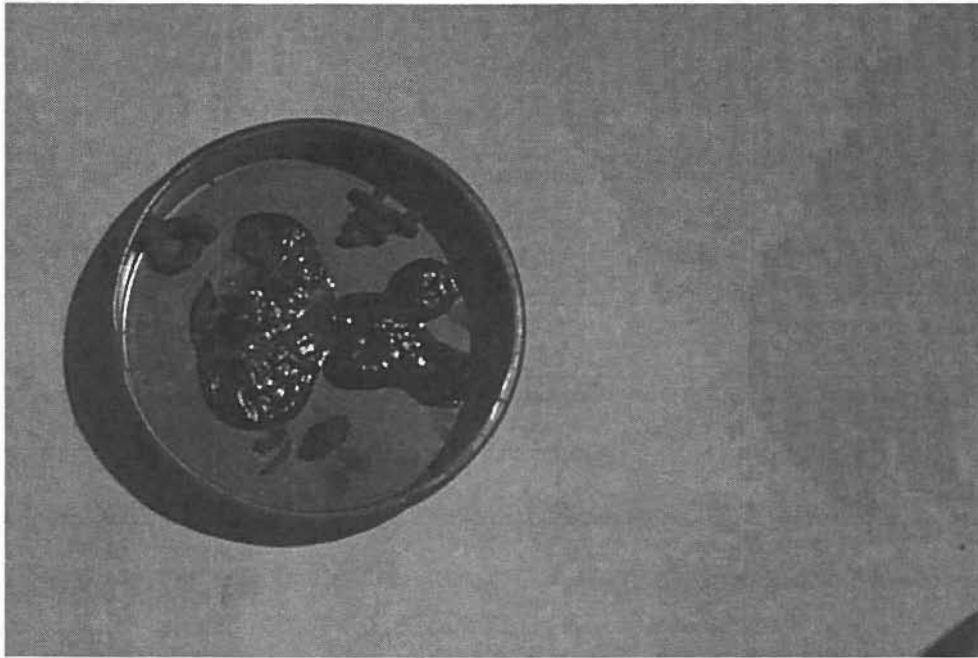


Figura 5.1 Extrudidos de mezclas de coque-aglutinante sometidos hasta 453 K con atmósfera oxidante (aire)

En la Figura 5.2 se muestra los resultados de someter muestras pretratadas a 823 K. Se observa que en el crisol inferior se mantuvieron los extrudidos de material sin quemarse, ni perder la forma de manera importante. En el superior se carbonizó y se perdió la forma de los extrudidos.

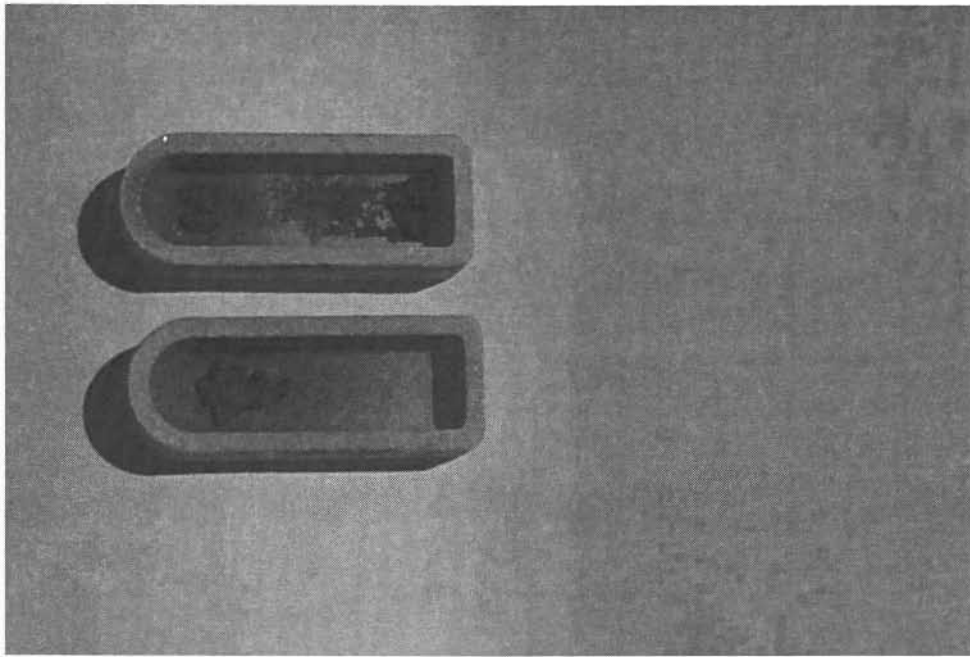


Figura 5.2 Muestras de mezclas oxidadas sometidas hasta 823 K

Se utilizó la experiencia obtenida en las muestras oxidadas para proponer un pretratamiento de oxidación a 473 K para evitar la fusión de los extrudidos durante el proceso de coquización a 823 K.

En la Figura 5.3 se muestra un perfil aproximado típico de calentamiento de las muestras sometidas a tostado.

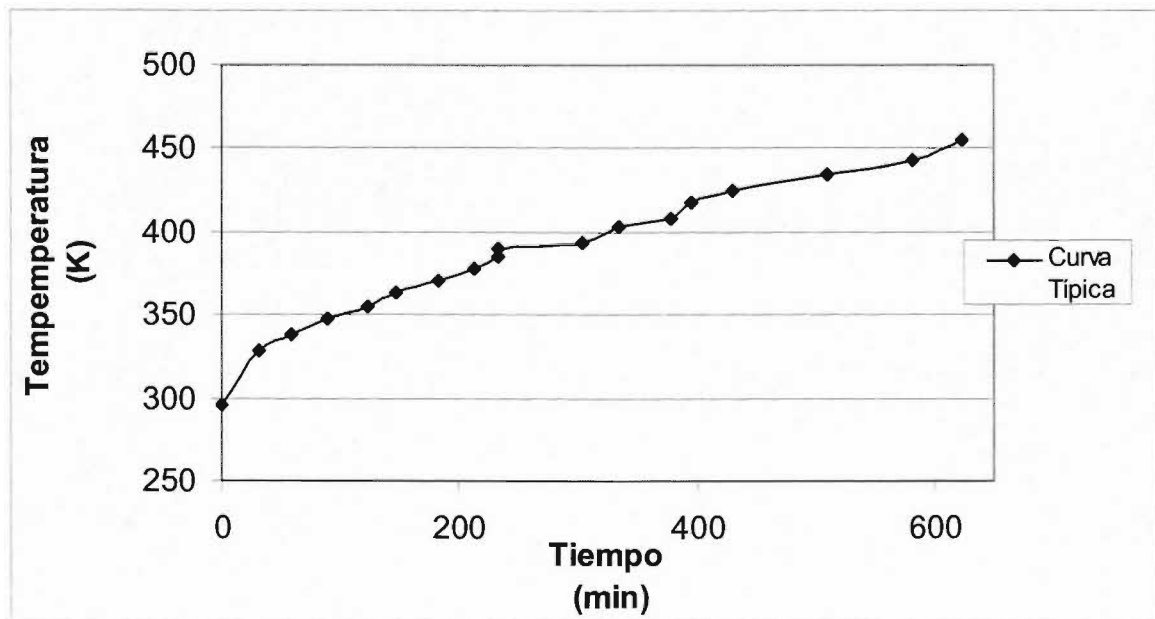


Figura 5.3 Perfil típico de calentamiento de la etapa experimental de tostado

5.1.2 Fabricación de extrudidos

Una de las etapas en la fabricación del CAFOB fue la forma final de éste. Se seleccionó desde un principio la forma granular, para su aplicación en la desulfuración de gases de combustión. La forma en polvo involucra necesariamente el manejo de filtros tanto en su fabricación, aplicación y reactivación, lo cual genera una mayor complejidad en la aplicación del CAFOB. Lo anterior derivó en la selección de un aglutinante, dado que el coque producto de la planta coquizadora, se obtiene como gránulos de tamaño muy pequeño y que dista mucho del tamaño granular adecuado para su manejo en el sistema de desulfuración propuesto.

La fabricación de los extrudidos se realizó adaptando una jeringa para pasta francesa con dados de diferentes diámetros y se seleccionó el que genera extrudidos de 2 mm de diámetro. La jeringa se adaptó a una pistola para aplicar silicón comercial. En las Figuras 5.4 y 5.5 se muestran los extrudidos obtenidos

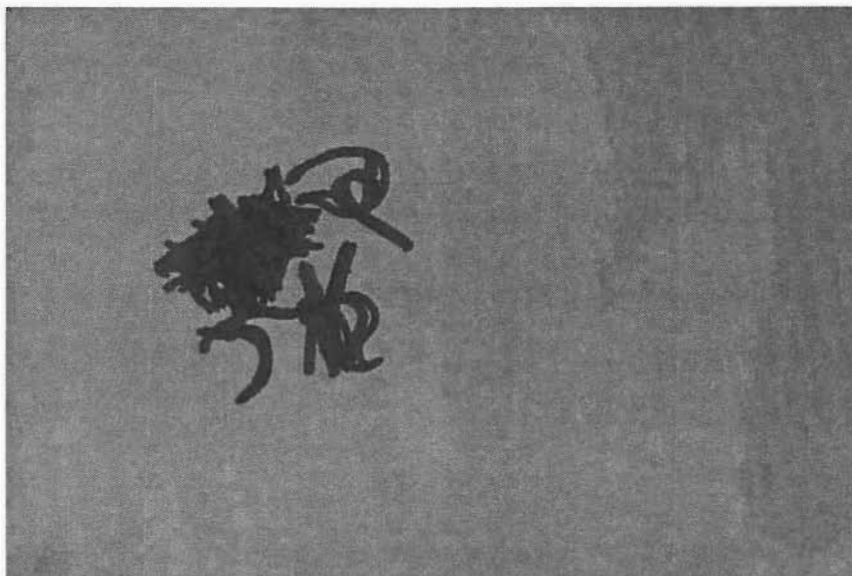


Figura 5.4 Extrudidos de material generados

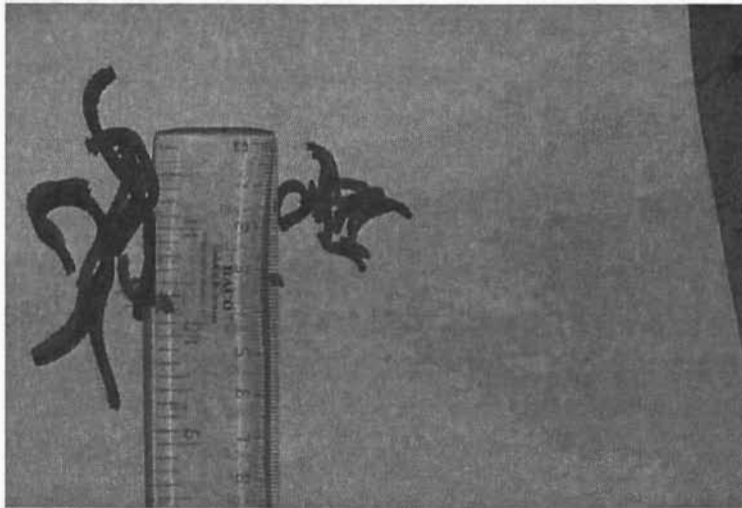


Figura 5.5 Extrudidos de material de dos diferentes diámetros generados

El mezclado del coque con el aglutinante se realizó en un recipiente metálico a baño María a una temperatura aproximada de 356 K. Una vez lograda la mezcla se formaban churros gruesos de manera manual. Posteriormente se introducían los churros de mezcla en la jeringa metálica y con la ayuda de la pistola para aplicación de silicón, se realizaba la formación de extrudidos con un diámetro aproximado de 2 mm. Este proceso se tuvo que hacer sumergiendo la jeringa con mezcla en agua caliente en un baño María y generar los extrudidos, de otra manera era imposible generarlos e inclusive se llegó a doblar un poco el pistón metálico de la jeringa debido a que no se tenía en ese momento la temperatura adecuada.

Se generó una cantidad suficiente de extrudidos para el proceso de coquización.

5.2 GENERACIÓN DE CAFOB

El proceso de elaboración del CAFOB se diseñó en dos etapas, partiendo de la materia prima pretratada.

- i. Carbonización
- ii. Activación

El proceso de carbonización tiene como objetivo la eliminación de volátiles y generación de poros en la estructura del material. El proceso de activación tiene la finalidad de ampliar tanto en diámetro como en profundidad los poros generados durante la carbonización.

5.2.1 Carbonización

El proceso de carbonización se realizó en atmósfera inerte de nitrógeno dentro de un reactor de acero inoxidable. A pesar de que se logró el mantener la integridad de los extrudidos de materia prima durante las pruebas de tostado en laboratorio a temperaturas superiores a los 823 K, al trasladar el proceso al reactor, se fundieron los extrudidos durante en las primeras experiencias de tostado y coquización (Figura 5.6), debido esto, probablemente a la curva de calentamiento del horno que cuenta con un control automático de temperatura (set point) inicial de 373 K, lo cual impidió un calentamiento más lento.

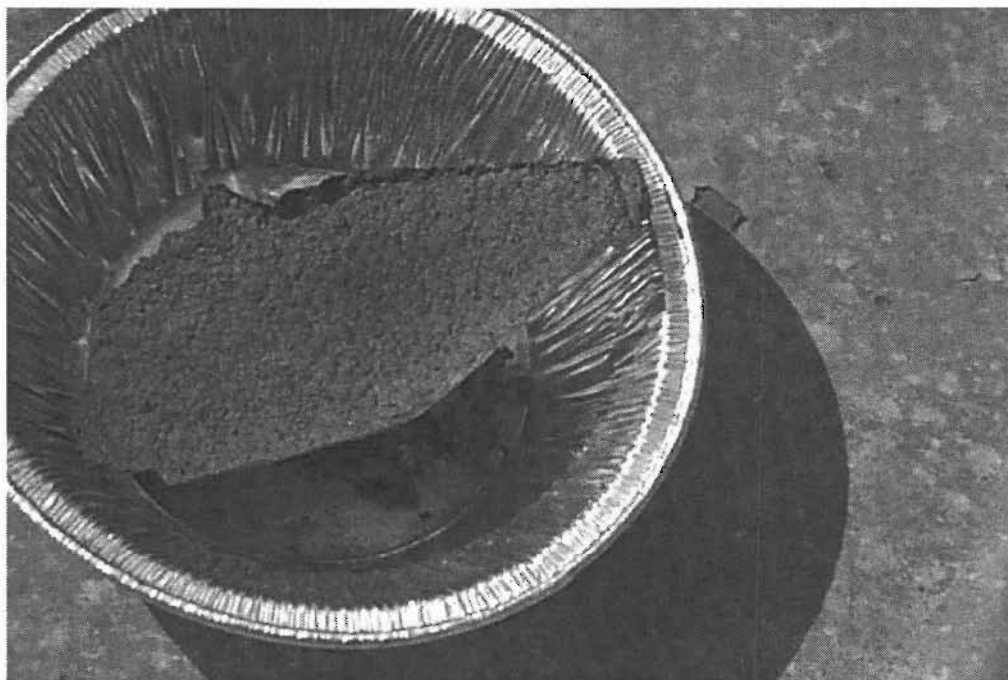


Figura 5.6 Resultado de la primera carbonización de extrudidos

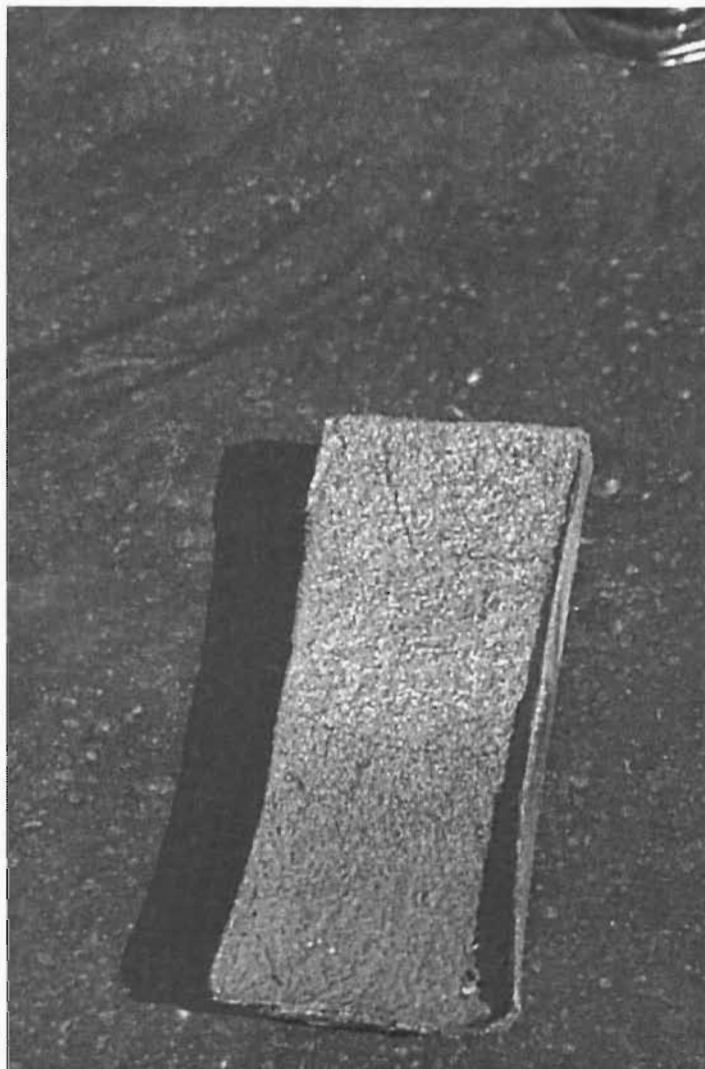


Figura 5.7 Charola para coquización con maqueta de material coquizado

Dado que no se pudo evitar la fusión de los extrudidos, probablemente por la alta velocidad de calentamiento, a pesar de que las pruebas del prertatamiento habían mostrado que éstos soportaban durante el proceso de tostado el calentamiento hasta 373 K sin deformarse, del proceso de carbonización se obtuvieron marquetas de material coquizado, para posteriormente romper las marquetas con ayuda de un desarmador para formar gránulos de forma irregular. Los gránulos muy grandes se rompían hasta obtener el tamaño adecuado, con tamaños menores a 10 mm.

A continuación se muestran en la Figura 5.8 los perfiles de temperatura de carbonización de varias muestras.

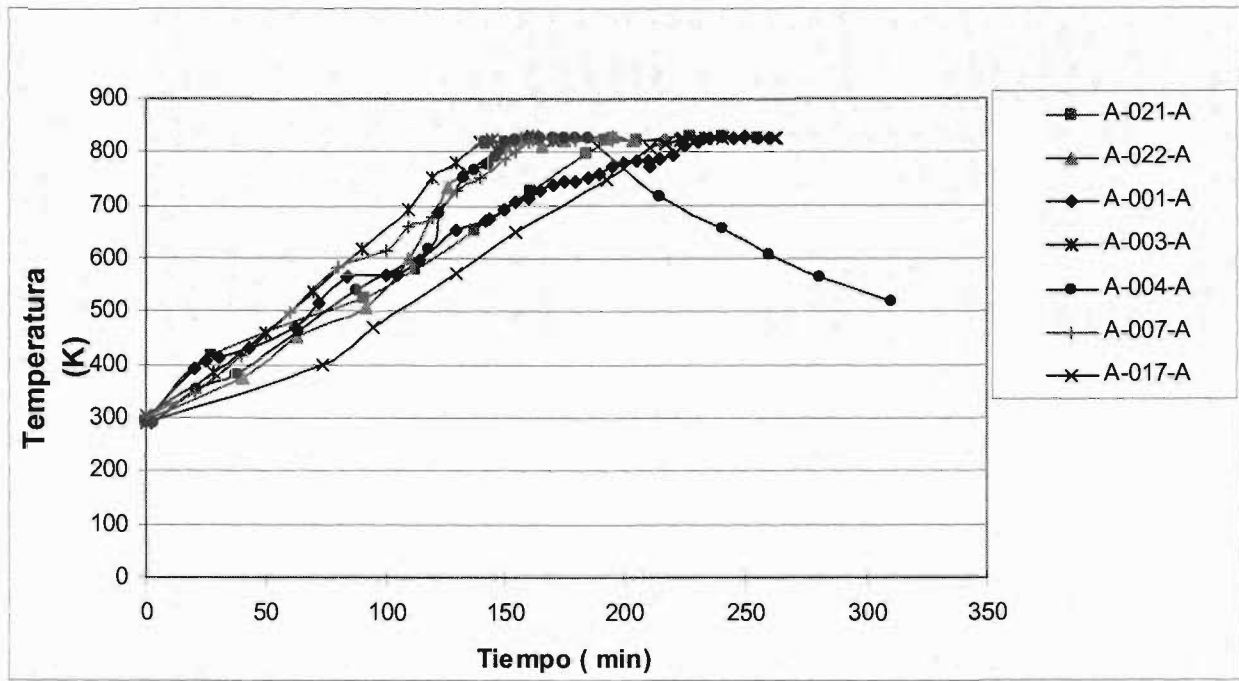


Figura 5.8 Perfil típico de calentamiento de la etapa experimental de coquización

La pérdida de peso del material se muestra en la Tabla 5.2, indicándose velocidades de calentamiento, y variación de masa de la mezcla. El material producto del proceso de coquización está constituido por gases y condensables de diferentes pesos moleculares. No fue posible, por restricciones de infraestructura, el analizar los diversos productos generados durante la coquización, sin embargo puede aproximarse a la mostrada en la Tabla 5.3.

