

**ESTUDIO TÉCNICO PARA MEJORAR EL DESEMPEÑO OPERACIONAL DEL
SISTEMA DE TRATAMIENTO CON BAUXITA EN LA PLANTA DE
ALQUILACIÓN DE LA GRB**

HERMES LEONARDO ARCINIEGAS SOLANO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**ESTUDIO TÉCNICO PARA MEJORAR EL DESEMPEÑO OPERACIONAL DEL
SISTEMA DE TRATAMIENTO CON BAUXITA EN LA PLANTA DE
ALQUILACIÓN DE LA GRB**

HERMES LEONARDO ARCINIEGAS SOLANO

Trabajo de Grado para optar el título de Magister en Ingeniería Química

Director:

ZAMIR SÁNCHEZ CASTRO

Magíster en Ingeniería Química

Codirector:

GILLES HENRI GAUTHIER

Doctor en Fisicoquímica de Sólidos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

Dedicatoria

A Dios,

*Por darme la sabiduria para poder sacar este trabajo ademante y apropiandome
de su promesa en su palabra, Santiago 1:5.*

A mi esposa,

Por su paciencia y motivarme a trabajar con esmero dando lo mejor de mi

A mis hijos,

*Silvana, Santiago, y Luciana para que se motiven y se esfuerzen en conseguir
sus sueños sin importar lo difíciles que pudieren ser*

A mis padres,

*Por sus oraciones y principios enseñados que me ayudan a ser cada día mejor
persona*

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	16
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GENERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	21
3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	21
3.2 SECCIONES DE LA UNIDAD DE ALQUILACIÓN.....	21
3.2.1 Sección de reacción.....	22
3.2.2 Sección de refrigeración.	23
3.2.3 Sección de tratamiento del efluente.....	24
3.2.4 Sección de fraccionamiento	24
3.2.5 Sección de separación (blowdown)	24
3.2.6 Sección de tratamiento del efluente de la planta de alquiler de la GRB ..	26
3.3 TRATAMIENTO CON BAUXITA PROPUESTO POR EL DISEÑADOR STRATCO (USA).....	27
3.3.1 Etapas de la regeneración de los adsorbedores de Bauxita (según STRATCO).....	29
3.4 PROCESO DE ADSORCIÓN CON BAUXITA	35
3.4.1. Propiedades de los adsorbentes.....	35
4. METODOLOGÍA	37
4.1 EVALUACIÓN DEL LAVADO DE BAUXITA EN LA TORRE ADSORBEDORA	37
4.2 PRETRATAMIENTO DE LA BAUXITA CON SOLUCIONES BÁSICAS.	39

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	42
5.1 RESULTADOS DEL LAVADO DE BAUXITA EN LA TORRE ADSORBEDORA	42
5.2 ANÁLISIS DE LA BAUXITA ORIGEN DEL PROBLEMA	50
5.3 IMPLEMENTACIÓN DE LOS 20 DÍAS DE OPERACIÓN	51
5.4 RESULTADOS DEL PRETRATAMIENTO DE LA BAUXITA CON SOLUCIONES BÁSICAS.....	56
5.5 ANÁLISIS FISICOQUÍMICO DE LA BAUXITA.....	59
6. CONCLUSIONES	64
8. RECOMENDACIONES.....	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	69
ANEXOS	72