Tabla 5.2 Parámetros del proceso de coquización

Clave	Producto final	Velocidad de calentamiento (K*min ⁻¹)	Tiempo de procesamiento (min)	Temperatura promedio de proceso (K)	Pérdida de peso (%)
A-001-A	Coque	2.3	30.0	552.6	25.0
A-003-A	Coque	3.7	30.0	548.0	26.4
A-007-A	Coque	3.2	33.0	549.2	36.0
A-015-A	Coque	2.4	33.0	552.3	21.9
A-004-A	Coque	3.5	35.0	550.6	21.2
A-020-A	Coque	3.1	40.0	551.1	23.8
A-017-A	Coque	2.4	40.0	551.6	21.0
A-016-A	Coque	2.4	41.0	551.2	21.2
A-012-A	Coque	2.7	42.0	550.6	20.0
A-013-A	Coque	2.5	42.0	551.6	19.6
A-004-A/BIS	Coque	3.2	43.0	550.8	24.4
A-010-A	Coque	1.8	43.0	548.7	25.0
A-005-A	Coque	3.5	46.0	550.6	27.0
A-008A	Coque	3.7	47.0	550.7	24.0
A-009-A	Coque	2.9	49.0	538.4	21.0
A-021-A	Coque	2.8	62.0	552.5	23.4
A-022-A	Coque	3.5	77.0	549.0	23.8
A-001-A (OXID)	Coque Pretatado	0.9	92	191.8	25.0
A-002-A	Coque	0.7	146.0	433.4	27.3

Tabla 5.3 Rendimientos teóricos de la mezcla coque-residuo de vacío

Producto	Crudo de Origen
	70/30 Istmo/Maya (% peso)
H ₂ S	0.41
H ₂	0.02
CH	20.6
Coque	79.0
TOTAL	100.0

En el proceso de coquización se pudo recuperar en un sello de agua en el que se burbujeaba los gases y vapores generados en el proceso, un aceite pardo de intenso aroma característico de los compuestos aromáticos y de una densidad menor a la del agua, también se recuperó una mezcla de hidrocarburos con apariencia pastosa, de mayor peso molecular que el aceite.

En general se midieron pérdidas de peso de la materia inicial de entre un 20 % a un 36 %, estas variaciones se deben probablemente a la no homogeneidad del residuo de vacío, el cual al ser una mezcla compleja de fracciones pesadas del crudo pueden acomodarse en sustratos de menor a mayor densidad en los recipientes de almacenamiento. No se realizó el remezclado debido al tamaño de los botes y a la dificultad del manejo del residuo, por lo que únicamente se extraía el material superficial del bote de almacenamiento mediante un cincel y un martillo. Las variaciones respecto a los rendimientos teóricos pueden deberse a la mezcla de crudos que originaron el residuo de vacío, y que varían en función de la plataforma de exportación y el mercado mundial del petróleo.

Se pudieron detectar visualmente cambios drásticos mediante la observación del sello de agua de salida del reactor. En un principio y hasta 473 K no se aprecia nada en el sello, posteriormente aparece un vapor de color blanco que incrementa hasta los 693 K, mostrando un máximo alrededor de los 753 K, para después disminuir rápidamente y hasta cerca de los 773 K, después de esta temperatura deja de generarse vapores blancos en el sello.

En la literatura Jing-Song y colaboradores (2003) mencionan en su estudio la detección de tres etapas marcadas en la pirólisis de asfaltos, compuesto similar al residuo de vacío, como se muestra en la Tabla 5.4, que se utiliza en este trabajo como aglutinante y que es el que de manera principal sufre del proceso de pirólisis térmica. La primera etapa va desde la temperatura ambiente hasta los cerca 523 K sin existir de manera importante reacciones químicas, posteriormente la segunda etapa se da entre los cerca 523 K y los cerca 698 K con una fuerte generación de volátiles y una pérdida de peso constante por efectos de la pirólisis y finalmente se da una tercera etapa que abarca de los cerca 698 K a los cerca 803 K con variaciones en peso que van a un máximo para después decrecer y llegar a cero. Jing-Song detectó la temperatura de máxima actividad en los cerca $748 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$ que coincide con las observaciones experimentales de este trabajo.

Tabla 5.4 Características principales de los residuos atmosférico y de vacío obtenidos a partir de los crudos Istmo y Maya (Petróleo Internacional, 1991; PEMEX, abril 1980)

Parámetro	Crudo			
	Istmo		Maya	
	Residuo Atmosférico	Residuo de Vacío	Residuo Atmosférico	Residuo de Vacío
Escala de ebullición (°C)	> 360	> 540	> 360	> 540
Rendimiento (% vol.)	43	19.5	58.2	38.5
Gravedad (°API)	15.8	9.2	8.9	3.6
Azufre (% peso)	1.9	3.9	4.3	5.3
Viscosidad @ 20 °C (cSt)	32	360	965 (@ 100 °C)	2 600 000 (S.F.S. @ 50 °C)
Hierro (ppm)				9.0
Cobre (ppm)				0.7
Níquel (ppm)				105
Vanadio (ppm)				605
Carbón Ramsbottom (% peso)	7.8	15.2	16.7	24.3
Vanadio/Níquel (ppm)	82/14	175/30	490/80	710/118
NC ₅ insolubles (% peso)	5.0	10.4	23.3	33.5
Penetración (@25 °C, 1/10 mm)	> 380	> 380	No Disponible	90 (100/5/25, 0.1 mm)

En general no se aprecia una relación directa entre el tiempo de coquización y la variación en peso, Figura 5.9, siendo la variable más importante la de la temperatura final de 823 K.

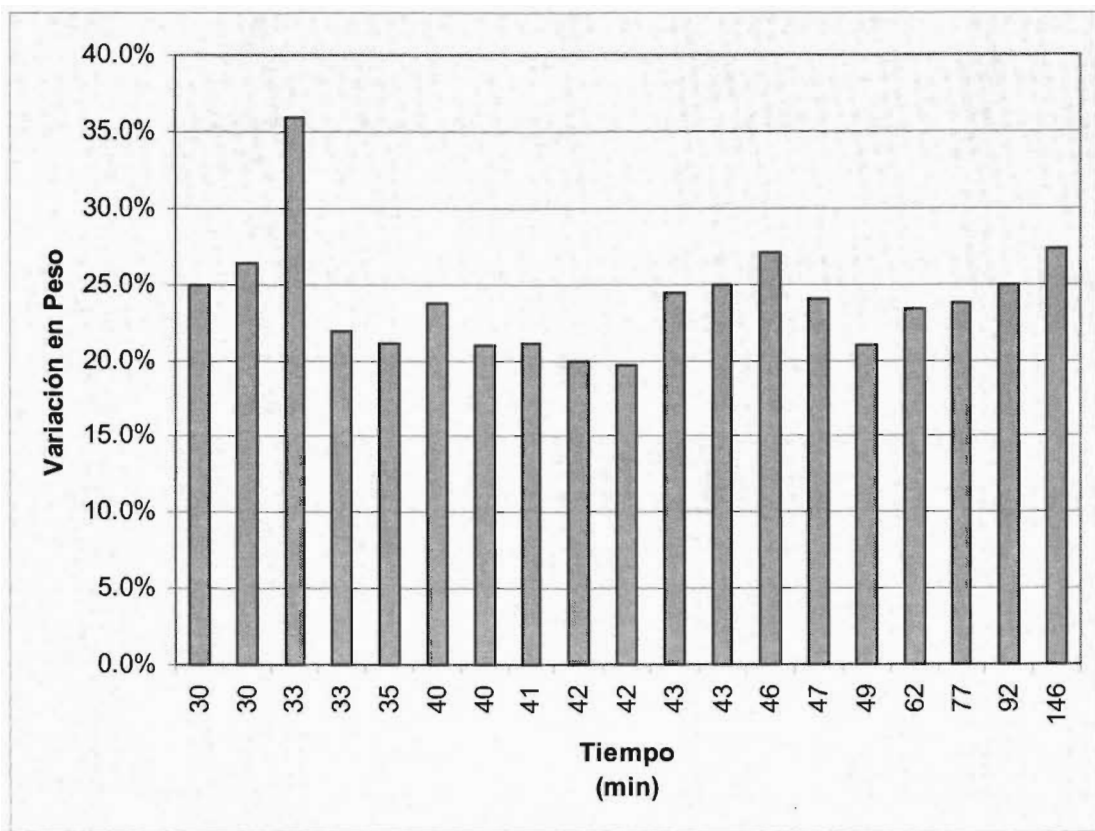


Figura 5.9 Perfil comparativo de la variación de peso con respecto al tiempo de coquización a 823 K

5.2.2 Activación

El proceso de activación se realizó de acuerdo a lo planeado, introduciendo los gránulos de mezcla coquizada en la misma charola que servía para la coquización. La activación se realizó en atmósfera inerte de nitrógeno y posteriormente, al alcanzar los 1123 K, se burbujeaba el nitrógeno en agua caliente a 362 K, para introducir vapor de agua al proceso. La cantidad de nitrógeno introducida al sistema de humidificación era muy superior a los 30 ml*min⁻¹, y desafortunadamente por restricciones de infraestructura se tuvo el impedimento de medir el flujo de nitrógeno. Es obvio el peso que tiene el parámetro de la cantidad de vapor de agua que ingresa al sistema, por lo que se mantuvo de la mejor manera el flujo de nitrógeno y temperatura del humidificador.

Se varió el tiempo de activación para poder tener idea de la variación del área desarrollada con respecto a este parámetro y se mantuvo la temperatura alrededor de los 1123 K. En la Figura 5.10 y Tabla 5.5 se muestran los perfiles térmicos del proceso y sus principales parámetros.

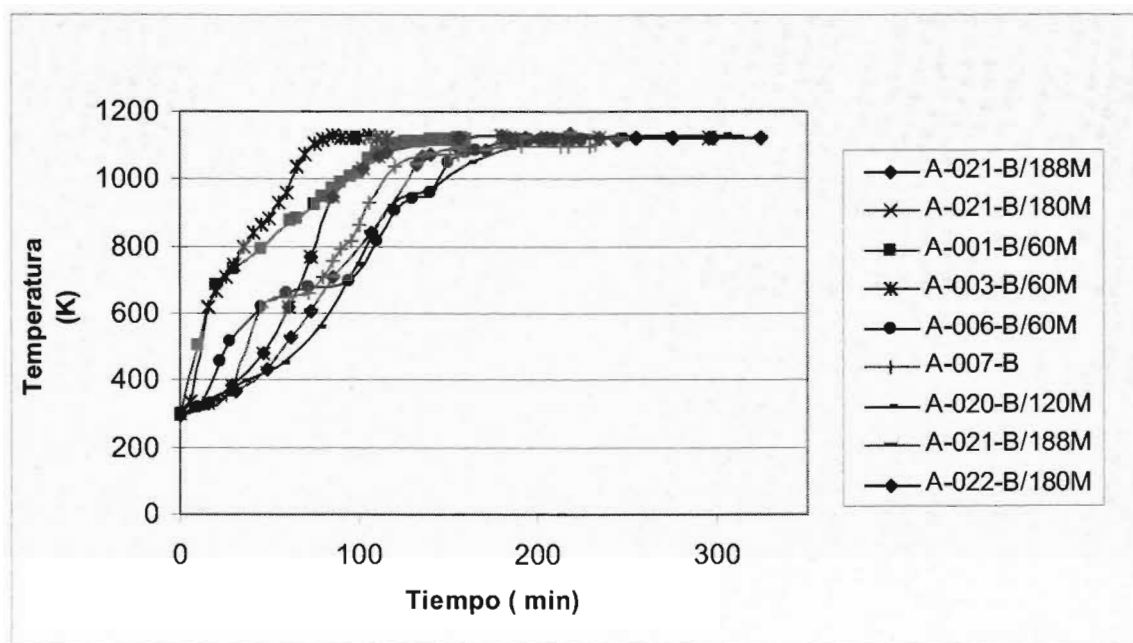


Figura 5.10 Perfil de temperatura del proceso de activación a 1123 K

Tabla 5.5 Parámetros del proceso de activación

Clave	Producto final	Velocidad de calentamiento (K*min ⁻¹)	Tiempo de procesamiento (min)	Temperatura promedio de proceso (K)	Pérdida de peso (%)
A-018-B	CAFOB	3.8	40.0	1122.6	2.1
A-014-B	CAFOB	3.2	40.0	1123.2	3.4
A-008-B	CAFOB	4.9	41.0	1124.2	4.9
A-011-B	CAFOB	2.5	41.0	1123.4	3.1
A-019-B	CAFOB	4.9	42.0	1123.4	6.3
A-019-B	CAFOB	4.9	42.0	1123.4	6.3
A-003-B	CAFOB	10.2	45.0	1115.8	5.1
A-001-B	CAFOB	7.5	65.0	1091.9	7.6
A-006-B	CAFOB	4.4	65.0	1110.9	6.5
A-007-B	CAFOB	4.2	78.0	1099.8	5.5
A-020-B	CAFOB	4.0	122.0	1120.3	9.3
A-023-B	CAFOB	6.9	172.5	1104.0	15.0
A-022-B	CAFOB	5.5	180.0	1118.7	14.9
A-021-B	CAFOB	4.4	189.0	1107.3	14.3

Es de llamar la atención, como se muestra en la Figura 5.11, el que se requirió de 180 minutos de procesamiento de activación para lograr una pérdida de peso que sugiera un fenómeno de

reacción del vapor de agua con el sustrato carbonoso, por lo que se fijó este tiempo como el mínimo para lograr un CAFOB de rendimiento aceptable entre las referencias comerciales de NORIT RB3 y RBHG3.

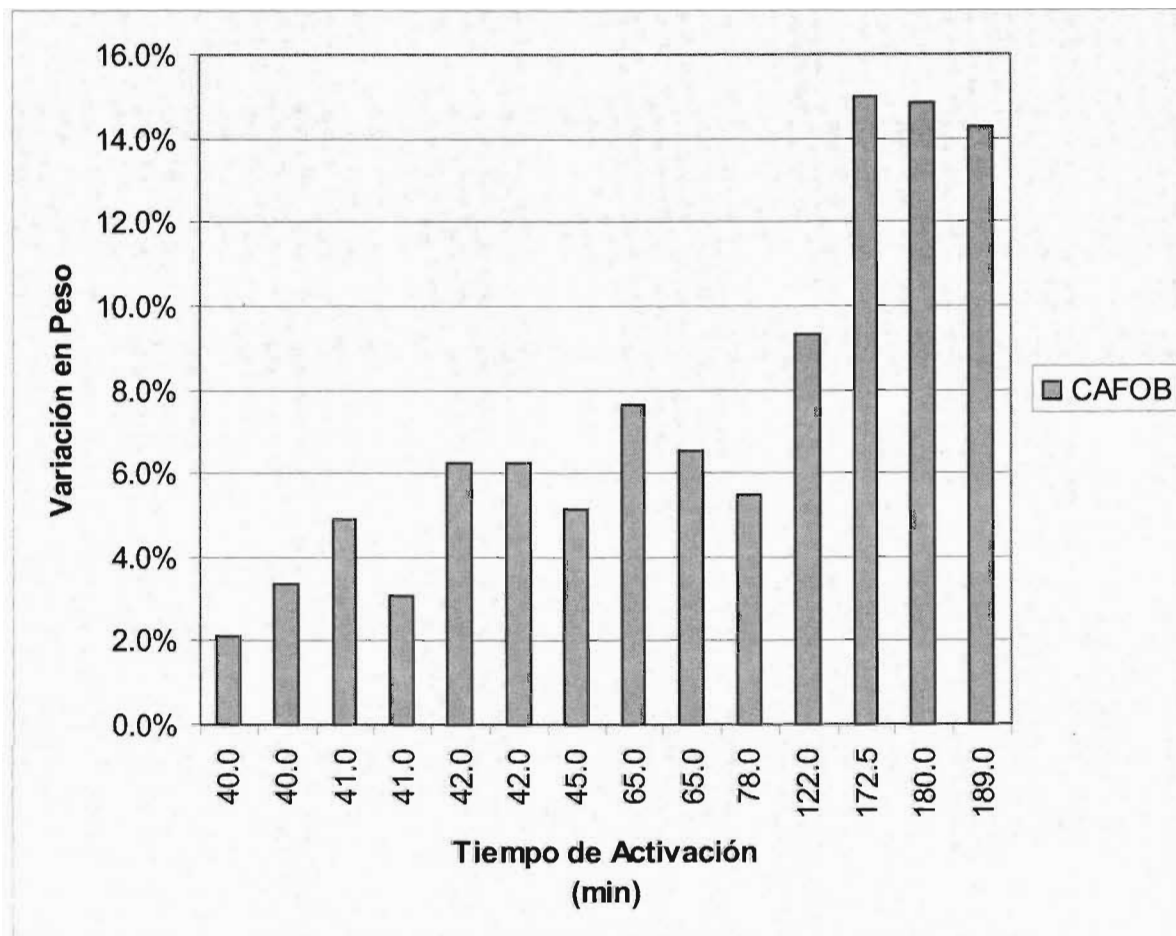


Figura 5.11 Variación de la pérdida de peso con respecto al tiempo de activación a 1123 K

5.2.3 Características de los materiales procesados

Se caracterizaron algunos de los productos de los procesos de la carbonización y activación mediante diversos métodos, Tabla 5.6, mostrándose los resultados en la Tabla 5.7. En ésta también se integró información de materiales similares de la literatura como referencia. Entre éstos se encuentran coques del petróleo utilizados por Salvador (2003).

Tabla 5.6 Métodos analíticos de estimación de las características de los materiales carbonáceos

Parámetro	Método
Área BET	Equipo de Adsorción-Desorción de Nitrógeno Marca Quantachrome Modelo 2000: Se desgasifica la muestra por 3 horas y se realiza el análisis de la medición vía software de Quantachrome de 20 puntos de adsorción y desorción
Área Langmuir	
Volumen poros total	
Díámetro poros promedio	
Humedad	ASTM Section 15.01, Designation: D 2867 – 99 (Reapproved 1999) Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon.
pH	ASTM Section 15.01, Designation D 3838 – 80 (Reapproved 1999) Standard Test Method for pH of Activated Carbon
Eficiencia de remoción a 45 min	Calculado como C/C_0 considerando la masa de SO_2 total involucrado de entrada y salida del adsorbedor a lo largo de 45 min.
Pérdida de peso del material durante el proceso de coquizado	Por diferencia de peso a temperatura ambiente antes y después del proceso de coquizado
Pérdida de peso del material durante el proceso de activación	Por diferencia de peso a temperatura ambiente antes y después del proceso de activación

Tabla 5.7 Características de los materiales carbonáceos

Parámetro	Material																
	RB3	A-022-B/ 180 M	A-021-B/ 188 M	A-021-B/ 188 M (bis)	A-020-B/ 120 M	RBHG3	A-017-A	A-010-A/ A-009-A	A-018-B	RB3 Sheffield	A-023- B/180M	Coque Materia prima	Coque 1 (Salvador ,2003)	Coque 2 (Salvador ,2003)	Coque 3 (Salvador ,2003)	Coque 4 (Salvador , 2003)	Coque 5 (Salvador , 2003)
Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	869.6	138.62	137.3	74.79	55.664	589	0.6146	1.066	1.25	1 353	-	-	6.3	4.5	6.2	4.8	5.3
Área Langmuir ($m^2 \cdot g^{-1}$)	1 277	184.18	208.1	99.79	-	879.4	-	3.261	2.481	-	-	-	-	-	-	-	-
Volumen poros total ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.490	0.0843	0.1047	0.0452	0.0440	0.342	0.00217	0.00209	0.0038	0.506	-	-	-	-	-	-	-
Diam poros prom. (nm)	2.25	1.831	3.048	1.813	3.16	2.325	14.14	7.84	12.09	2.39	-	-	-	-	-	-	-
Humedad (%)	0.02	-	-	-	-	0.02	-	0.03	0.02	-	0.04	0.06	-	-	-	-	-
pH	9.67	-	-	-	-	5.95	-	6.55	6.81	-	6.61	5.18	-	-	-	-	-
Eficiencia remoción a 45 min (%)	82.20	75.96	60.24	60.24	52.33	49.92	34.87	34.87	25.71	85.7	-	-	-	-	-	-	-
Pérdida de peso en proceso de coquización (%)	-	24	23	23	24	-	21	23	22	-	-	-	-	-	-	-	-
Pérdida de peso en proceso de activación (%)	-	15	14	14	9	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-

Las características de las mezclas que fueron coquizadas muestran áreas BET bajas, lo cual es congruente con lo encontrado en la literatura.

Se observa el que los coques experimentales que sufrieron un periodo mayor de activación con vapor de agua lograron desarrollar mayores áreas superficiales. Si se comparan las características de área de superficie y diámetro de poros para los CAFOB desarrollados, se hace evidente el que los CAFOB que fueron procesados en periodos cortos desarrollaron áreas bajas y volúmenes de poro grandes como es el caso del CAFOB A-018-B, que muestra un área BET de 1.25 m^2 y diámetro de poro promedio de 12.09 nm y volumen de poros de $0.0038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, en el otro extremo se tiene el CAFOB A-022-B/180 M con un área BET de 138.6 m^2 , diámetro de poro promedio de 1.831 nm y volumen de poros de $0.0843 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, dándose un incremento en área del $10\,988 \%$, un aumento en el volumen de poros del $2\,118 \%$ y una disminución de poro promedio del 560% , por lo que se infiere el que se da un desarrollo mayor de la porosidad del material, requiriéndose al menos 180 minutos de activación con vapor de agua en atmósfera que no contenga otros agentes reactivos, para lograr un CAFOB competitivo con respecto a los carbones comerciales, como son los carbones activados marca NORIT RB3 y RBHG3.

En las Figuras 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15 se muestran comparativamente los materiales comerciales y experimentales así como la evolución de la porosidad a diferentes periodos de activación del material experimental.

Los carbones comerciales NORIT mostraron una mayor proporción de microporosidad con respecto al material experimental, sin embargo la proporción de mesoporos con diámetros entre los 2.0 a 3.5 nm es mucho mayor en los carbones experimentales, en especial, en los de alta activación, lo cual permite una mejor difusión de los materiales a adsorber a través de la matriz carbonácea.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la Figura 5.12 muestran una mayor capacidad de adsorción en los materiales comerciales con respecto a los CAFOB experimentales de tiempo largo de activación, sin embargo éstos últimos muestran una mayor capacidad respecto al CAFOB activado de tiempo corto y al coque experimental.

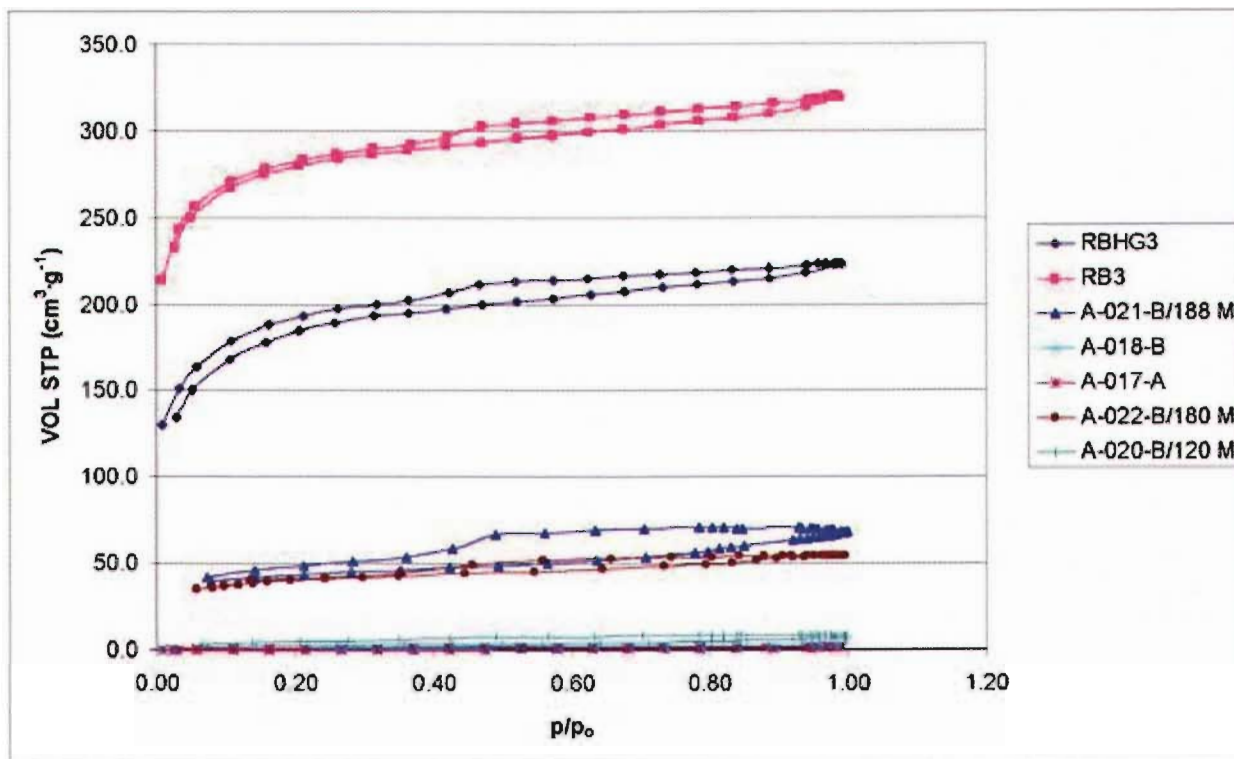


Figura 5.12 Isothermas de adsorción con N₂ para los materiales

La evolución de la porosidad y las diferencias en la proporción de la microporosidad entre el material comercial y el experimental es evidente en la Figura 5.13, 5.14 y 5.15. Se observa un incremento en la mesoporosidad de los materiales experimentales conforme se aumenta el periodo de activación, lo cual favorece la difusión de los gases a través del material.

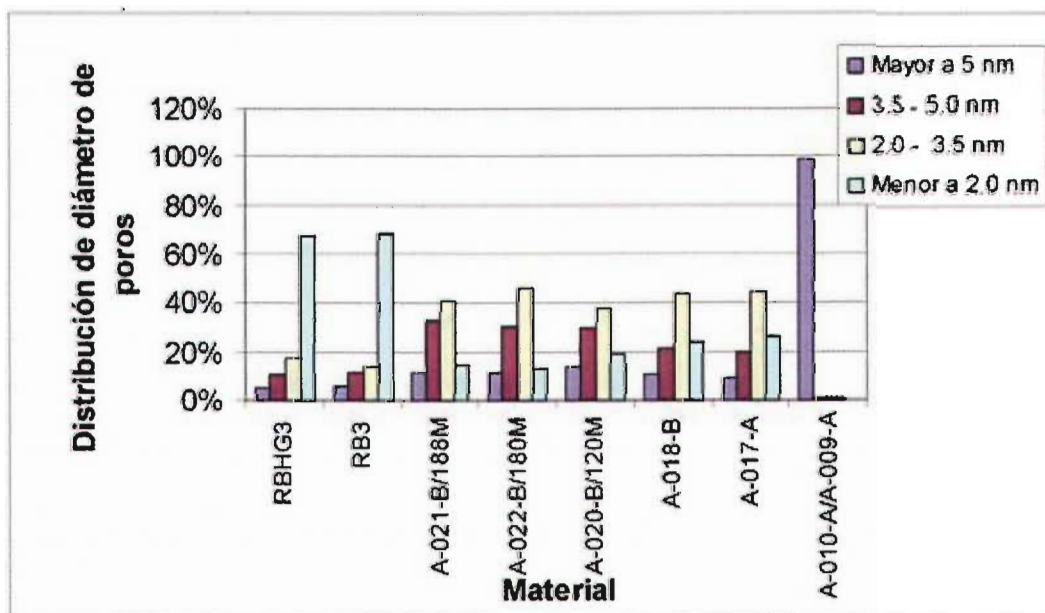


Figura 5.13 Variación de la proporción de la porosidad para diversos materiales

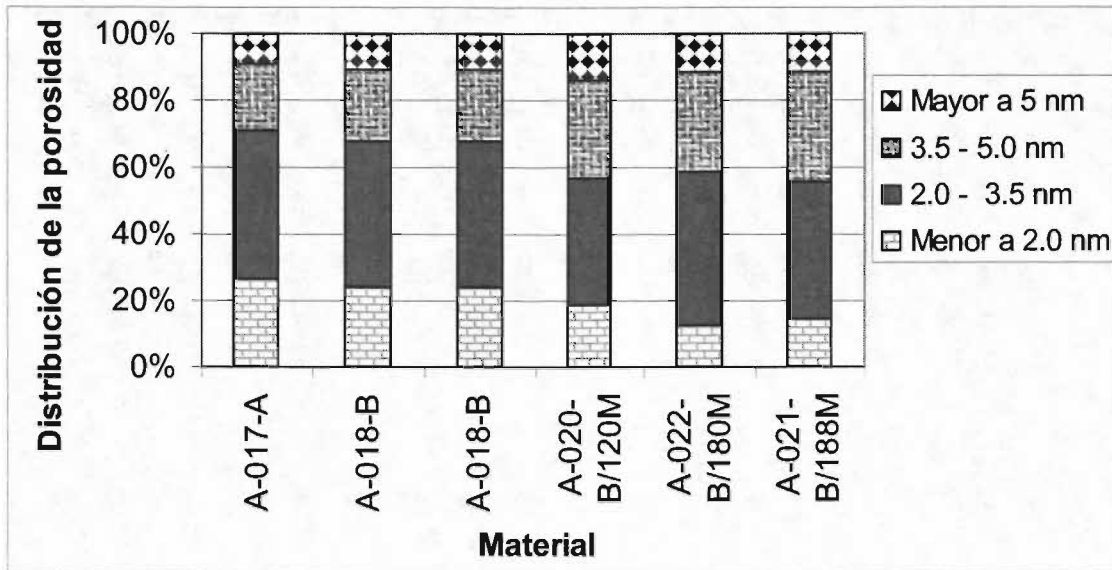


Figura 5.14 Evolución de la porosidad a través de los procesos de coquización y activación del CAFOB

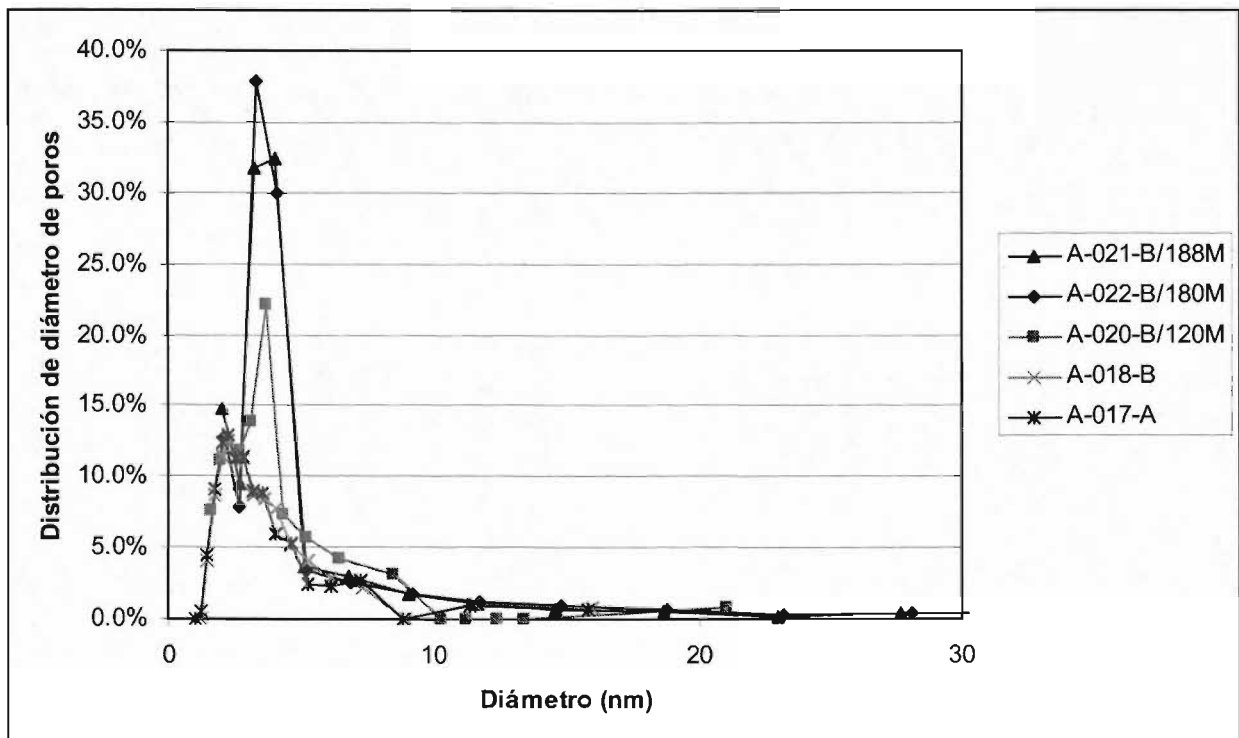


Figura 5.15 Evolución de la porosidad a través de los procesos de coquización y activación del CAFOB

Se muestra en la Figura 5.16 la evolución del pH del material con respecto al proceso de producción del CAFOB a diferentes condiciones, con un incremento en el pH del CAFOB, lo cual favorece su reactividad hacia la adsorción del SO_2 , ubicándose el valor de pH del CAFOB experimental entre el valor de pH de los comerciales NORIT.

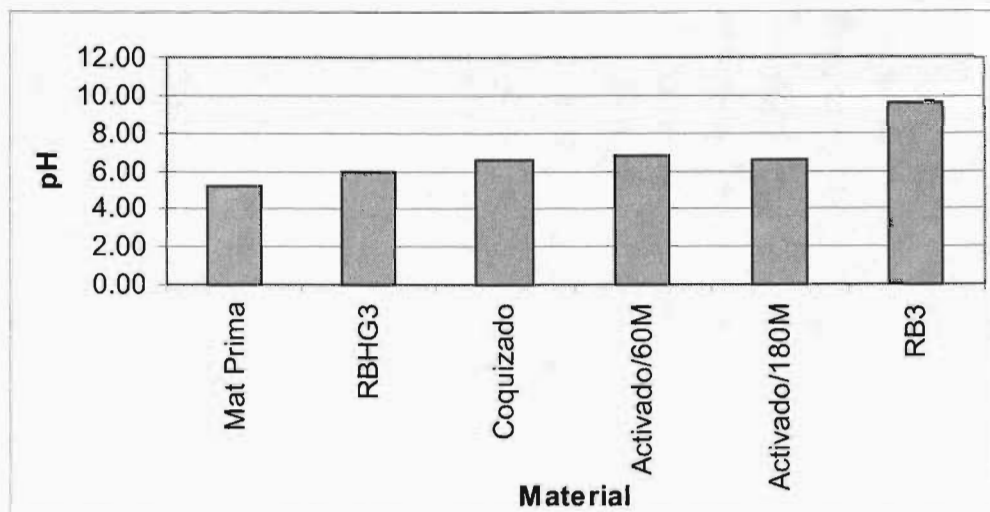


Figura 5.16 Evolución del pH a través de los procesos de coquización y activación del CAFOB

5.3 CORRIDAS DE ADSORCIÓN

Las corridas de adsorción se diseñaron considerando los parámetros que podían ser controlados con mayor facilidad en el sistema experimental, que tuviesen un impacto importante en el proceso y mostrasen una mejor estabilidad a lo largo del tiempo, y que fueron: el tipo de material adsorbente, la masa de material adsorbente, el flujo de gas a tratar y la temperatura de entrada de éste al reactor.

Las primeras pruebas que se realizaron tuvieron la finalidad de conocer el comportamiento del sistema y equipo de medición mediante el paso de gas nitrógeno precalentado a 393 K en un horno eléctrico hacia el reactor con un flujo alto de gas para conocer la viabilidad de controlar la temperatura del gas de prueba al seno del adsorbedor, sin embargo, no se logró mantener ésta hasta que se instalaron cintas de calentamiento eléctrico que rodeaba al reactor de adsorción. Debido a lo anterior, que pudo deberse a la inercia térmica de la masa de acero a calentar con respecto a la masa de gas de prueba, se decidió mantener constante la temperatura del gas de entrada (393 K) para todas las corridas y variar el material de adsorción y el flujo de gas de prueba. Posteriormente se buscó el flujo mínimo posible, considerando la limitante de los instrumentos de medición.

En las pruebas de adsorción se consideraron las cantidades de SO_2 adsorbidas para un periodo total de 45 minutos de corrida experimental y se definió la eficiencia de remoción como el SO_2 retenido entre el total de SO_2 que ingresó al reactor en el periodo total de prueba manteniendo constantes la temperatura de entrada del gas de prueba y su flujo.

El SO_2 total involucrado en el periodo de prueba se estimó mediante la Regla de los Trapecios (Santos, 2004; Nieves, 1999); para calcular aproximadamente el área bajo la curva del gráfico de concentraciones respecto al volumen acumulado de gas de prueba transformando así los datos experimentales de concentraciones de salida y tiempo a masa de SO_2 de entrada y de salida del adsorbedor acumulado con respecto al tiempo y por ende el SO_2 adsorbido.

En la Regla de los Trapecios se aproxima el cálculo del área bajo la curva de la función a integrar, por ejemplo (Santos, 2004):

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx$$

siendo $x_1 = x_0 + h$, y las cantidades x_0 y h conocidas, mediante el área de un trapecio ABCDA. En el método de los trapecios, la función a integrar $f(x)$ se reemplaza en el intervalo de integración, $[x_0, x_1]$, por el polinomio de grado menor o igual que 1 que la interpola en los puntos B y C (Figura 5.17), más concretamente, el arco de curva BC que representa a $f(x)$ se sustituye por el segmento de recta BC (Santos, 2004):

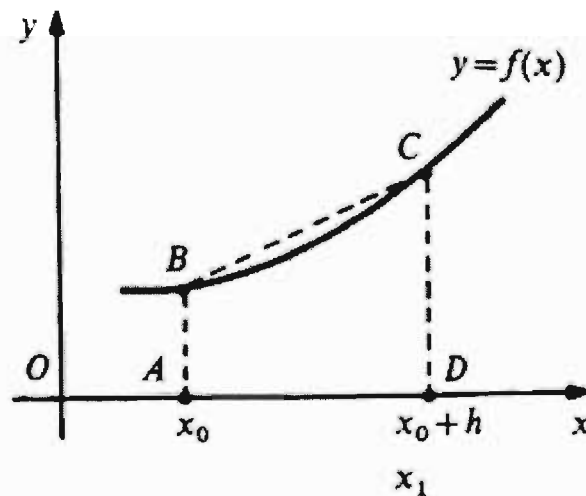


Figura 5.17 Gráfica del ejemplo de la Regla de los Trapecios (Santos, 2004):

Así, la integral

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx$$

es aproximadamente equivalente al área del trapecio

$$ABCD = h * \frac{1}{2} * (f(x_0) + f(x_0+h))$$

A continuación se muestra un ejemplo de cálculo utilizado para obtener los valores de mg de SO₂ en las Tablas 5.9 y 5.10 en las que se resumen los valores de los parámetros principales de las corridas de adsorción.

En este ejemplo se manejan tres datos experimentales de una corrida con los valores mostrados en la Tabla 5.8 con apoyo de la Figura 5.18 para una corrida con 25 g de sustrato carbonáceo y un flujo de 3.5 L*min⁻¹ de gas de prueba con una concentración de 2 000 ppm de SO₂.