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de la planta de Alquilación	17
Figura 2. Evidencia de roca de bauxita	18
Figura 3. Diagrama de bloques del proceso de alquilación con ácido sulfúrico	22
Figura 4. Diagrama de zona de reacción de alquilación	23
Figura 5. Diagrama de zona de refrigeración de alquilación	24
Figura 6. Separación del ácido gastado (Blowdown)	25
Figura 7. Diagrama de Sección de separación blowdown	25
Figura 8. Sulfato de alquilo y sulfato de di-alquilo	26
Figura 9. Diagrama de tratamiento al efluente neto de alquilación con ácido sulfúrico	27
Figura 10. Reacciones de adsorción sobre la bauxita y regeneración de la alúmina	29
Figura 11. Regeneración con agua de lavado	31
Figura 12. Regeneración vaporización con vapor de agua a 400psi	32
Figura 13. Regeneración secado con gas caliente	33
Figura 14. Esquema de Principio de la Metodología	37
Figura 15. Montaje de lavado de la Bauxita	40
Figura 16. Toma de muestra de pH del agua de lavado	41
Figura 17. Tiempo de lavado para una corrida de 8 días de operación.	42
Figura 18. Tiempo de lavado para una corrida de 15 días de operación.	43
Figura 19. Tiempo de lavado para una corrida de 20 días de operación	43
Figura 20. Tiempo de lavado para una corrida de 30 días de operación	44
Figura 21. Tiempo de lavado contra el tiempo de operación	45

Figura 22. Comportamiento del tiempo de lavado y el uso de agua desmineralizada en función del tiempo de operación.	47
Figura 23 Distribución de los costos de recuperación del lecho de Bauxita	48
Figura 24. Diagrama de flujo de lavado con agua desmineralizada.....	51
Figura 25. Flujo de agua desmineralizada	52
Figura 26. Dato de pH en la salida de agua de lavado	53
Figura 27. Tendencia de la temperatura del tope en los dos escenarios de lavado	53
Figura 28 Tendencia de la temperatura del fondo en los dos escenarios de lavado	54
Figura 29. Flujo de vapor de 400 psi (2758 Pa)	55
Figura 30. Inmersión de la roca de bauxita en las soluciones básicas	56
Figura 31. Tiempo de lavado para las soluciones básicas.....	57
Figura 32. Bauxita nueva	59
Figura 33. Bauxita usada	60
Figura 34. Espectro de Fluorescencia de Rayos-X muestra de bauxita fresca.....	61
Figura 35. Espectro de Fluorescencia de Rayos-X muestra de bauxita usada.....	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de la bauxita	30
Tabla 2. Caracterización de agua de calderas.....	38
Tabla 3. Comparativo de volumen de agua utilizado para el lavado en cada corrida.....	46
Tabla 4. Costos de recuperación.....	48
Tabla 5. Comparativo de costos para el proceso de lavado	49
Tabla 6. Composición de las muestras de Bauxita fresca y usada.....	60
Tabla 7. Comparativo de la composición de la bauxita obtenida por FRX.....	62

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BUBASE01.	72
ANEXO B. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUBASE02.	73
ANEXO C. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUSO05.	74
ANEXO D. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUSO010.	75
ANEXO E. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUACI05.	76
ANEXO F. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUACI10.	77
ANEXO G. Análisis de la muestra BAUBASE01.	78
ANEXO H. Análisis de la muestra BAUBASE02.	79
ANEXO I. Análisis de la muestra BAUSO05.	80
ANEXO J. Análisis de la muestra BAUSO10.	81
ANEXO K. Análisis muestra BAUACI05.	82
ANEXO L Análisis muestra BAUACI10.	83
ANEXO M. Foto microscópica de muestra de bauxita nueva.	84
ANEXO N. Foto microscópica de muestra de bauxita nueva Tendencia de la distribución de los compuestos de bauxita nueva.	85
ANEXO O. Tendencia de la distribución de los compuestos bauxita usada.	86

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO TÉCNICO PARA MEJORAR EL DESEMPEÑO OPERACIONAL DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO CON BAUXITA EN LA PLANTA DE ALQUILACIÓN DE LA GRB*

AUTOR: HERMES LEONARDO ARCINIEGAS SOLANO**

PALABRAS CLAVE: Bauxita, Lavado *insitu*, efluente neto formación rocosa poco porosa.