Tabla 5.8 Ejemplo de cálculo de masa de SO₂ mostrado en la Tabla 5.10

Tiempo (min)	Cs (ppm SO ₂)
5	1 392
15	1 423
25	1 473

Partiendo de la información anterior se construye la Tabla 5.9 en la que el flujo del gas de prueba es conocido y se mantiene a condiciones constantes de presión y temperatura. El volumen acumulado a través de cada periodo es calculado a condiciones de 273.15 K y 1 atm de presión. Por otro lado se sabe que

$$\Delta M_{SO_2} = Q \cdot \Delta t \cdot C = F \cdot C$$

donde:

ΔM_{SO_2} = masa de SO₂ en el periodo

F= flujo de gas en el periodo $\Delta t = Q \cdot \Delta t$

C=concentración de gas promedio al inicio y final del periodo

Q= flujo de gas de prueba

Δt = periodo de tiempo

que es equivalente al área bajo la curva de la gráfica de concentración versus volumen acumulado.

A estas condiciones se sabe que una mol de gas ocupa 22.4 L por lo que se puede conocer la cantidad de moles que fluyeron a través del sistema de manera aproximada.

Para cada periodo se calcula la masa de SO₂ que entra y sale del sistema y con esa información ya es factible estimar para el total de periodos el porcentaje de SO₂ que sale del sistema con respecto a la alimentación y el SO₂ retenido por gramo de adsorbente.

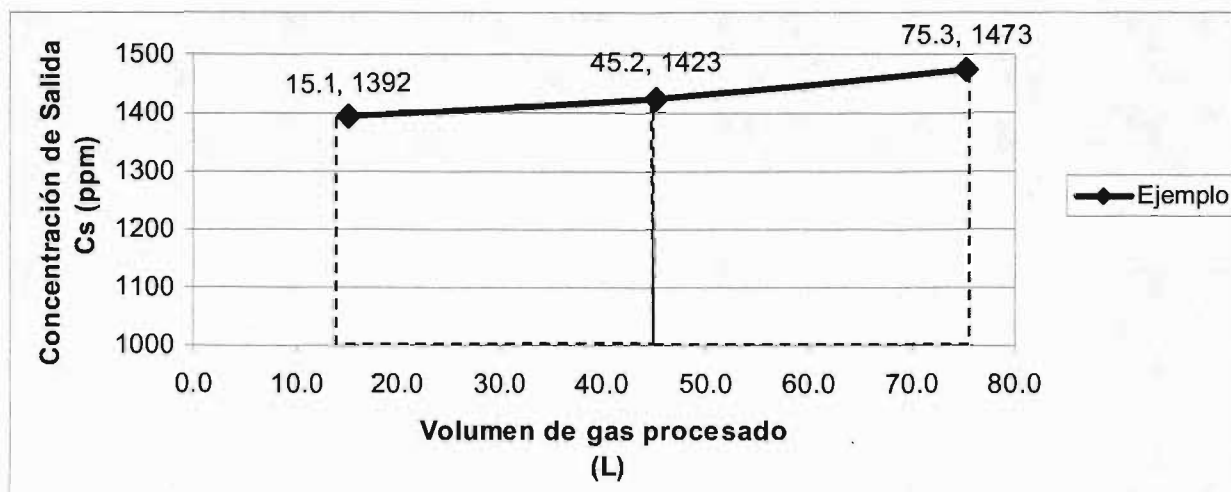


Figura 5.18 Gráfica del ejemplo de aplicación de la Regla de los Trapecios

Tabla 5.9 Ejemplo de cálculo de masa de SO₂ mostrado en la Tabla 5.10

Tiempo (min)	Cs medida químicamente (ppm)	Co conocida (ppm)	Flujo prom, @ 273.15 K, 1atm (L/min)	Δt (min)	ΔVol en el Δt @ 273.15 K, 1atm (L)	Cs _{prom} (ppm)	Co moles SO ₂ entrada (gmol)	Cs moles SO ₂ salida (gmol)	moles SO ₂ ads (gmol)	C/Co (%)	SO ₂ / C (mg/g)
5	1 392	2 000	3.01	-	-	-	-	-	-	-	-
15	1 423	2 000	3.01	10.0	30.1	1 407.5	0.002 689	0.001 893	0.000 797	70.4	0.031 86
25	1 473	2 000	3.01	10.0	30.1	1 448.1	0.002 689	0.001 947	0.000 742	72.4	0.029 68
Para el periodo del minuto 5 al 25:							0.003 840	0.005 378	0.001 539	71.4	0.061 55

Tabla 5.10 Parámetros principales de la etapa de adsorción experimental: Flujo Alto

Masa sustrato (g)	Tiempo t (min)	Corrida	Material	Flujo de gas de prueba (L*min ⁻¹)	Composición de gas de alimentación					Temperatura de gas de alimentación	SO ₂ acum. a tiempo t (mg)	Variación masa acum. a tiempo t respecto a CRAD1	SO ₂ / C (mg/g)	Remoción (%)
					SO ₂ (ppm)	CO ₂ (%vol)	O ₂ (%vol)	N ₂ (%vol)	H ₂ O (%vol)	T ₃ (K)				
25	45	CRAD1	A-004-A	3.5	1971	10.84	4.43	83.38	1.15	403.3	0.2039	1.00	0.0082	18.5
25	45	CRAD2	A-007-B	3.5	1948	10.71	4.38	82.93	1.78	398.2	0.1815	0.89	0.0073	21.2
19	45	CRAD3	A-006-B	3.5	1948	10.71	4.38	82.93	1.78	395.6	0.2286	1.12	0.0091	28.5
25	45	CRAD4	A-003-A	3.5	1955	10.75	4.40	83.23	1.43	396.9	0.2369	1.16	0.0095	26.9
25	45	CRAD5	RB3	3.5	1955	10.75	4.40	83.23	1.43	397.5	0.3985	1.95	0.0159	48.7
25	45	CRAD6	A-008-B	3.5	1961	10.78	4.41	83.42	1.19	395.3	0.2492	1.22	0.0100	26.4
25	45	CRAD7	RB3	3.5	1961	10.79	4.41	83.35	1.25	397.3	0.4425	2.17	0.0177	51.7
25	45	CRAD8	A-008-A	3.5	1953	10.74	4.39	83.12	1.55	397.5	0.2251	1.10	0.0090	22.1
25	45	CRAD9	RBHG3	3.5	1963	10.80	4.42	83.51	1.08	395.8	0.2882	1.41	0.0115	31.1
10	37	CRAD23	A-022-B-180M	3.5	1963	10.80	4.42	83.57	2.14	397.6	0.2372	1.16	0.0237	36.4
20	45	CRAD24	A-022-B-180M (70%) + A-021-B-188M (30%)	3.5	1963	10.80	4.42	83.55	2.21	397.6	0.3330	1.63	0.0133	43.6
25	45	CRAD25	RBHG3	3.5	1963	10.80	4.42	83.58	1.85	393.2	0.2242	1.10	0.0090	31.0

Tabla 5.11 Parámetros principales de la etapa de adsorción experimental: Flujo Bajo

Masa sustrato (g)	Tiempo t (min)	Corrida	Material	Flujo de gas de prueba (L ⁺ min ⁻¹)	Composición de gas de alimentación					Temperatura de gas de alimentación	SO ₂ acum a tiempo t (mg)	Variación masa acum a tiempo t respecto a CRAD17	SO ₂ / C (mg/g)	Remoción (%)
					SO ₂ (ppm)	CO ₂ (%vol)	O ₂ (%vol)	N ₂ (%vol)	H ₂ O (%vol)	T ₃ (K)				
25	45	CRAD10	RB3	1	1968	10.82	4.43	83.50	1.06	395.2	0.1897	3.24	0.0076	79.4
25	45	CRAD11	A-010-A/A-009-A	1	1964	10.80	4.42	83.35	1.23	396.5	0.0907	1.55	0.0036	34.7
25	45	CRAD12	A-011-B	1	1964	10.80	4.42	83.32	1.26	395.1	0.0629	1.08	0.0025	21.6
25	45	CRAD13	RB3	1	1969	10.83	4.43	83.53	1.02	395.8	0.1954	3.34	0.0078	85.0
25	45	CRAD14	A-014-B	1	1971	10.84	4.44	83.65	0.87	393.9	0.0667	1.14	0.0027	22.5
50	45	CRAD15	A-019-B	1	1965	10.81	4.42	83.37	1.20	393.4	0.0859	1.47	0.0017	34.3
25	45	CRAD16	RBHG3	1	1963	10.80	4.42	83.30	1.29	393.6	0.1124	1.92	0.0045	49.8
50	45	CRAD17	A-018-B	1	1967	10.82	4.43	83.39	1.17	393.3	0.0585	1.00	0.0012	25.6
25	45	CRAD18	A-020-B-120M	1	1965	10.81	4.42	83.39	1.18	394.2	0.1046	1.79	0.0042	46.3
25	45	CRAD19	A-021-B-188M	1	1961	10.78	4.41	83.20	1.41	396.2	0.1227	2.10	0.0049	58.4
25	45	CRAD20	A-021-B-188M	1	1967	10.82	4.43	83.45	1.11	392.6	0.1305	2.23	0.0052	61.9
25	45	CRAD21	A-020-B-120M	1	1963	10.80	4.42	83.26	1.33	394.2	0.1189	2.03	0.0048	58.2
25	45	CRAD22	A-022-B-180M	1	1953	10.74	4.39	83.12	1.55	397.5	0.1690	2.89	0.0068	75.9
25	55	CRAD22	A-022-B-180M	1	1965	10.81	4.42	83.38	1.20	393.8	0.2068	3.53	0.0083	76.3
25	45	CRAD26	RBHG3	1	1963	10.80	4.42	83.29	1.41	394.0	0.0944	1.61	0.0038	46.1
25	45	CRAD27	A-003-A (84%) + A-012-A (16%)	1	1963	10.80	4.42	83.29	1.24	393.3	0.0514	0.88	0.0021	25.3

CRAD

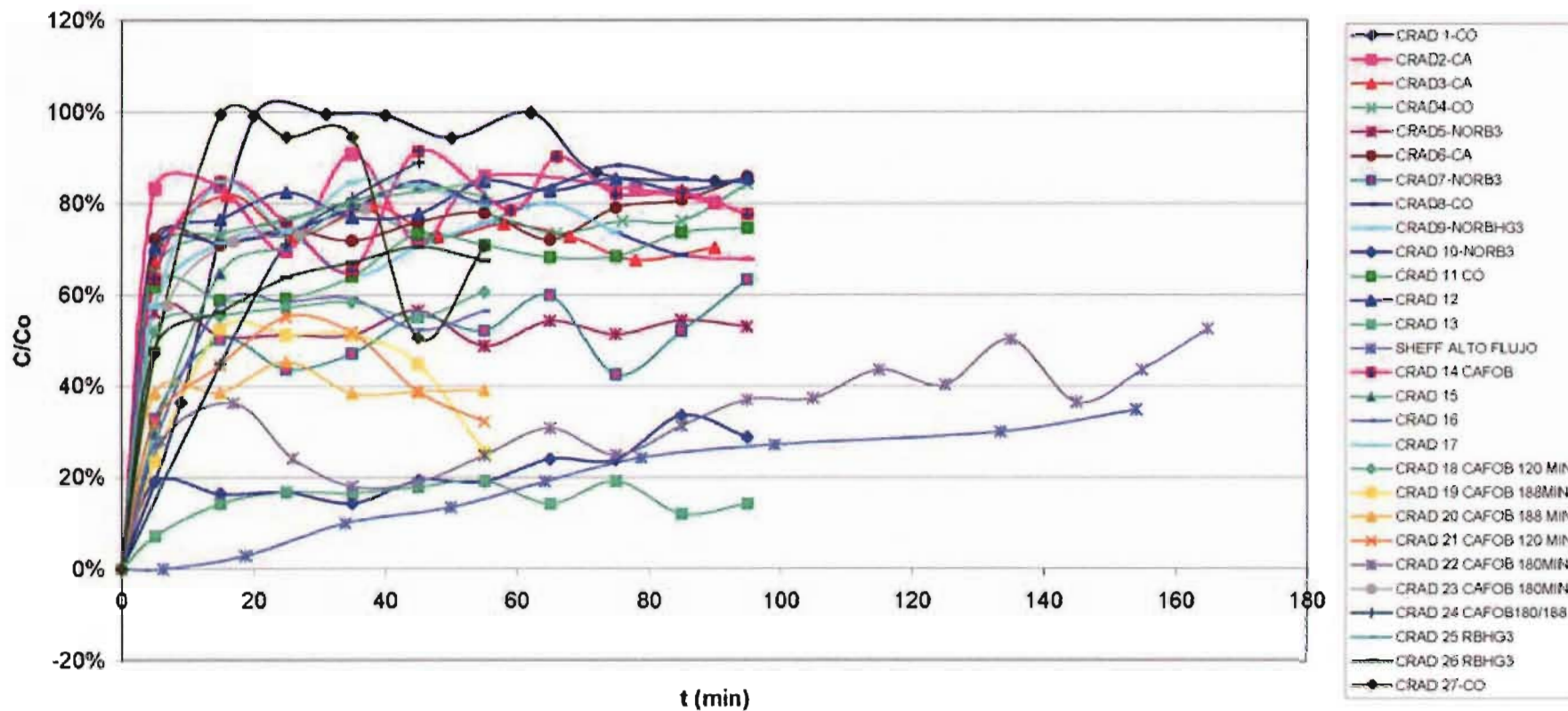
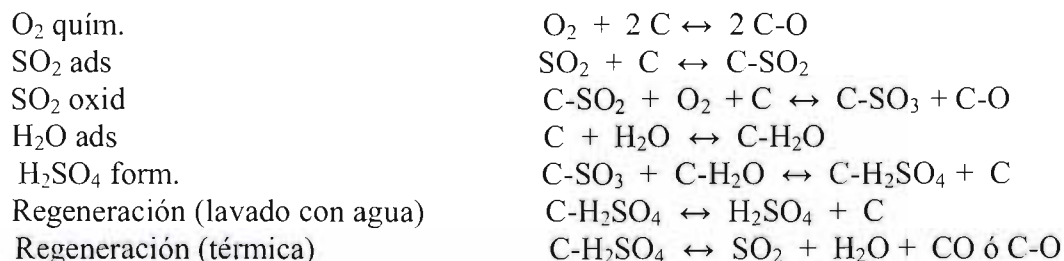


Figura 5.19 Curvas experimentales de adsorción

En una primera instancia las curvas de adsorción presentan una fluctuación con respecto al tiempo, como se observa en la Figura 5.19. En un principio se consideró la posibilidad del ruido inherente al sistema, sin embargo en todas las corridas, independientemente del parámetro variado, se observó este fenómeno. La posibilidad de eliminar la opción del ruido inherente a los equipos se dio al observar un comportamiento similar en las curvas de adsorción obtenidas en Sheffield, por lo que se propuso el origen de la variación en el mismo material actuando con los gases. Posteriormente se propuso la explicación de la variación como un comportamiento inherente al fenómeno de adsorción dinámica de gases de combustión, lo cual se constató con lo postulado en la literatura por Mochida, DeBarr y Lizzio. Se sabe que una manera de reactivar al carbón activado es mediante el lavado con agua o con ácido sulfúrico, lo cual sucede en el proceso de adsorción de gases de combustión con humedad, dándose un fenómeno de auto regeneración en los carbones activados utilizados en el tratamiento de los gases de combustión, por lo que el SO₂ adsorbido se transforma por efectos catalíticos del material carbonáceo hasta SO₃ para sufrir una hidratación mediante el vapor presente en el gas formando ácido sulfúrico, el cual se eluye con más agua de la superficie como una solución acuosa de ácido sulfúrico, regenerando este proceso las zonas activas del material carbonáceo. Cabe hacer notar que las curvas de adsorción reportadas en la literatura no muestran de manera gráfica ni numérica este fenómeno (Mochida, 1999; Lizzio, 1997; DeBarr, 1997).

Lizzio y De Barr (Lizzio, 1997) proponen la siguiente secuencia de reacciones que explican el mecanismo de remoción de SO₂ :



La adsorción del SO₂ y O₂ ocurre en paralelo sobre los sitios activos de carbonos libres (C). El oxígeno molecular se disocia en dos sitios libres para formar un par de complejos C-O. El SO₂ compite esencialmente con el O₂ por los sitios libres y la reacción del oxígeno con el carbono produce un complejo C-O estable que inhibe la adsorción del SO₂. La conversión de un complejo estable C-O a un intermedio reactivo C(O) pudiese jugar un papel en la adsorción y conversión del SO₂ a H₂SO₄. El agua adsorbida en los poros también podría funcionar como un medio regenerante inherente en el cual se disuelve el H₂SO₄ que constantemente se forma permitiendo el liberar sitios libres que puedan reaccionar con el SO₂, dándose múltiples ciclos de adsorción - desorción hasta que la solución ácida se satura y/o los sitios libres se bloquean con O₂.

Otro fenómeno interesante presentado en las curvas de adsorción es el de la baja relación entre el área BET y la capacidad de remoción del SO₂ del gas de prueba. Situaciones similares las reporta Lizzio (Lizzio, 1997) como se muestra en la Tabla 5.12.

Este fenómeno se debe a la presencia de grupos activos sobre la superficie de los carbones activados, grupos funcionales básicos y aparentemente, la ausencia de átomos de oxígeno ligados

a átomos de carbono superficiales que presentan electrones de valencia que están disponibles y son más reactivos hacia la adsorción del SO₂ (Lizzio, 1997; Mochida, 1999; DeBarr, 1997).

Tabla 5.12 Características de los materiales adsorbentes a bajo flujo

Material	Características de los materiales adsorbentes a bajo flujo							(Lizzio, 1997)	
	RB3	RBHG3	RB3 Sheffield	A-022- B/180 M	A-021- B/188 M	A-020- B/120 M	A-018-B	Calgon F400	IBC-102 (H ₂ O, 1133 K)
BET (m ² *g ⁻¹)	869.6	589	1 353	138,62	74,79	8,96	1,25	1 000	220
Eficiencia remoción promedio a 45 min a bajo Flujo (%)	82.2	47.95	85,7	76.1	60.2	52.3	25.6	-	-
SO ₂ / C (mg*g ⁻¹)	0.0077 (45 min)	0.0041 (45 min)	-	0.0075 (45 min)	0.0051 (45 min)	0.0045 (45 min)	0.0012 (45 min)	206 (6 horas)	176 (6 horas)
Relación áreas BET	1 (Referencia)	1.47	0.64	6.27	11.62	97	695.68	1 (Ref.Lizzio)	4.54
Relación SO ₂ adsorbido	1 (Referencia)	1.83	-	1.13	1.51	1.60	6.42	1 (Ref.Lizzio)	1.17
Relación eficiencias	1 (Referencia)	1.71	0.96	1.08	1.36	1.57	3.21	-	-

El CAFOB generado muestra una capacidad de remoción de SO₂ que se encuentra entre los materiales comerciales NORIT RB3 y RBHG3, siendo el CAFOB 180M más similar en capacidad al RB3 que al RBHG3. Esto puede verse en las curvas de adsorción en especial a flujo bajo, Figura 5.19, así como en las Tablas 5.11 y 5.12.

El mismo comportamiento se observó al manejar estadísticamente los datos considerando como repetición, los muestreos en régimen permanente del minuto 15 al 45 Mediante el paquete STATISTICA se manejó un total de 5 niveles en el material (Coque, CAFOB, CAFOB-180M, RB3 y RBHG3) y dos en el flujo (3.5 L*min⁻¹ y 1 L*min⁻¹).

Se aplicó un análisis de varianzas considerando los efectos de los diferentes niveles en materiales, flujos y la interacción entre materiales y flujos. En esta prueba se obtiene como resultado la aceptación o rechazo de las siguientes hipótesis nulas:

$$H_0 : \tau_i = 0 \text{ (No hay efectos del factor fila)}$$

$$H_0 : \beta_j = 0 \text{ (No hay efectos del factor columna)}$$

$$H_0 : (\tau \beta_{ij}) = 0 \text{ (No hay interacción entre efectos)}$$

El análisis de varianza resumidas en la Tabla 5.13 muestra que las hipótesis nulas deben rechazarse debido a que los valores de F calculados son mayores a los de F con un nivel de

significancia, p , del 5%, o lo que es lo mismo, de que los efectos por materiales y flujo y en la interacción de los dos parámetros, son significativos.

Tabla 5.13 Resultado del análisis estadístico de las corridas

Resumen de todos los Efectos, diseño: (statistica-anova-corr-06.sta)							
Variable	1-Material, 2-Flujo; 12 Interacción Material y Flujo						
	Gdo lib	MS	Gdo lib	MS	F	$F_{0.05}$	Nivel-p
	Efecto	Efecto	Error	Error			
1	4	0.38980	50	0.004592	84.8869	2.602	1.17E-21
2	1	0.45504	50	0.004592	99.0945	4.072	1.87E-13
12	4	0.10883	50	0.004592	23.7008	2.602	4.95E-11

En lo referente al efecto por el tipo de material adsorbente sin interacción con los materiales, al comparar las medias de fracción de salida del SO_2 total con respecto al de entrada total, C/Co , para un periodo de 45 minutos en el entendido de que una fracción menor implica una mayor respuesta en la capacidad de adsorción del material, se observa en la Tabla 5.14 y Figura 5.20, que el efecto mayor se da en el NORIT RB3, seguido del CAFOB 180M y el NORIT RBHG3. Los siguientes lugares los ocupa el Coque y el CAFOB. En la Figura 5.21 se observa un problema con los datos con respecto a la distribución normal de éstos, al no ubicarse sobre la línea recta, en especial los datos para el RB3 y el CAFOB 180, por lo que se podría suponer de la existencia del efecto del flujo en el comportamiento y no únicamente el del material, como se muestra más adelante.

Tabla 5.14 Medias considerando únicamente el efecto del material en las corridas experimentales

Medias (sin interacción) (statistica-anova-corr-06.sta)	
$F(4,50) = 84.89; p < .0000$	
Material	C/Co
CAFOB	0.76180
COQUE	0.76000
RBHG3	0.66024
CAFOB180M	0.54331
RB3	0.33174

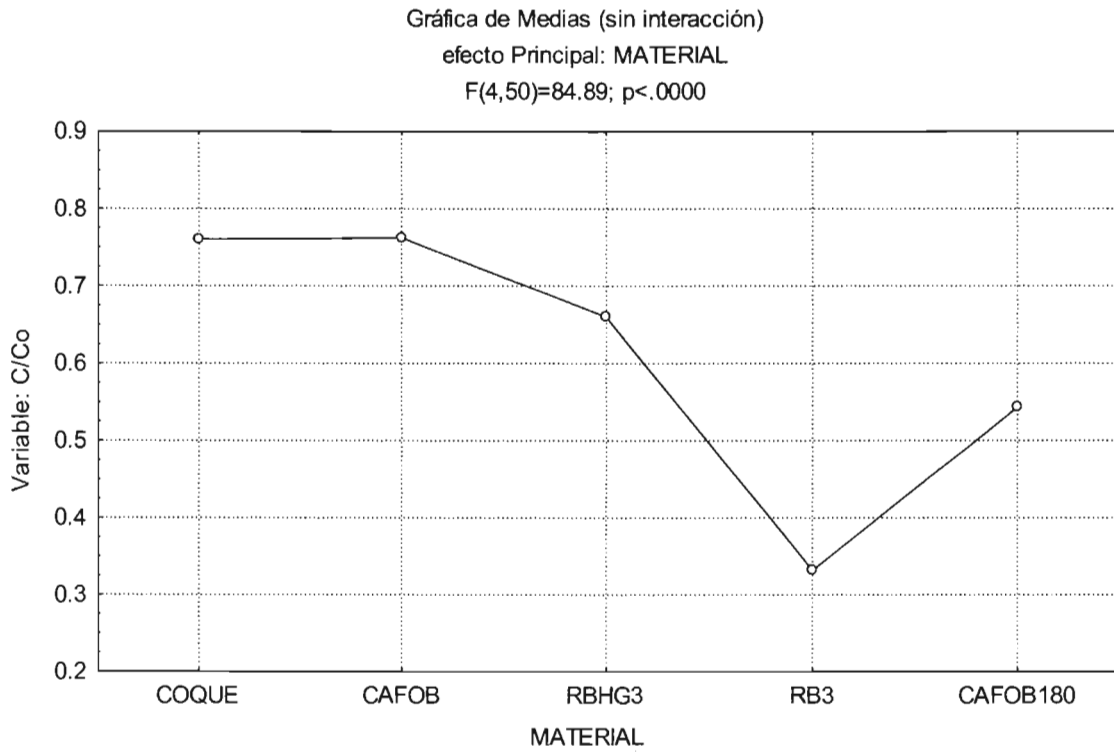


Figura 5.20 Comparación entre medias individuales de los materiales sin considerar la interacción con los flujos

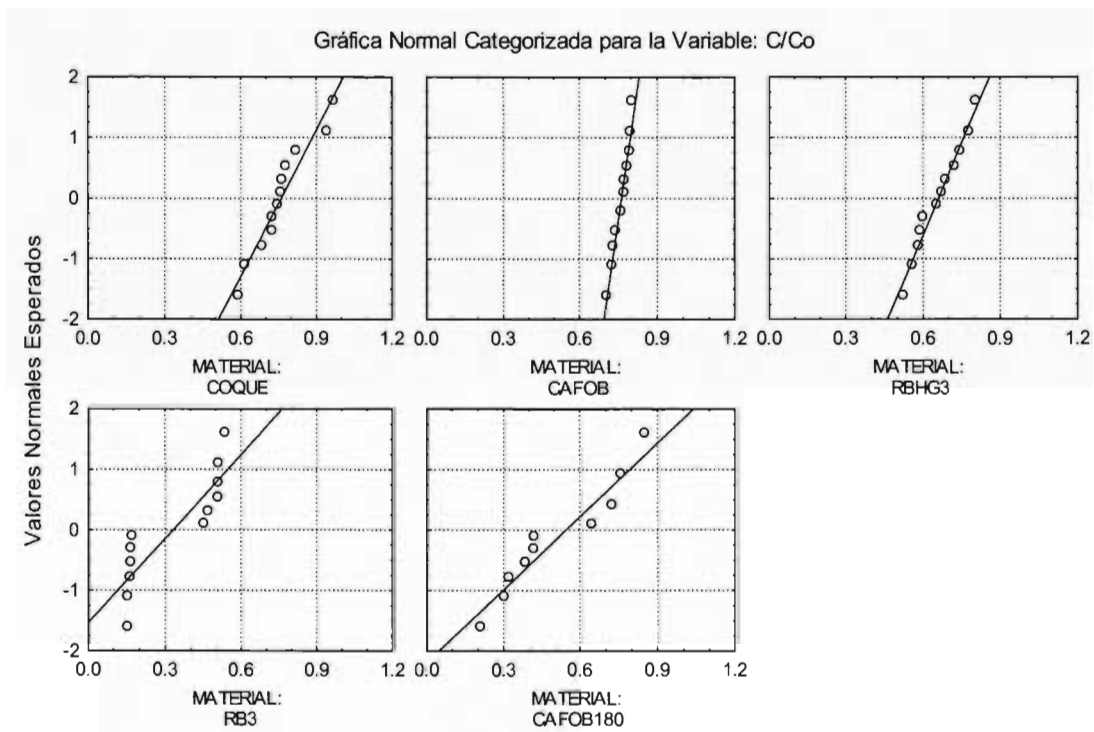


Figura 5.21 Gráfico de categorización normal para la variable C/Co

Ahora bien, realizando el mismo análisis, pero considerando únicamente el efecto del flujo sin interacción con los materiales, se observa que un menor flujo da como resultado una respuesta mayor en la capacidad de adsorción o una menor fracción de salida de SO₂ como C/Co, como se muestra en la Tabla 5.15 y Figura 5.21, lo cual sugiere el manejar en este equipo experimental un flujo menor para lograr mejores resultados. Se observa que una disminución del 250% en el flujo provocó una variación en la concentración de salida del 33%. En la Figura 5.23 se observa un problema con los datos con respecto a la distribución normal de éstos, al no ubicarse sobre la línea recta, por lo que se podría suponer de la existencia del efecto del material en el comportamiento y no únicamente el del flujo, como se muestra más adelante.

Tabla 5.15 Medias considerando únicamente el efecto del flujo en las corridas experimentales

Medias (sin interacción) (statistica-anova-corr-06.sta)	
F(1,50)=99.09; p<.0000	
Flujos (L*min ⁻¹)	C/Co
3.5	0.6985
1.0	0.5243

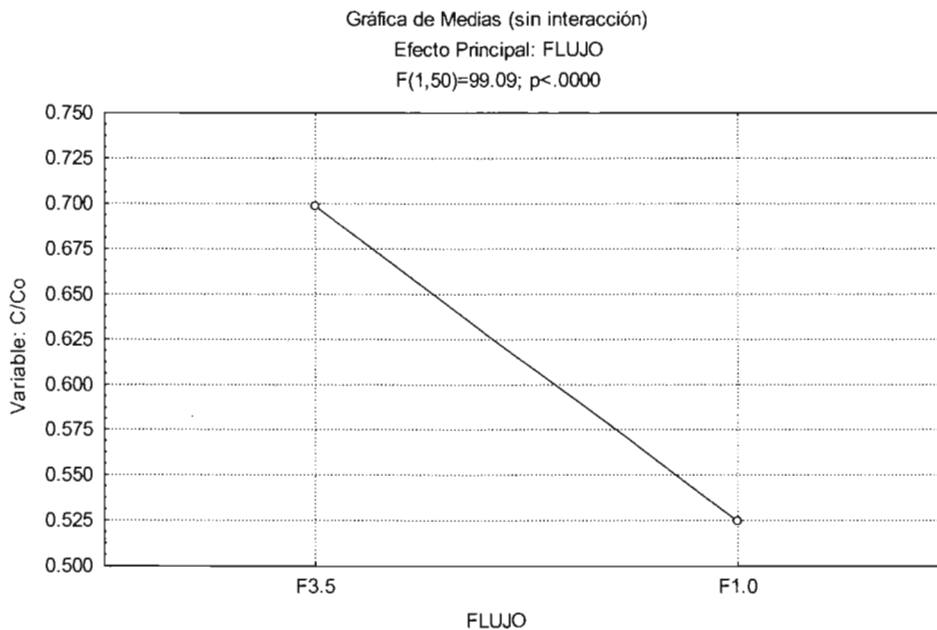


Figura 5.22 Comparación entre medias individuales de los flujos de gas sin considerar la interacción con los materiales

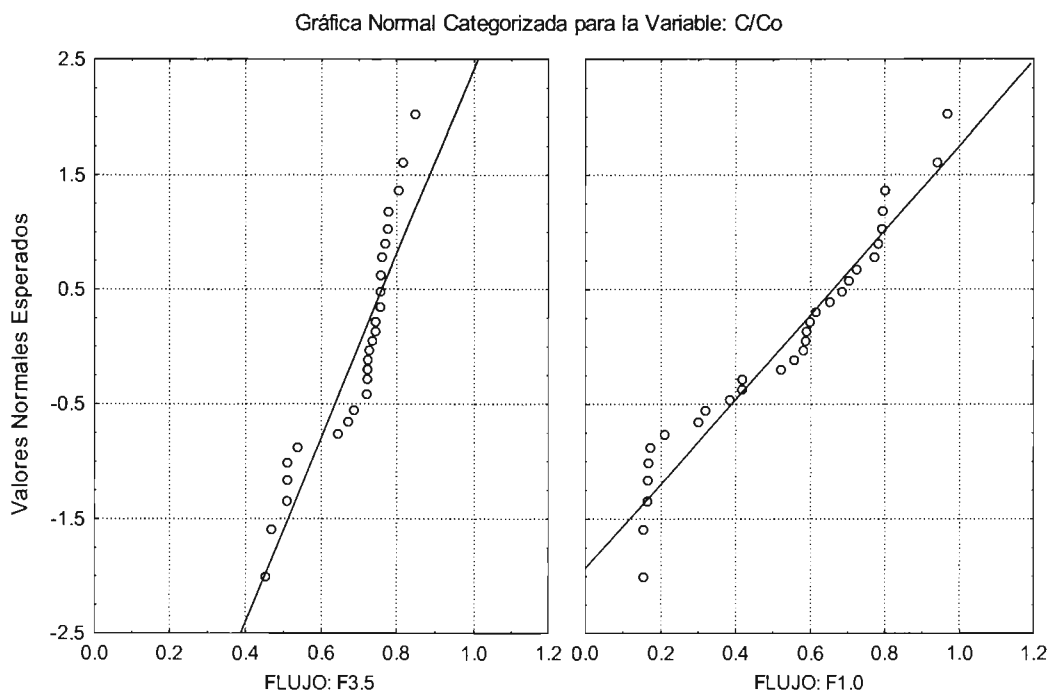


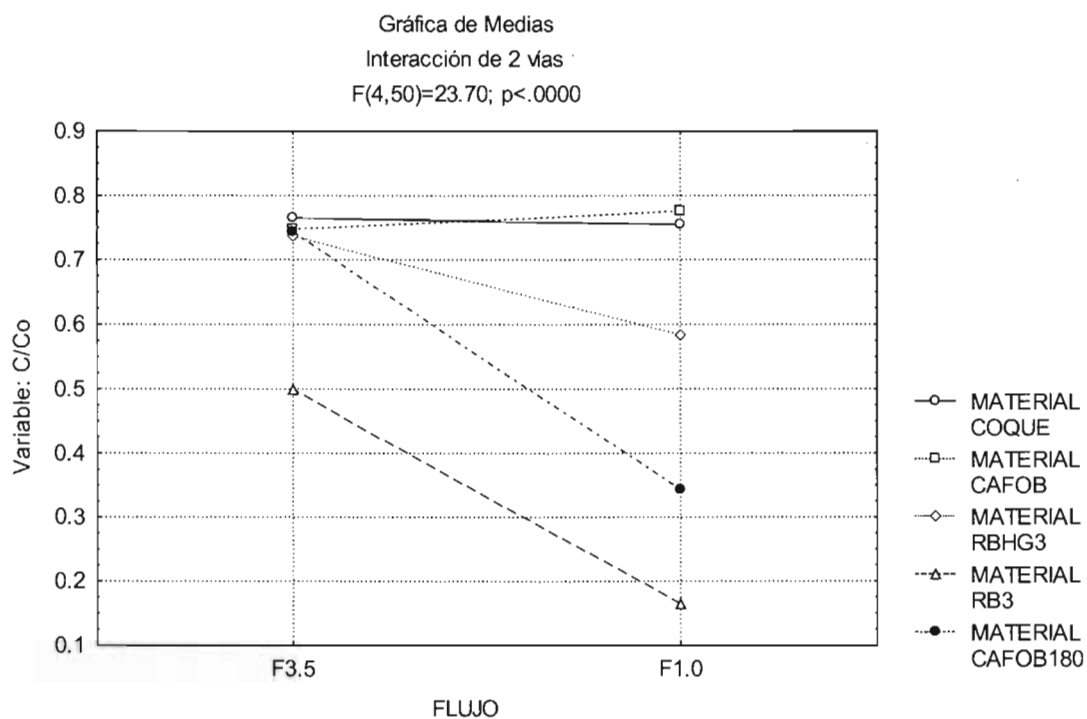
Figura 5.23 Gráfico de categorización normal para la variable C/Co

Al realizar el análisis considerando la interacción entre materiales y flujo, Tabla 5.16 y Figuras 5.24 y 5.25, se observa que bajo condiciones de bajo flujo el CAFOB experimental muestra capacidades de adsorción comparables con los carbones activados comerciales de referencia, siendo el material más eficiente el RB3, seguido del CAFOB180 y del RBHG3 y por lo que se infiere el que este material tiene un potencial interesante para la tarea de desulfuración de gases de combustión. Los materiales más ineficientes en retener el SO_2 en bajo flujo son el Coque y el CAFOB. En bajo flujo los puntos extremos se dan entre el CAFOB y el RB3 con una diferencia del 372 % en la variable C/Co. Ahora bien conforme se utilizaron materiales más reactivos, y tomando como referencia al CAFOB, se dieron diferencias del 33% con respecto al RBHG3, del 126% respecto al CAFOB 180 y del 372% respecto al RB3. Es de llamar la atención que el efecto del cambio en el flujo es notorio únicamente para los casos del RBHG3, CAFOB180 y RB3.

En la Figura 5.26 se observa que los datos experimentales mantienen una distribución normal al ubicarse prácticamente todos los puntos sobre la recta, sin embargo se observa una leve desviación en el caso del COQUE a bajo flujo (COQUE F1.0) y que coincide con la desviación estándar que resalta en magnitud con respecto a los de los otros casos (Tabla 5.17 y Figura 5.27), debido probablemente a que los materiales tuvieron áreas de adsorción diferentes, lo cual únicamente puede inferirse del porcentaje en cambio en peso durante el proceso de carbonización con diferencias de casi 5.5 puntos porcentuales.

Tabla 5.16 Medias de C/Co para las corridas de adsorción de SO₂

Medias (statistica-anova-corr-06.sta)		
F(4,50)=23.70; p<.0000		
Flujo (L*min ⁻¹)	Material	C/Co
3.5	COQUE	0.76529
	CAFOB	0.74774
	CAFOB180	0.74347
	RBHG3	0.73681
	RB3	0.49921
1.0	COQUE	0.75471
	CAFOB	0.77585
	RBHG3	0.58368
	CAFOB180	0.34316
	RB3	0.16427

**Figura 5.24 Comparación entre medias individuales de C/Co de los materiales con interacción material - flujo**

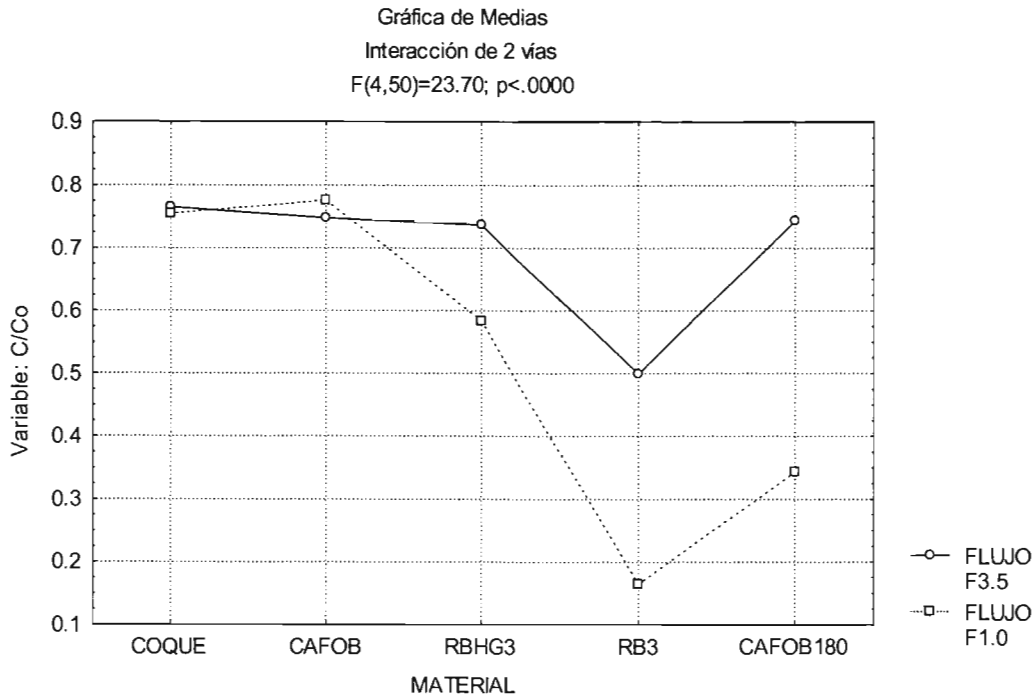


Figura 5.25 Gráfico de medias de C/Co con respecto al flujo y materiales con interacción materiales - flujo