DESCRIPCIÓN: En la unidad de alquiler, UOP II de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja - Ecopetrol S.A. se presentaron problemas de obstrucción de los tratadores de bauxita generándose una formación rocosa poco porosa impidiendo el fluido de efluente neto hacia la sección de fraccionamiento, conllevando la baja carga de la planta, e incrementado su costo de mantenimiento ya que se debe contratar personal externo para que retire la bauxita del equipo y se le dé disposición final.

En este documento se presenta un estudio técnico de las condiciones de operación y regeneración más favorables para evitar la formación rocosa, donde se hace énfasis en el proceso de regeneración con una frecuencia calculada que resulta efectiva para la correcta operación del equipo mejorando la propuesta por el fabricante STACCO, optimizando así los costos de lavado siendo amigables con el medio por bajo consumo de agua de lavado. También se realizó prueba de lavado con solución acuosa sódica donde se evidencia que mejora la destrucción de la roca y se optimiza el proceso de lavado del lecho de bauxita

Las aglomeraciones de roca en la torre adsorbadora se deben al cambio en la morfología de la bauxita, la cual se puede evidenciar en el análisis SEM. Este cambio en la morfología se debe probablemente al cambio en la composición de la roca, ya que se reduce la concentración de alúmina y sílice, principales componentes de la bauxita, y aumenta la concentración de óxidos de azufre, como lo sugiere el análisis FRX

Soportando este estudio también se encuentran análisis de las diferentes formaciones rocosas y su estructura interna determinado su composición y ganancia de material que puede con llevar a su forma de roca poco porosa.

* Tesis de Maestría

** Facultad de Ingenierías Físico - Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Zamir Sánchez Castro, Magíster en Ingeniería Química. Codirector: Gilles Henri Gauthier, Doctor en Físicoquímica de Sólidos

ABSTRACT

TITLE: TECHNICAL STUDY TO IMPROVE THE OPERATIONAL PERFORMANCE OF THE BAUXITA TREATMENT SYSTEM ON THE ALKYLATION PLANT OF THE GRB

AUTHOR: HERMES LEONARDO ARCINIEGAS SOLANO **

KEYWORDS: Bauxite, wash insitu, net effluent little porous rock formation.

CONTENTS: In the alkylation unit, UOP II of the Refinery Management of Barrancabermeja - Ecopetrol S.A. there were obstruction problems of the bauxite traders generating a low porous rock formation preventing the net effluent fluid to the fractionation section, leading to the low load of the plant, and increasing its maintenance cost since external personnel must be hired to remove the bauxite from the equipment and be given final disposal. This document presents a technical study of the most favorable operation and regeneration conditions to avoid rock formation, where emphasis is placed on the regeneration process with a calculated frequency that is effective for the correct operation of the equipment, improving the one proposed by the STACCO manufacturer, thus optimizing the cost of washing being friendly to the environment by low consumption of washing water. Washing. Test with sodium aqueous solution was also carried out where it is evidenced that it improves the destruction of the rock and optimizes the washing process of the bauxite bed

The agglomerations of rock in the adsorber tower are due to the change in the morphology of the bauxite, which can be evidenced in the SEM analysis. This change in morphology is probably due to the change in the composition of the rock, since it reduces the concentration of alumina and silica, the main components of bauxite, and increases the concentration of sulfur oxides, as suggested by the FRX analysis.

Supporting this study are also found analyzes of the different rock formations and their internal structure determined their composition and material gain that can lead to their low porous rock shape.

** * Master Thesis.

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Zamir Sánchez Castro, Master in Chemical Engineering. Co-director: Gilles Henri Gauthier, PhD in Physical Chemistry of Solids

INTRODUCCIÓN

En el Departamento de Craqueo Catalítico II de la Gerencia Refinería de Ecopetrol S.A. (Barrancabermeja), se tiene la Planta de Alquilación, la cual tiene capacidad para producir 4510 BPD (barriles por día) de alquilato con la capacidad instalada actual y con proyección futura de 7046 BPD, instalando un reactor adicional.