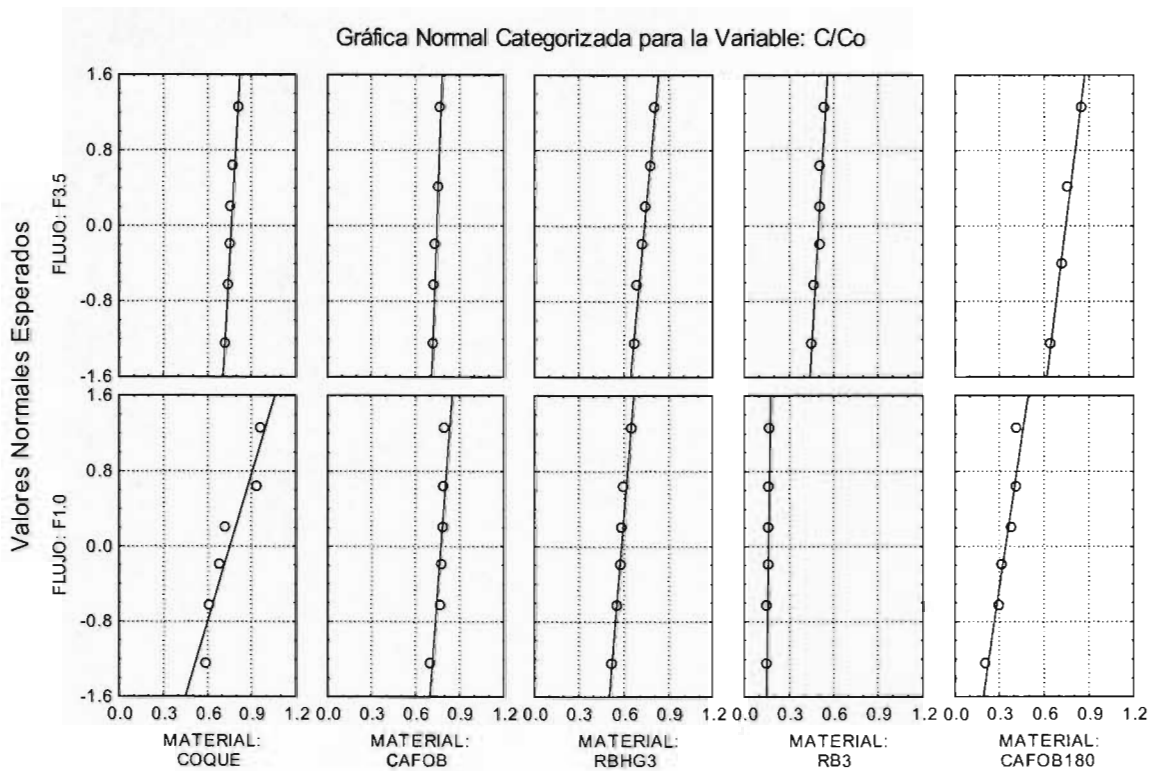


Figura 5.26 Gráfico de categorización normal de la variable C/Co

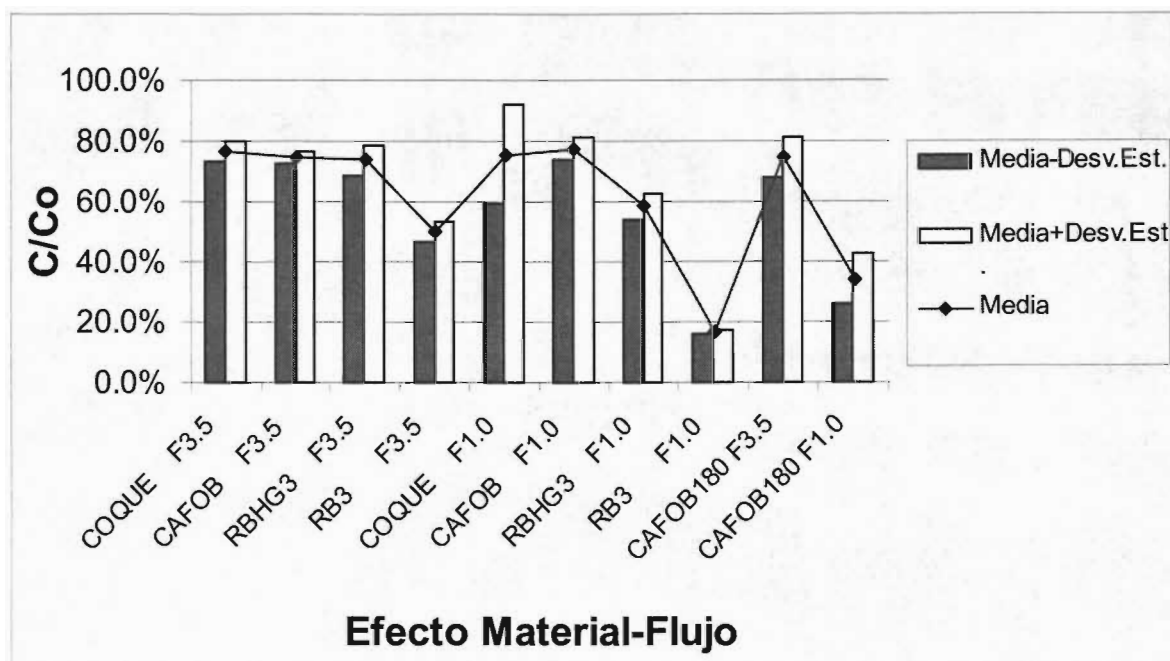


Figura 5.27 Gráfica de dispersión de datos respecto a los valores medios ($\mu \pm \sigma$)

Tabla 5.17 Desviaciones estándar de C/Co de las corridas de adsorción de SO₂

Desviaciones Estándar (statistica-anova-corr-06.sta)		
1 Variable Dependiente		
Flujo (L*min ⁻¹)	Material	C/Co
3.5	COQUE	0.03155
	CAFOB	0.01933
	CAFOB180	0.06670
	RBHG3	0.05194
	RB3	0.03125
1.0	COQUE	0.16289
	CAFOB	0.03632
	RBHG3	0.04397
	CAFOB180	0.08119
	RB3	0.00704

En la Figura 5.28 se muestran las probabilidades normales de los parámetros en donde si todos los estimados provienen de una población con un estimado de la media del parámetro igual a cero y una varianza común luego entonces los puntos en la gráfica caerán sobre la línea recta y los efectos reales se mostrarán como puntos fuera de la recta, lo cual es evidente en la Figura 5.28, detectándose así si los efectos son reales o ruido por azar (STATISTICA v 6.0)

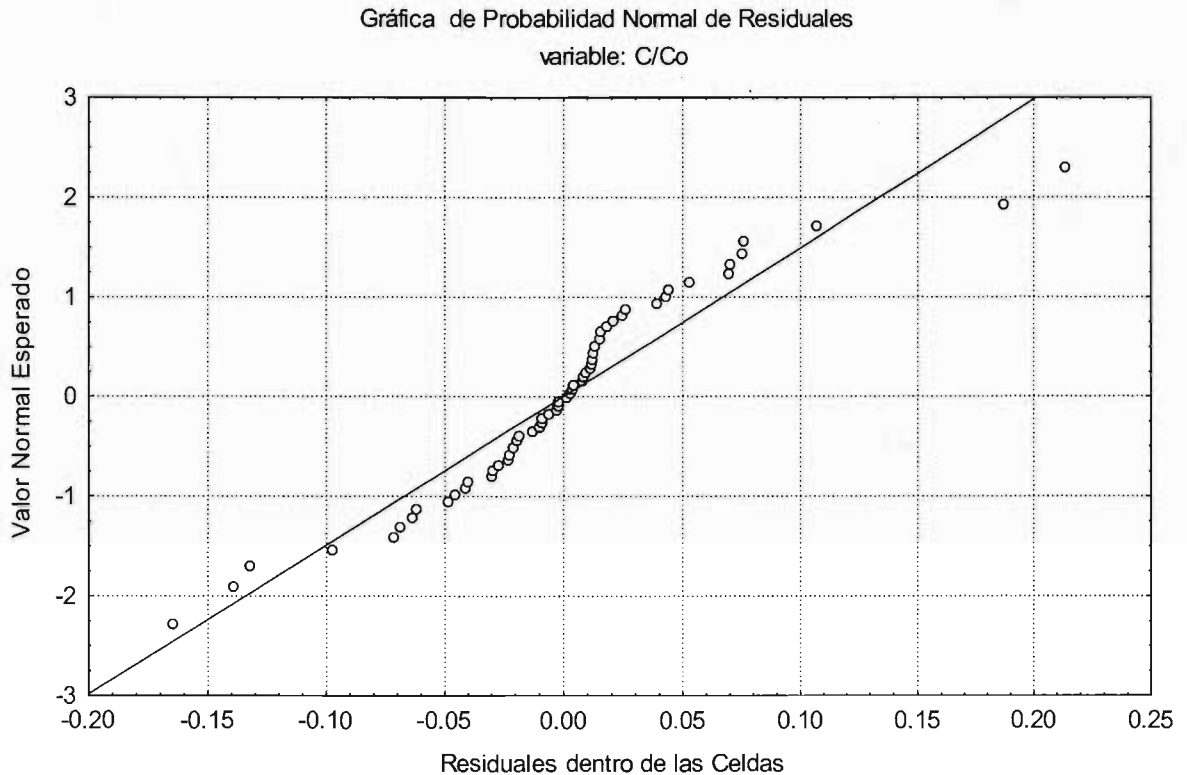


Figura 5.28 Gráfico de residuales de la variable C/Co

En la Figura 5.29 se muestra la tendencia central de las variables en términos de la mediana y su dispersión representada por los cuartiles 25 a 75, así como los valores mínimos y máximos. Salvo para el caso del coque en flujo bajo, los demás grupos de datos muestran una dispersión de datos adecuada.

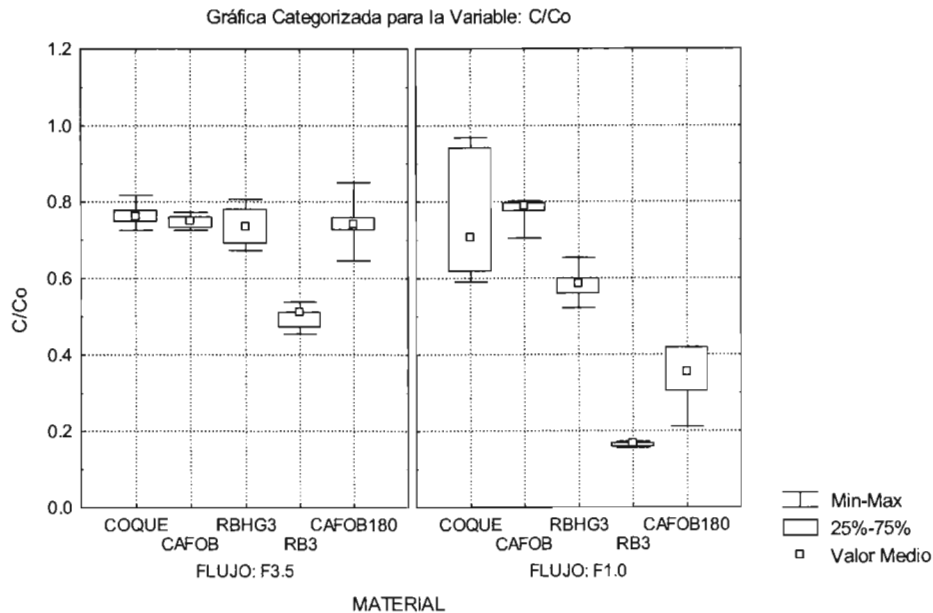


Figura 5.29 Gráfico de mínimos y máximos para la variable C/Co

En la Figura 5.30 se muestran las desviaciones estándar, error estándar y la media. Se observa que los errores estándar no se sobrelapan en ningún caso.

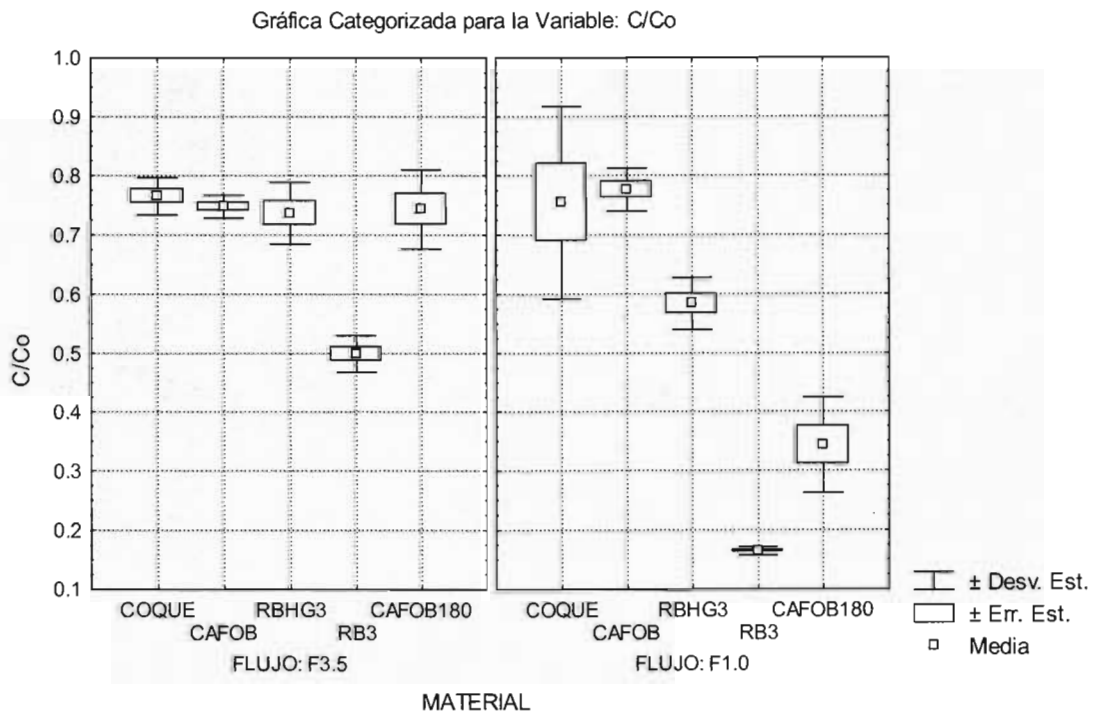


Figura 5.30 Gráfico de desviación y error estándar para la variable C/Co

En las Figura 5.31 se muestran gráficamente la media y el intervalo para ± 1 y ± 1.96 veces la desviación estándar, que para una distribución normal este último representa un 95% de intervalo de confianza.

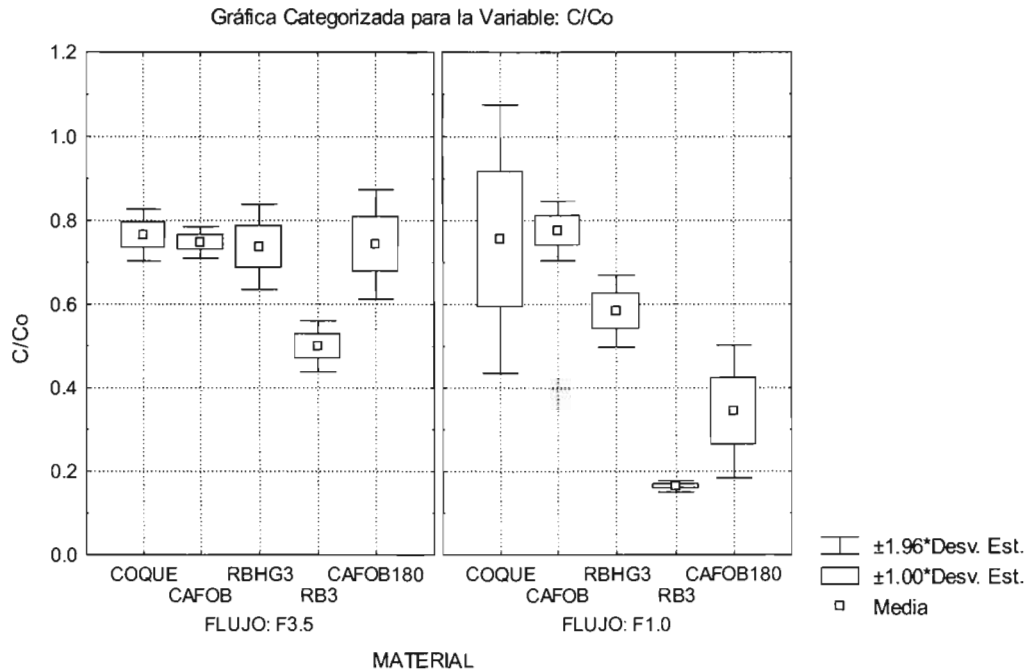


Figura 5.31 Gráfico de desviación estándar para la variable C/Co

En la Figura 5.32 se muestran gráficamente la media y el intervalo para ± 1 y ± 1.96 veces el error estándar, que para una distribución normal este último representa un 95% de intervalo de confianza. Se observa que los errores estándar no se sobrelapan en ningún caso.

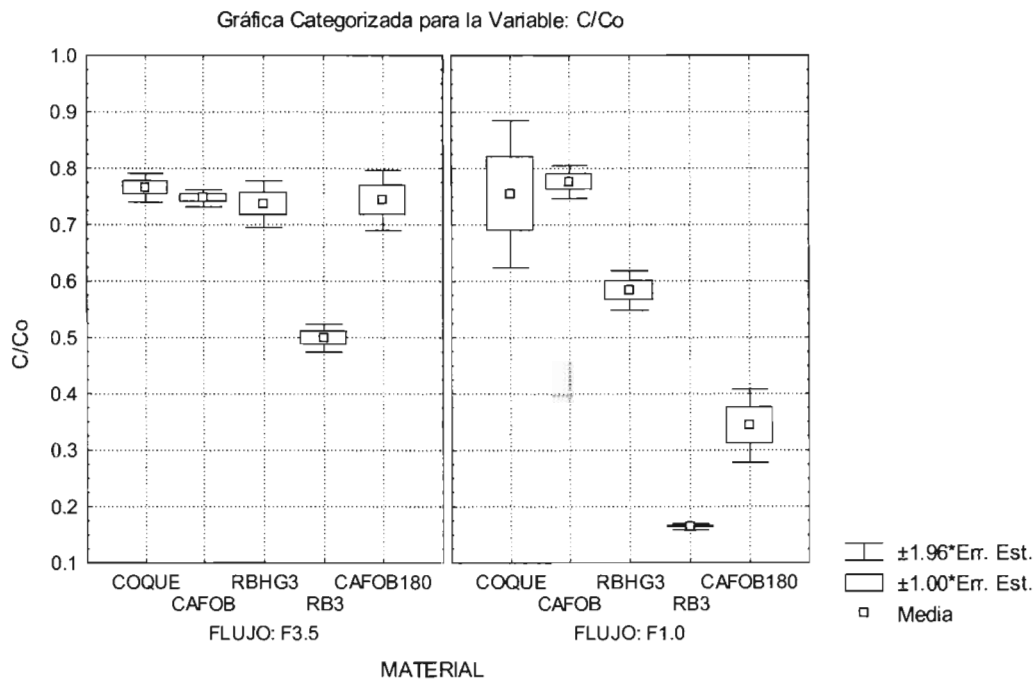


Figura 5.32 Gráfico de error estadístico para la variable C/Co

En las Figuras 5.33, 5.34 y 5.35 se muestran las gráficas de las medias relacionadas con la desviación estándar, el error estándar y la varianza dándose cierta dispersión debido a la

diferencia de los efectos en los materiales y flujos en la reactividad para el SO₂ y no mostrando correlación de las medias con la desviación estándar, ni el error estándar, ni la varianza lo cual es adecuado (STATISTICA v6.0).