Al producto de la reacción de alquilación, denominado efluente neto (mezcla de alquilato, isobutano, normal butano y propano), se le hace tratamiento en los adsorbedores con bauxita antes de pasar a la sección de fraccionamiento. El tratamiento consiste en remover todas las especies ácidas y trazas libres de ácido de la corriente de efluente neto de reacción. Actualmente se presenta baja eficiencia en el sistema de tratamiento con bauxita, ocasionando que la utilización de la planta de alquilación sea inferior a 50% de la capacidad instalada.

La operación de la planta en condiciones normales de funcionamiento contempla el incremento de la caída de presión del adsorbedor. Dentro del protocolo de operación, una vez este diferencial supera 15 psi (103421 Pa) se procede a realizar la regeneración del adsorbedor, el cual es sacado de servicio. El proceso de regeneración permite diluir especies ácidas, resultantes de la reacción con la bauxita, utilizando agua a 200°F (366,48 K). Sin embargo, se presentan problemas importantes de obstrucción que impiden que el agua fluya a través del lecho, lo cual obliga a realizar el aislamiento del sistema y el lavado *ex situ* de la bauxita. Durante el proceso de vaciado de la bauxita del equipo, se ha observado que ésta se encuentra en forma aglutinada, como un sólido de poca porosidad (tipo roca de la bauxita) causando obstrucción al paso de cualquier flujo.

Además de las dificultades de operación que conlleva las obstrucciones en el lecho de bauxita, se debe considerar que el lavado *ex situ* genera costos adicionales cercanos a los \$150.000.000 al año, por la contratación de firmas para el mantenimiento, y prolonga el tiempo en que el adsorbedor se mantiene off-line.

Por lo anterior, el presente estudio propone la evaluación de alternativas que permitan disminuir la obstrucción del adsorbedor de bauxita y reducir el tiempo de regeneración. Para esto, se tendrá en cuenta la caracterización fisicoquímica de la roca formada y el tiempo de funcionamiento entre dos ciclos de regeneración. De esta manera, se busca a corto plazo reducir los costos de mantenimiento de los adsorbedores de bauxita.

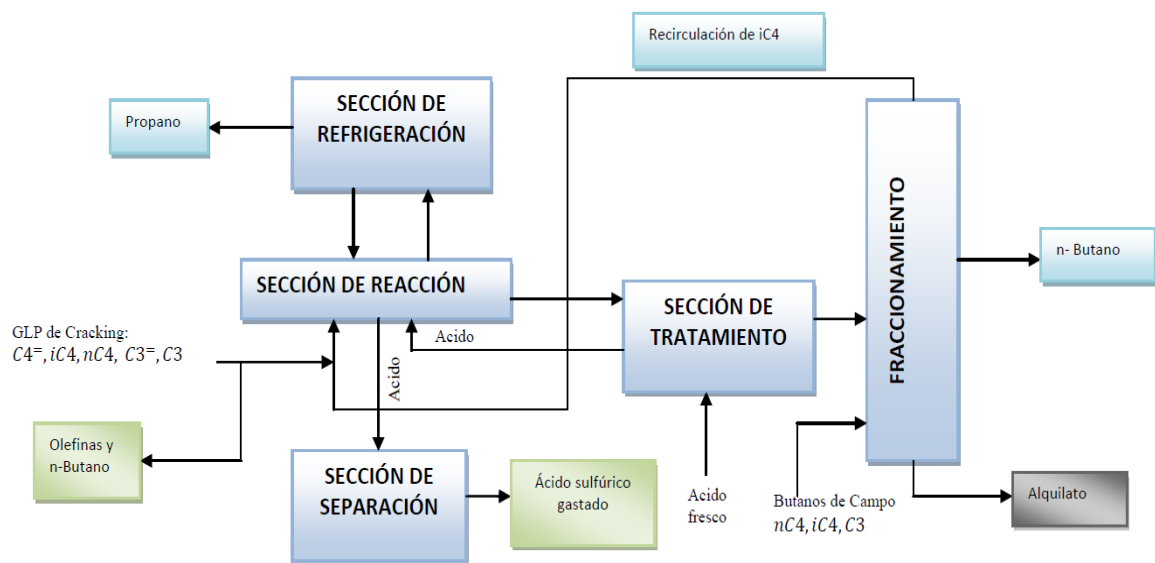
1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La incorporación de un grupo alquilo a cualquier compuesto es una reacción de alquilación, pero en la terminología del refino de petróleo el término de alquilación se emplea para la reacción de olefinas de bajo peso molecular con una isoparafina, para dar isoparafinas de mayor peso molecular [1]. La demanda de naftas de aviación de alto número de octano durante la Segunda Guerra Mundial actuó como estimulante para el desarrollo del proceso de alquilación para producir naftas isoparafínicas de alto número de octano [1]. Aunque la alquilación puede tener lugar a altas temperaturas y presiones en ausencia de catalizador, los únicos procesos de importancia comercial trabajan a baja temperatura en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico. Las reacciones que tienen lugar en ambos procesos son complejas y el producto tiene un amplio rango de puntos de ebullición. Eligiendo adecuadamente las condiciones de operación, la mayor parte de los productos pueden incluirse en el rango de puntos de ebullición de la nafta, con números de octano entre 94 a 99.