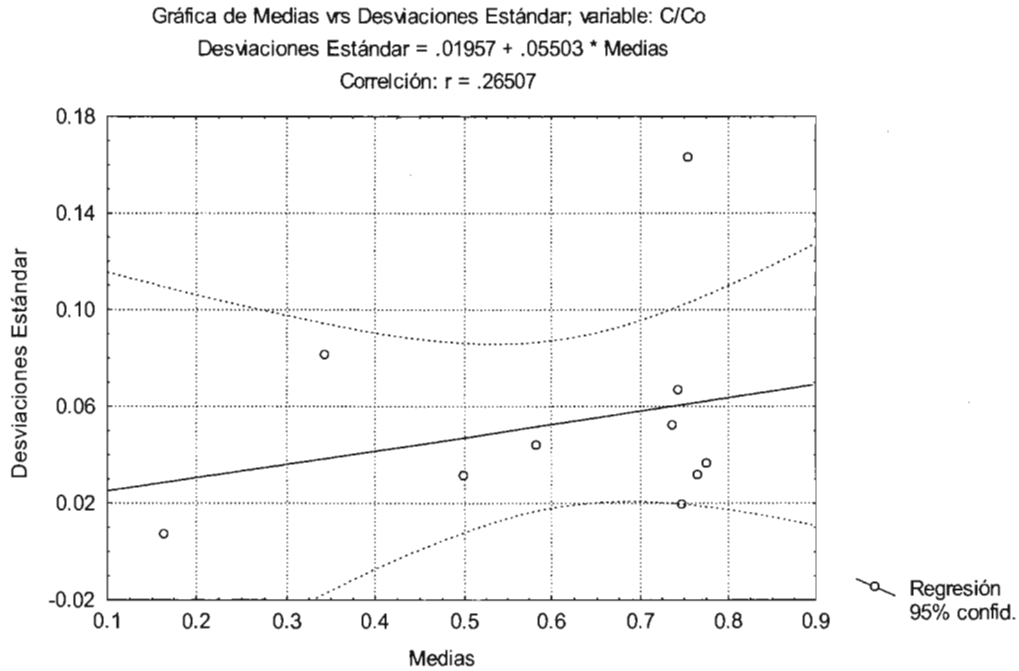


Figura 5.33 Gráfico de medias vs desviación estándar para la variable C/Co

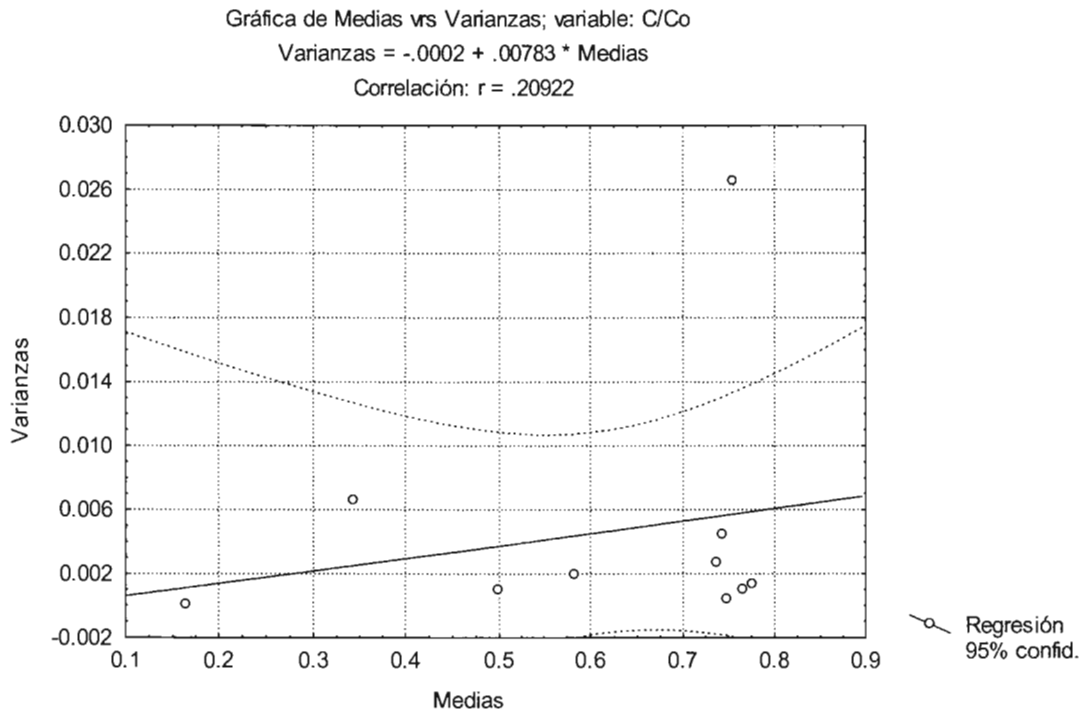


Figura 5.34 Gráfico de medias vs varianzas para la variable C/Co

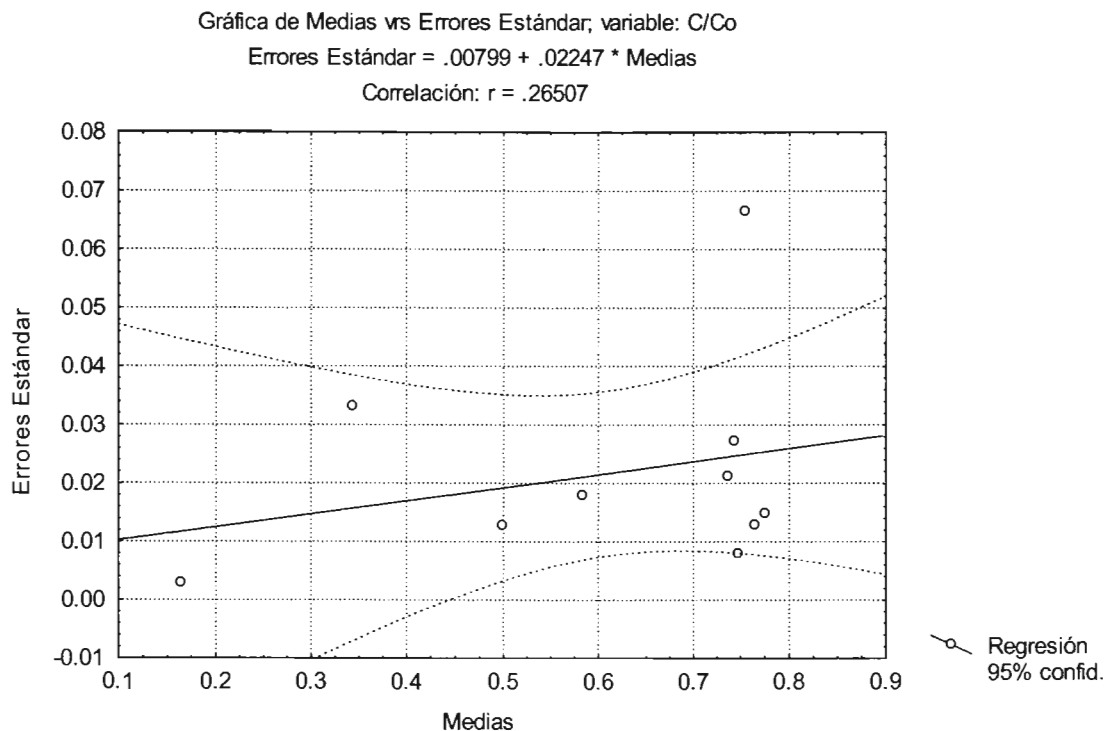


Figura 5.35 Gráfico de medias vs errores estándar para la variable C/Co

Un análisis más amplio de las medias de los resultados lo pueden realizar las pruebas de Newman-Keuls y de Duncan, que es un poco menos estricta, y que se basan en intervalos estadísticos transformados a t de Student que manejan de manera general la hipótesis nula siguiente (Zar, 1974; Montgomery, 1976):

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$$

El objetivo de esta pruebas es el de detectar diferencias verdaderas entre pares de medias, lo cual en nuestro análisis, es un contraste en los comportamientos de los materiales.

En las Tablas 5.18 y 5.19 se corrobora que las medias de los casos del RB3 y el CAFOB 180M en flujo bajo (F1.0) son iguales y éstas a su vez son diferentes con respecto a las de coque, CAFOB de baja activación y RBHG3, al rechazarse la hipótesis nula, como se observa en las tablas de resultados siguientes al compararse el intervalo crítico con los datos de las columnas.

Por ejemplo para el caso de la comparación del COQUE F3.5 se tiene un intervalo crítico de 0.078536, siendo este valor la frontera entre aceptar la hipótesis nula o rechazarla, por eso para los casos de COQUE F1.0, CAFOB F3.5, CAFOB F1.0, RBHG3 F3.5 y CAFOB 180 F3.5 los valores de la tabla del análisis muestran valores superiores al crítico por lo que no existe diferencia estadísticamente hablando para las medias en estos casos con respecto a la media del COQUE

F3.5, sin embargo para los casos de las medias de los materiales RBHG3 F1.0, RB3 F3.5 y RB3 F1.0 los valores son inferiores al crítico, por lo que las medias son diferentes a las del COQUE F3.5 y entonces existen diferencias contrastantes en su comportamiento.

Se observa que para el caso de flujo alto, el COQUE, el CAFOB, el RBHG3 y el CAFOB 180 tienen comportamientos similares y son diferentes al RB3, sin embargo al ir a bajo flujo, son similares en su comportamiento el COQUE y el CAFOB, y diferentes del RBHG3, el CAFOB 180 y el RB3, por lo que puede decirse que el CAFOB 180 experimental muestra un comportamiento similar con respecto a los carbones NORIT comerciales marcados como RB3 y RBHG3, y que el alto flujo afecta negativamente al CAFOB 180 y a los comerciales RB3 y RBHG3 en cuanto a su desempeño en adsorción.

Tabla 5.18 Prueba de Newman-Keuls (statistica-anova-corr-06.sta)

Intervalos Críticos; p = .050

Interacción: 1 x 2

Intervalo Crítico	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7	Etapa 8	Etapa 9
	0.078536	0.095210	0.104964	0.111884	0.117252	0.121638	0.125346	0.128558	0.131392

Media	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
	.7652901	.7547089	.7477394	.7758517	.7368108	.5836768	.4992104	.1642660	.7434698	.3431557
COQUE F3.5 {1}		0.788045	0.895315	0.788428	0.949053	0.000479	0.000140	0.000138	0.944076	0.000132
COQUE F1.0 {2}	0.788045		0.859441	0.851877	0.967916	0.000704	0.000142	0.000132	0.955658	0.000140
CAFOB F3.5 {3}	0.895315	0.859441		0.889333	0.958020	0.000762	0.000129	0.000140	0.913632	0.000142
CAFOB F1.0 {4}	0.788428	0.851877	0.889333		0.916517	0.000326	0.000132	0.000152	0.920851	0.000138
RBHG3 F3.5 {5}	0.949053	0.967916	0.958020	0.916517		0.000380	0.000125	0.000129	0.865639	0.000165
RBHG3 F1.0 {6}	0.000479	0.000704	0.000762	0.000326	0.000380		0.035773	0.000165	0.000566	0.000125
RB3 F3.5 {7}	0.000140	0.000142	0.000129	0.000132	0.000125	0.035773		0.000124	0.000166	0.000323
RB3 F1.0 {8}	0.000138	0.000132	0.000140	0.000152	0.000129	0.000165	0.000124		0.000142	0.000144
CAFOB180 F3.5 {9}	0.944076	0.955658	0.913632	0.920851	0.865639	0.000566	0.000166	0.000142		0.000129
CAFOB180 F1.0 {10}	0.000132	0.000140	0.000142	0.000138	0.000165	0.000125	0.000323	0.000144	0.000129	

Tabla 5.19 Prueba de Duncan (statistica-anova-corr-06.sta)Intervalos Críticos; $p = .050$

Interacción: 1 x 2

Intervalo Crítico	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7	Etapa 8	Etapa 9
	0.078536	0.082667	0.085343	0.087277	0.088763	0.089946	0.090916	0.091727	0.092414

Media	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}
	0.7652901	.7547089	.7477394	.7758517	.7368108	.5836768	.4992104	.1642660	.7434698	.3431557
COQUE F3.5 {1}		0.788045	0.676449	0.788428	0.524905	0.000096	0.000023	0.000017	0.617586	0.000019
COQUE F1.0 {2}	0.788045		0.859441	0.615132	0.682242	0.000176	0.000028	0.000019	0.789424	0.000023
CAFOB F3.5 {3}	0.676449	0.859441		0.519892	0.795110	0.000254	0.000032	0.000023	0.913632	0.000028
CAFOB F1.0 {4}	0.788428	0.615132	0.519892		0.391417	0.000054	0.000019	0.000017	0.469591	0.000017
RBHG3 F3.5 {5}	0.524905	0.682242	0.795110	0.391417		0.000380	0.000062	0.000032	0.865639	0.000055
RBHG3 F1.0 {6}	0.000096	0.000176	0.000254	0.000054	0.000380		0.035773	0.000055	0.000283	0.000062
RB3 F3.5 {7}	0.000023	0.000028	0.000032	0.000019	0.000062	0.035773		0.000062	0.000055	0.000323
RB3 F1.0 {8}	0.000017	0.000019	0.000023	0.000017	0.000032	0.000055	0.000062		0.000028	0.000144
CAFOB180 F3.5 {9}	0.617586	0.789424	0.913632	0.469591	0.865639	0.000283	0.000055	0.000028		0.000032
CAFOB180 F1.0 {10}	0.000019	0.000023	0.000028	0.000017	0.000055	0.000062	0.000323	0.000144	0.000032	

6.0 CONCLUSIONES

La mayor parte de la información recopilada de la literatura ha sido generada a nivel laboratorio, debido a la dificultad del modelado matemático del fenómeno y a la peculiaridad del comportamiento de cada sustrato carbonoso.

En los últimos 30 años la producción de trabajos en lo referente a la producción de carbones activados a partir del coque de petróleo y residuo de vacío para la adsorción de SO_2 ha comenzado a tomar una modesta importancia en comparación con los estudios reportados acerca de la generación de carbones activados a partir de materiales bioorgánicos y de carbones minerales. Se localizó muy poca información en literatura abierta (de acceso público) acerca de la desulfuración de gases de combustión utilizando carbón activado de fondos de barril a las condiciones recomendadas en la literatura abierta o a más altas temperaturas, así como la información técnica en literatura abierta de las tecnologías existentes en el mercado a escala de planta piloto o a nivel industrial. La información acerca de la producción de carbones activados mediante aglutinantes y condiciones de proceso está muy limitada.

La obtención del CAFOB requirió la fabricación de equipos especiales que no se encuentran en el mercado, debido a las altas temperaturas que se deben manejar en el proceso de coquización y activación y a los requerimientos de resistencia mecánica necesarios. Los materiales utilizados para estos equipos son especiales y costosos (aceros inoxidable).

Se logró mantener la integridad de los extrudidos de materia prima durante el proceso de tostado a temperaturas superiores a los 373 K, sin embargo al trasladar el proceso al reactor, se fundieron los extrudidos durante el proceso de tostado y coquización, debido, probablemente a la curva de calentamiento del horno que cuenta con un control automático de temperatura (set point) de 373 K, lo cual impidió un calentamiento más lento.

El material coquizado, conforme mayor era el periodo de activación con vapor de agua a 1123 K, presentó un desarrollo mayor en el área superficial, siendo el tiempo mínimo superior a los 180 minutos para lograr activaciones ya interesantes para una eficiencia de remoción de SO_x de más del 70% .

Los métodos estandarizados empleados en este trabajo no muestran cuantitativamente la resolución necesaria para las concentraciones iniciales a la salida del reactor, ya que dependen de la sensibilidad ocular del operador y pueden implicar la generación de errores de apreciación en cambios de color de los reactivos durante la titulación, sin embargo son una buena opción cuando se carecen de los recursos necesarios para contar con métodos más precisos, como puede ser un cromatógrafo de gases.

El CAFOB experimental de mayor área, CAFOB 180M, mostró , un comportamiento que puede ubicarse entre los dos carbones activados comerciales NORIT RB3 y RBHG3, mostrando un potencial de remoción cercano al del NORIT RB3 bajo condiciones de bajo flujo, sin embargo aún queda mucho por investigar para lograr los parámetros más adecuados para la fabricación del CAFOB en lo que respecta a los tiempos de proceso de activación con vapor de agua, para lograr un área BET que de manera conjunta con las características químicas de su superficie, logren

igualar o acercarse aún más a las eficiencias de remoción del NORIT RB3, pero a costos de producción bajos (41 USD/ton), debido a que se cuenta con una abundante cantidad de materia prima, coque y residuo de vacío, de bajo costo.

Lo anterior se soporta en las características básicas del material experimental, que es un factor que promueve la adsorción de especies ácidas como es el SO_x y en los resultados del análisis estadístico (5 niveles en el material + 2 niveles en el flujo) que sitúa al CAFOB 180M entre el NORIT RB3 y el RBHG3 en especial a bajo flujo, por lo que se infiere el que este material tiene un potencial interesante para la tarea de desulfuración de gases de combustión.

El potencial de aplicación del Carbón Activado de Fondos de Barril (CAFOB) de origen de crudos mexicanos en la desulfuración de gases de combustión da la posibilidad de sustentar la propuesta de la estructura del Ciclo de Vida de éste, con un aprovechamiento mayor de los recursos petroleros.

De aprovecharse estos recursos en las instalaciones de PEMEX, como cartuchos removibles en los ductos de gases de combustión, se podrían abatir las emisiones de azufre en forma de SO_x, con doble ganancia al aprovechar un recurso que actualmente se considera un combustible barato muy contaminante y recuperar de éste el azufre contenido, ya que existe la infraestructura para recuperar el SO_x ya sea como azufre elemental mediante las plantas Claus o como ácido sulfúrico si se da el proceso de regeneración mediante el lavado con agua.

Mediante la generación y utilización del CAFOB potencialmente se pueden lograr varios objetivos a la vez:

- Aprovechar los fondos de barril, recursos no renovables de baja calidad, en la elaboración de carbones activados generando nuevas líneas de productos.
- Convertir los gases de combustión contaminantes en fuentes de materias primas, al retener en el CAFOB compuestos de azufre y cenizas, fuente potencial de compuestos metálicos valiosos. Posteriormente, durante el proceso de reactivación del CAFOB, los compuestos de azufre se extraen y pueden convertirse en azufre elemental, dióxido de azufre o ácido sulfúrico, productos finales con valor comercial o materias primas para otros procesos.
- Al ser un tratamiento seco evita la contaminación del agua y reduce los requerimientos de manejo de residuos sólidos, ya que el CAFOB al dejar de ser útil para el proceso de desulfuración, puede ser utilizado como combustible, cerrando así el aprovechamiento integral de un recurso natural no renovable, con impacto económico y ambiental positivo y eliminando cuellos de botella actuales (coque del petróleo y combustibles pesados azufrados) o como materia prima en la generación de clinker.
- Lo anteriormente expuesto apoya la posibilidad de desarrollar al CAFOB como una tecnología suficientemente sencilla y segura, que puede hacer más viable el armonizar la preservación de recursos bióticos al eliminar emisiones agresivas a la atmósfera, el aprovechamiento integral de los recursos naturales y el crecimiento industrial nacional.

La posibilidad de efectuar la eliminación de compuestos contaminantes de los gases de combustión mediante el uso de CAFOB activado en cartuchos empacados puede reducir los costos del tratamiento de gases para el pequeño usuario, y posiblemente del gran usuario (PEMEX, CFE) si se concatena con las ventajas del procesamiento y reactivación del carbón a gran escala, pudiéndose llevar a cabo estos procesos en una planta propiedad del usuario o de un tercero.

7.0 GLOSARIO DE TÉRMINOS

Absorción: Proceso en el que moléculas de un fluido son incorporadas al cuerpo de un sólido o líquido y distribuidas a través de ese cuerpo.

Activación: Cualquier proceso mediante el cual una sustancia es tratada para desarrollar sus propiedades de adsorción.

Actividad: Término genérico que describe la capacidad de adsorber en general; también el término actividad se refiere a la capacidad de adsorción de un adsorbente medida mediante una prueba estándar.

Adsorbato: Cualquier sustancia que puede ser adsorbida.

Adsorbente: Cualquier sólido que tenga la habilidad para concentrar sobre su superficie cantidades significativas de otras sustancias.

Adsorción física (adsorción van der Waals): La unión de un adsorbato a la superficie de un sólido por fuerzas cuyo nivel de energía se aproxima a la de condensación.

Adsorción hidrolítica: Adsorción de ácidos o bases débilmente ionizadas formadas por la hidrólisis de algún tipo de sales en solución acuosa.

Adsorción: Proceso en el que moléculas de un fluido son concentradas sobre una superficie mediante fuerzas químicas, físicas o fisicoquímicas.

Adsorción irreversible: Adsorción en la que la isoterma de desorción se encuentra desplazada hacia más altas capacidades de adsorción al equilibrio con respecto a la isoterma de adsorción.

Adsorción preferencial: Adsorción en la que cierto componente o componentes son adsorbidos de forma más preferencial que otros.

Adsorción reversible: Adsorción en la que la isoterma de adsorción se aproxima a la de desorción.

Área de adsorción (B.E.T): Área de superficie total del sólido calculada por la ecuación de B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorción o desorción de nitrógeno en condiciones específicas.

Calor integral de adsorción: Suma de los calores diferenciales de adsorción de cero hasta un nivel determinado de adsorción.