La Unidad de Alquilación de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB), diseñada por STRATCO, fue puesta en servicio el 22 de noviembre de 2002 con tres contactores, manejando una corriente de butanos de campo y una carga combinada de olefinas proveniente de las Cracking (Unidades Modelo IV, Orthoflow, UOP1y UOP2) las cuales se balancean para obtener una composición adecuada de olefinas e isobutano que reaccionan en presencia de ácido sulfúrico como catalizador para producir tanto alquilato liviano el cual se envía normalmente como componente principal de mezcla para obtención del Avigas, como alquilato pesado para preparar gasolinas de alto octanaje. Otros productos del proceso son el Propano, Isobutano y n-Butano; y como subproductos el Gas Combustible, y Ácido Sulfúrico Gastado [2].

La unidad de alquilación de la Gerencia Refinería de Ecopetrol S.A. (Barrancabermeja) está diseñada para ser operada por 3 años mínimos entre paradas; hasta el 2016 lleva 14 años en servicio. Se dispone de un área de 8.000 metros cuadrados como área de funcionamiento de la planta, sus sistemas están distribuidos de acuerdo a la Figura 1.

Figura 1. Diagrama de flujo de la planta de Alquilación



Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

El producto de la reacción de alquilación se trata en absorbedores de bauxita, con el objeto de remover las especies ácidas y trazas libres de ácido de la corriente de efluente neto de reacción. La planta cuenta con dos absorbedores denominados D-4570 A y D-4570 B, las cuales trabajan de forma alterna. Sin embargo, el sistema de tratamiento presenta problemas de obstrucciones, las cuales ocasionan que el uso de la planta de alquilación solo sea el 50% de la capacidad instalada.

Durante el proceso de tratamiento se monitorea la caída de presión a través del lecho, una vez esta supera los 15 psi (103421Pa) se saca la torre de funcionamiento y se procede a arrancar la segunda torre. En el proceso de regeneración de la bauxita se diluyen las especies ácidas, resultantes de la reacción con la bauxita, con agua a una temperatura cercana a los 200°F (366,48 K). Debido a los problemas de obstrucción en la torre el agua no fluye de forma homogénea en todo el lecho, lo cual obliga al aislamiento del sistema y el lavado *ex situ* de la bauxita. En la figura 2 se presenta la forma en que la bauxita se extrae de la torre [3]

Figura 2. Evidencia de roca de bauxita



Aparte de las dificultades de operación que las obstrucciones con llevan dentro de la planta, hay que adicionarle que el lavado *ex situ* es tedioso, genera costos de mantenimiento adicionales por un valor de 150.000.000 de pesos al año, y prolonga el tiempo en que el adsorbedor se mantiene off-line hasta 30 días