Calor de adsorción: Calor involucrado durante la adsorción.

Calor diferencial de adsorción: El calor involucrado durante la adsorción de una cantidad incremental de adsorbato a un cierto nivel de adsorción.

Canalización: Es el paso preferencial del flujo de un fluido por la trayectoria de menor resistencia y que puede suceder en lechos fijos o columnas empacadas con partículas, como consecuencia de un empacado no uniforme, tamaños de empaque irregulares y formas de partículas no homogéneas, bolsas de gas, defectos en las paredes de los recipientes contenedores y otras causas.

Capa monomolecular: Capa adsorbida de una molécula de espesor.

Capa multimolecular: Película adsorbida de más de una molécula de espesor.

Capacidad adsorptiva al equilibrio: Cantidad de un compuesto adsorbido dado por unidad de adsorbente de un fluido o mezcla de fluidos en el equilibrio de temperatura, concentración o presión.

Capacidad de adsorción dinámica: Cantidad de un componente dado adsorbido por unidad de adsorbente de un fluido o mezcla de fluidos que se mueven a través de una cama fija en el punto de quiebre de ese componente.

Carbón activado extrudido (pelletizado): Forma cilíndrica de carbón activado granular.

Carbón activado pulverizado: Carbón activado particulado con tamaño predominantemente de menos de 80 mallas.

Carbón activado: Familia de sustancias carbonáceas manufacturadas mediante procesos que desarrollan las propiedades de adsorción.

Carbón activado granular: Carbón activado con tamaño de partícula predominantemente mayor a 80 mesh.

Cenizas: Residuo que queda después de la combustión de una sustancia a condiciones específicas.

Coefficiente de uniformidad: Mide el grado de dispersión de la distribución del tamaño de partículas. Es la razón del diámetro de la partícula correspondiente al 60% de los finos de la curva de distribución acumulada de los tamaños de partícula con respecto al 10% de los finos de la misma curva de distribución.

Coadsorción: Es la adsorción de dos o más componentes de un adsorbente, afectando cada uno la capacidad del otro de ser adsorbido.

Contenido de humedad: El agua contenida en la sustancia medida a condiciones específicas.

Diámetro medio de partícula: Es el tamaño de partícula promedio en milímetros de un adsorbente granular calculado como el porcentaje de la fracción retenida en una fracción de

tamaño multiplicado el tamaño medio de orificio de la malla, sumando estos valores y dividiéndolos entre cien.

Diámetro de poro: El diámetro de poro en un modelo en el que los poros en un sorbente se supone de forma cilíndrica y que es calculado de datos obtenidos por un procedimiento específico.

Distribución de volumen de poros: La distribución del volumen de poros de diferentes tamaños y diámetros.

Dureza: Término genérico que se refiere a la resistencia de las partículas a romperse y se mide con pruebas estandarizadas.

Dosis: Cantidad de sustancia aplicada por unidad de peso o volumen de fluido tratado.

Desarrollo sustentable: Satisfacción de necesidades actuales sin comprometer la habilidad de futuras generaciones para satisfacer las suyas propias.

Desgasificación: Remoción de gases.

Densidad absoluta o real: Masa bajo condiciones específicas de una unidad de volumen de sólido de sorbente excluyendo el volumen de poros y huecos interpartículas.

Densidad aparente (densidad, bulto): Masa bajo condiciones específicas de una unidad de volumen de sólido de sorbente incluyendo el volumen de poros, pero excluyendo los huecos interpartículas.

Desorción: La separación de un adsorbato como tal de un adsorbente.

Distribución de áreas de superficie: La distribución de áreas de superficie de acuerdo a ciertos parámetros tales como poros de tamaños diferentes o diámetros.

Eficiencia relativa: La razón de la capacidad de adsorción de un adsorbente con base en la comparación de su desempeño con el de un adsorbente de referencia en una prueba definida.

Lecho fluidizado: Cama de partículas (gránulos) a través del cual un fluido fluye hacia arriba a una velocidad suficiente para suspender las partículas lo suficiente y al azar en la fase fluida.

Lecho fijo: Cama de partículas (gránulos) a través del cual un fluido fluye sin causar movimientos sustanciales en el lecho.

Macroporos: Poros con diámetros mayores a 50 nanómetros. (500 angstroms).

Mesoporos: Poros con diámetros de entre 2 a 50 nanómetros. (20 - 500 angstroms).

Microporos: Poros que no excedan un tamaño de 2 nanómetros (20 angstroms).

Óxidos de superficie: Compuestos y complejos oxigenados formados en la superficie del adsorbente.

Paracoro: Parámetro independiente de la temperatura, sugerido por Sugden (Reid et al, 1988), y que se calcula a partir de la estructura de la molécula. Entre las propiedades calculables con el paracoro se encuentra la tensión superficial.

Poros: La red compleja de canales en el interior de una partícula de sorbentes.

Profundidad crítica de cama: Es la profundidad mínima de una cama adsorbente requerida para contener la zona de transferencia de masa.

Punto final: La ocurrencia en el efluente de la concentración máxima disponible del adsorbato de interés, es la saturación del adsorbente del adsorbato.

Punto de quiebre: La aparición, de una concentración determinada de adsorbato en el efluente.

Quimisorción: Es la unión de un adsorbato a la superficie de un sólido debido a fuerzas cuyos niveles de energía son similares a las de un enlace químico.

Resistencia al aplastamiento: Propiedad de la partícula a resistir ruptura física al aplicársele de manera lenta una fuerza continua e incremental.

Resistencia al impacto: Propiedad de la partícula para resistir la ruptura física al ser sometida a una rápida fuerza incremental.

Resistencia a la abrasión: Propiedad de la partícula a resistir el deterioro mecánico por fricción.

Reactivación: Proceso de oxidación para restituir las propiedades de adsorción de un sorbente saturado.

Regeneración: Proceso de destilación o lavado para restituir las propiedades de adsorción a un sorbente agotado.

Retentividad: Habilidad de un adsorbente para resistir la desorción de un adsorbato.

Sorción: Proceso en el que las moléculas de un fluido se absorben y adsorben.

Tamaño efectivo: El tamaño de partícula en milímetros que corresponde al 10% de finos en la curva de distribución de tamaños de partículas.

Temperatura de ignición: La temperatura más baja a la cual ocurre la combustión espontánea bajo condiciones específicas.

Volumen de poro: Volumen de poros por unidad de masa de sorbente.

Vida de servicio (tiempo de servicio): Tiempo transcurrido hasta que el punto de saturación o final se logra en un proceso de adsorción.

Zona de transferencia de masa (zona de adsorción, onda de adsorción): región en la que la concentración del adsorbato de interés en el fluido decrece de la concentración de influente al nivel más bajo de detección.

8.0 BIBLIOGRAFIA

“Assays for important Mexican crudes updated “, Oil & Gas Journal, Marzo 4, 1991, pp:45–49.

ASTM Section 15.01, Designation D 4607-94. (Reapproved 1999) Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.

ASTM Section 15.01, Designation D 3838 – 80 (Reapproved 1999) Standard Test Method for pH of Activated Carbon.

ASTM Section 15.01, Designation: D 2867 – 99 (Reapproved 1999) Standard Test Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon.

Ball, Frank J.; Torrence, Samuel L.; Repik, Albert.”Dry fluidized activated carbon process for stack SO₂ recovery as sulfur”. Journal of the Air Pollution Control Association, 22(1):20-26 (1972).

Box, et al.“ The Design and Analysis of Industrial Experiments” Edited by Owen L.. Davies. Ed. Imperial Chemical Industries Limited & Oliver and Boyd UK.1963.

British Standards Institution."BS 1756:Part 4:1977. Methods for Sampling and analysis of flue gases. Miscellaneous analysis".

British Standards Institution."BS 1756:Part 5:1971. Method for total oxides of sulphur determination".

British Standards Institution."BS 1756:Part 1:1971. Gas Sampling Apparatus".

Carrasco-Marín, F; Utrera-Hidalgo,E ; Rivera-Utrilla,J ; Moreno-Castilla,C."Adsorption of SO₂ in flowing air on activated carbons from olive stones". Fuel,71(5):575-578 (1992).

Capelle, A.; de Vooy, F.” Activated Carbon ... a fascinating material. Norit N.V. Amersfoort. The Netherlands. 1983.

Cheremisnoff." Carbon Adsorption Handbook" 1978.

DeBarr, Joseph A; Lizzio, Anthony A.;"Adsorption of SO₂ on Bituminous Coal Char and Activated Carbon Fiber" Energy & Fuels, 11 :267-271, (1997).

De Vooy, F.”The pore size distribution of activated carbon” ” Activated Carbon ... a fascinating material. Norit N.V. Amersfoort. The Netherlands. 1983.

Departamento del Distrito Federal. "Programa integral contra la contaminación atmosférica de la zona metropolitana de la Ciudad de México". Octubre de 1990. Ciudad de México. Pp: 24-25.

DiPanfilo, Robert; Egiebor, Nosa" Activated carbon production from synthetic crude coke". Fuel Processing Technology, 46(6): 157-169.(1996).

Dubinin, M.M." Structure and properties of active carbons" Chemistry and Physics of Carbon. Edited by Philip Walker.. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. 1966.

Dubinin, M.M., Usp.Khim, 21, 513 (1952).

Dubinin, M.M., Usp.Khim, 24, 3 (1955).

Dubinin, M.M., Zaverina, E.D. Radushkevich, L.V., Zh. Fiz. Khim , 21, 1351 (1947).

Dubinin, M.M., Zaverina, E.D. Timofeev, D.P., Zh. Fiz. Khim , 23, 1129 (1949).

Dubinin, M.M., Zaverina, E.D. Timofeev, D.P., Zh. Fiz. Khim , 24, 1410 (1950).

Felten,J.R.; Mc Carthy,K.M.; Barrett,E.J. " Residual fuels in a clean-fuels environment". Hydrocarbon Processing, 72(6): 82-B - 82-J.(1993).

Furkert,H."The dry Chemiebau (Reinluft) Process". The Control of gaseous Sulphur Compounds Emissions Intenational Conference. 10-12 April. Univ. of Salford, North Western Branch of the Institute of Chemical Engineering. United Kingdom (1973).

Gregg, S.J. " Adsorption of gases by solids" Ed. Methuen and Company Ltd. London. 1934.

Gregg, S.J.; Sing, K.S.W."Adsorption, Surface Area and Porosity" Ed. Academic Press.USA. 1982.

Hassler, John W."Purification with Activated Carbon. Industrial, Commercial, Environmental" Ed. Chemical Publishing Co. New York. 1974.

Hicks, R. Charles. " Fundamental Concepts in the Design of Experiments". Ed. Holt, Rinehart and Winston.1973. USA.

Horne, R. A. "The Chemistry of our Environment" Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York.1978.

Inomata, Makoto; Sato Kyohei, Yamada, Yu ; Sasaki, Hajime." Engineering firm has designed refinery of the future". Oil & Gas Journal. April 28, 1997.

Instituto Mexicano del Petróleo. Ficha técnica RE-03-DEST/V VACUUM DISTILLATION.

Instituto Mexicano del Petróleo. Ficha técnica RE-02-DEST/ATM ATMOSPHERIC.

Jakob, R. " Coque quality and how to make it." Hydrocarbon Processing. Vol 52, No. 5:pp132-136, 1971.

Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J."Active Carbon". Ed. Ellis Horwood.Polonia.(1991).

Jing-Song, Gong; Wei-Biao, Fu; Bei-Jing, Zhong."A study on the pyrolysis of asphalt" *Fuel*, 82 (2003):49-52, (2003).

Juengten, H."New applications for carbonaceous adsorbents." *Carbon*, 15 (5):273-283, (1977).

Kipling, J.J." The properties and nature of adsorbent carbons" *Chem Soc, Quarterly Reviews*. London. No. 10, 1956:1 26.

Knoblauch, Karl; Ekkehard, Richter; Juengten, Harald" Application of active coke in processes of SO₂- and NO_x- removal from flue gases. ". *Fuel*. Vol. 60, September.Pp: 832-838, (1981).

Knoblauch,K; Juengten, H.; Peters,W. "The Bergbau-Forschung process for the desulfuration of flue gases". *Proceedings of the 4th International Clean Air Congress*. Pp:722-726, (1977).

Komatsubara,Y; et al."Catalytic activity of PAN-base active carbon fibre activated with H₂SO₄ for reduction of nitric oxide with ammonia." *Fuel*, 63 (12): 1738-1742, (1984)

Kostka, N; Achenbach, E." Zur Kinetik der adsorptiven Rauchgasentschwefelung mittel Aktivkoks" *Berichte del Kernforschungsanlage Juelich-Nr. 2293. Institut fuer Reaktorbauelemente Juel-2293*. 1989.

Krasuk, Julio. "Tendencias actuales en el procesamiento de crudos pesados" XXXVI Reunión de Expertos de ARPEL, Río de Janeiro, Abril 1980.

Krill, Helmut."The Sulfreen Process" *Lurgi Apparate-Technik Gmbh. The Control of Gaseous Sulphur Compounds Emission International Conference*. 10-12 April, 1973. Institute of Chemical Engineers and the University of Salford. U.K.

Kusakabe,K; et al."Rate of reduction of nitric oxide with ammonia on coke catalysts activated with sulphuric acid." *Fuel*, 67 (67):714-718, (1988).

Lizzio, Anthony A.; DeBarr, Joseph A."Mechanism of SO₂ Removal by Carbon" *Energy & Fuels*, 11 :284-291, (1997).

Marion , Charles; Muenger, James & Seufert, Frederick." Partial oxidation of petroleum feedstocks by Texaco process", *Les Techniques de l'Ingenieur*. August, 1, 1985.

Mochida, Isao;. Miyamoto, Shuji; Kuroda, Keiichi; Kawano, Shizuo; Sakanishi, Kinya ; Korai, Yozo" Adsorption and Adsorbed Species of SO₂ during its Oxidative Removal over Pitch-Based Activated Carbon Fibers", *Energy & Fuels*. 13: 369-373 (1999).

Mochida, Isao;. Miyamoto, Shuji; Kuroda, Keiichi; Kawano, Shizuo; Sakanishi, Kinya ; Korai, Yozo" Oxidative Fixation of SO₂ into Aqueous H₂SO₄ over a Pitch-Based Active Carbon Fiber above Room Temperature.", *Energy & Fuels*. 13: 374-378 (1999).

Morgan, I.; Fink, C.E." Ind. Chem. Eng. 2,219(1946).

Montgomery, Douglas, C.. " Design and analysis of experiments". Ed. John Wiley & Sons, Inc.1976. USA.

Motoyuki, Suzuki."Adsorption Engineering" Chemical Engineering Monographs 25. Ed. Kodansha Elsevier. 1990.

Nieves, Antonio; Domínguez, Federico."Métodos Numéricos Aplicados a la Ingeniería". Ed. CECSA. México.(1999).

Nikolaev, K.M., Dubinin, M.M., Izv. Akad. Nauk SSSR, O.Kh.N.,1165 (1958)

Nelson, W. "Petroleum refining Engineering" Mc Graw Hill, USA.1964.

Noll, Kenneth E. ; Gounaris, Vassilios ; Hou Wain-Sun."Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control". Ed. Lewis Publishers, Inc.U.S.A.(1992).

NORIT RBAA3, RB2 DATA SHEET GRANULAR ACTIVATED CARBON".Hoja de datos 64-11-88 y 82/07-89. NORIT.Netherlands. (1992).

NORIT. "Folleto técnico NA58-2, 9/98.Norit Americas Inc. USA.

Panagiotidis,T; Richter, E. y Juengten,H." Structural changes of an anthracite char during the reaction with sulphur dioxide". Carbon, 26(1): 89-85, (1988).

Petróleo Internacional."Actualizan Datos de Crudos Mexicanos"Petróleo Internacional. Vol 49, Núm 3, Mayo-Junio, 1991.

PEMEX, Características de crudos Informe G-8854, abril 1980.

PEMEX. "Productos elaborados por Petróleos Mexicanos. Manual de propiedades".

Pope, Stephen; Appleton, Mike; Wheal, Elizabeth-Anne." The Green Book. The Essential A-Z Guide to the Environment" Ed. Hodder and Stoughton Great Britain. 1991.

Pulido Pérez, Ricardo " Carbón activado: una opción para el control de emisiones de especies contaminantes en gases de combustión." Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. XXVII (1): 30-38, (1995).

Pulido Pérez, Ricardo "Reporte del proyecto:COMBUSTION DE FRACCIONES PESADAS DEL PETROLEO", Sheffield University, Sheffield, Inglaterra. Agosto 1991 - noviembre 1992.

Pudiyanto, Theresis I Nurlatifah, S;. " Development technique in the Activation Process of Petroleum Coke" American Chemical Society 211 th National Meeting (New Orleans, LA3/24-28/96). American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints: 280-283 (1996).

Pokonova, Yu.V, "Utilization of petroleum residues for production of carbon adsorbents." Fuel Science and Technology International, 10 (1): 95-107 (1992).

Pokonova, JuliaV, "Carbon adsorbents prepared with the use of petroleum residues" Fuel Science and Technology International, 11 (9): 1149-1159 (1993).

Pokonova, Yu.V; Grabovsky, A.I. "Using thermal-cracking residue for adsorbent production " Fuel Science and Technology International, 14 (7): 909-923 (1996).

Ratcliffe, Ch; Pap, G. "Chemical reduction of sulphur dioxide to free sulphur with lignite and coal. I. Steady-state reaction chemistry and interaction of volatile compounds." Fuel, 59 (4): 237-243 (1980).

Reid, Robert; Prausnitz, John; Poling, Bruce. "The Properties of Gases & Liquids". Ed. Mc Graw Hill. 4d Ed. 1988. USA.

Richter, E. "Aktivkokse als Adsorbentien Katalizatoren in der Rauchgasreinigung." Chemie Technik, 19.(4): (1990).

Richter, E.; Knoblauch, K, & Juengten, H. " Methods using activated coke for removal of SO₂ and NO_x from the flue gases of firing system." Coal Science and Technology. Vol. 9: 563-574, 1985.

Richter, E.; Knoblauch, K.; Juengten, H. " Mechanisms and kinetics of SO₂ adsorption and NO_x reduction on active coke". Gas Separation & Purification. Vol. 1. September, 1987: 35-43.

Rodriguez, Otto. "Análisis de tecnologías de conversión de fondos de barril" LIII Reunión de Expertos ARPEL. Caracas, Venezuela. Octubre 8 - 11, 1984.

Salvador, S.; Commandré, J.-M.; Stanmore, B.R. " Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of thermogravimetric conditions and some coke properties", Fuel. Vol 82, No.6, 715-720, (2003).

González-Vera, Pablo ; Santos León, J.C. ; *Algunas notas relativas al cálculo aproximado de integrales definidas*. XXV aniversario de los estudios de Matemáticas en la Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, (1996) 329—338.

Shiroto, Yomishi et al. " Asphaltene cracking in catalytic hydrotreating of heavy oils. 3. Characterization of products from catalytic hydroprocessing of Khafji vacuum residue", Ind. Eng. Chem. Des. Dev. Vol 22, No.2, 248-257, (1983).

Siedlewski, J."The removal of SO₂ from gas with the use of various activated carbons. Internatuonal Chemical Engineering. Vol.4, núm 4, Pp: 575-580 (1964).

Slejko, L. Frank, editor." Adsorption Technology. A step by step approach to process evaluation and application." Chemical Industries/19. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. 1993.

Steiner, P; Juengten, H & Knoblauch, K. " Removal and reduction of Sulfur Dioxide from polluted gas streams" Advances in Chemistry Series, 1975, Vol 139:180-191.

Suzuki, Motoyuki. "Adsorption Engineering" Chemical Engineering Monography 25. Ed. Kodansha Elsevier, 1990.

Santos León, J.C.Universidad de La Laguna. "Práctica No. 5 (2003-2004): Integración Numérica. Cálculo y análisis Numérico. Ingeniería Técnica en Obras Públicas-Hidrología" Universidad La Laguna. Tenerife, España. 2004: <http://webpages ull.es/users/jcsantos/practica5.pdf> .

Willars Andrade, J. "Reconfiguración de refinerías" Sesión Plenaria II, Pavimentando la Ruta al siglo XXI. XXXVIII Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. Oaxaca, Oaxaca. 7-9 de octubre, 1998.

Zar , Jerrold. H. " Biostatistical Analysis". Ed. Prentice Hall, Inc.1974. USA.