Por lo anterior, el presente trabajo se enfoca en la evaluación de alternativas que permitan disminuir la obstrucción del adsorbedor de bauxita y reducir su tiempo de regeneración, a partir de la caracterización físico-química de la roca formada y el estudio de las condiciones operacionales que la favorecen. Con base en ello, se

plantearán posibles acciones de mejora en el procedimiento que se lleva a cabo actualmente en la planta de alquiler de la GRB.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Limitar la formación del residuo sólido en el sistema de tratamiento con bauxita de la planta de alquilación de la GRB.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Identificar las características fisicoquímicas de los compuestos que están depositándose en los lechos de los adsorbedores de bauxita.
- ✓ Determinar las condiciones operacionales, en particular el tiempo de operación del adsorbedor, que permita reducir el tiempo de regeneración.

3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La unidad de alquilación fue puesta en servicio el 22 de noviembre de 2002 con tres reactores manejando una carga combinada de olefinas proveniente de las Unidades Modelo IV, Orthoflow, UOP1 y UOP2. La unidad Merox inició operaciones el 4 de octubre de 2002 y la unidad de Hidroisomerización se puso en servicio el 5 de diciembre del 2002. La unidad de alquilación fue diseñada por STRATCO (USA), la unidad de Merox fue diseñada por UOP (USA) y la unidad de Hidroisomerización fue diseñada por el IFPEN, licencia bajo el control de AXENS.

La unidad de alquilación de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB) está diseñada para procesar mezclas de butanos, butilenos e isobutano en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. El objetivo es promover la reacción de alquilación produciendo alquilato pesado (utilizado como componente de alto índice de octano para gasolina de exportación) y alquilato liviano de alto índice de octano (utilizado como componente de gasolina de aviación). [2]

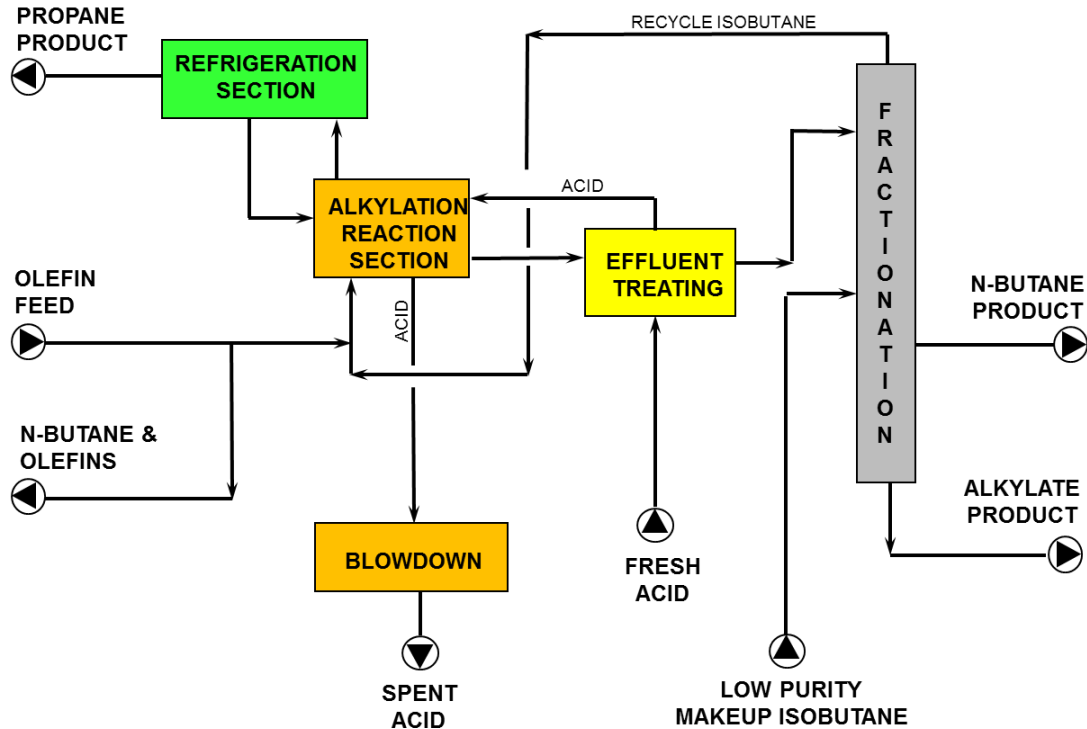
3.2 SECCIONES DE LA UNIDAD DE ALQUILACIÓN

Como se puede ver en la Figura 3, la unidad de alquilación de la GRB consta de cinco secciones las cuales son:

- Sección de reacción
- Sección de refrigeración

- Sección de tratamiento del efluente
- Sección de fraccionamiento
- Sección de separación (blowdown)

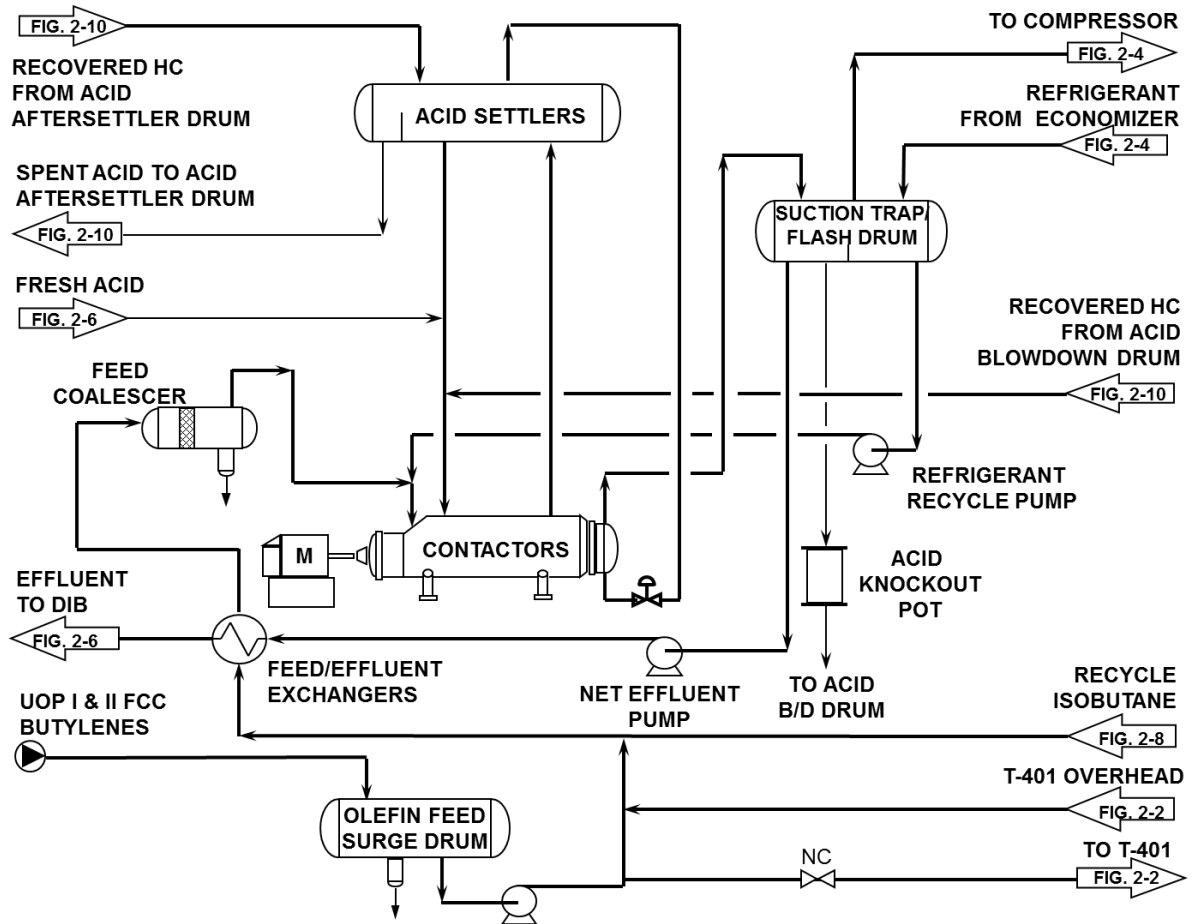
Figura 3. Diagrama de bloques del proceso de alquilación con ácido sulfúrico



Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

3.2.1 Sección de reacción. En esta sección se ponen en contacto, bajo condiciones controladas, los hidrocarburos y el catalizador (ácido sulfúrico). La unidad de alquilación tiene una torre splitter de isobutano / butilenos, aguas arriba de la sección de reacción para retirar parte del exceso de olefinas de la unidad (Ver Figura 4).

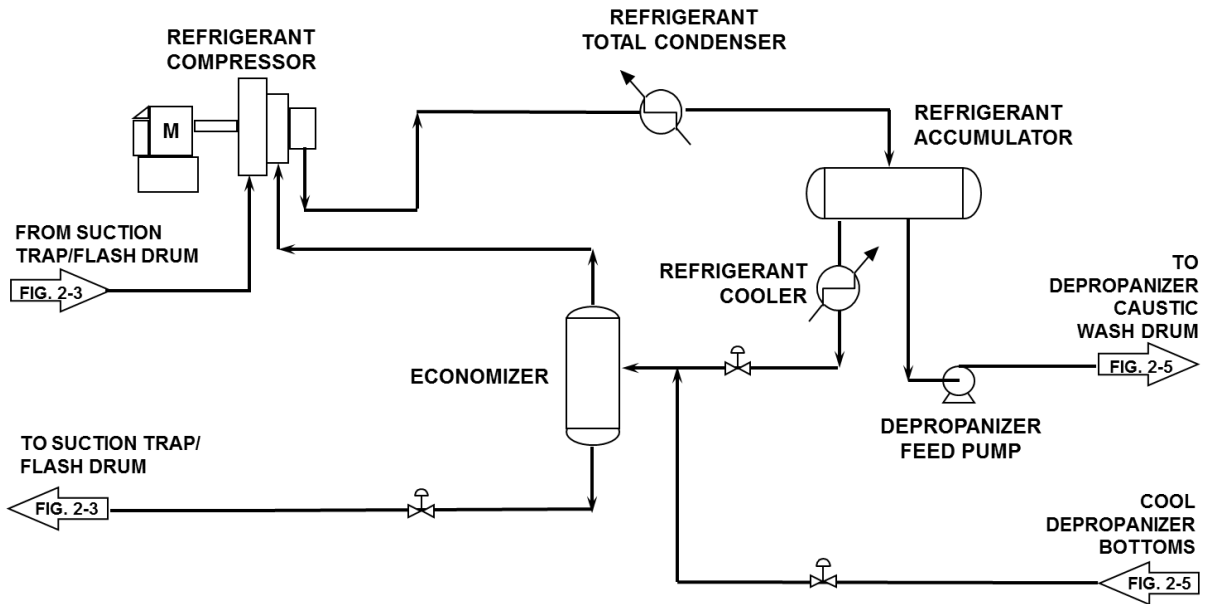
Figura 4. Diagrama de zona de reacción de alquilación



Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

3.2.2 Sección de refrigeración. El proceso de alquilación utiliza un sistema de refrigeración para remover el calor de la reacción y controlar la temperatura en los contactores. Con la refrigeración del efluente, los hidrocarburos en contacto con el catalizador (ácido sulfúrico) se mantienen en fase líquida (Ver Figura 5).

Figura 5. Diagrama de zona de refrigeración de alquilación



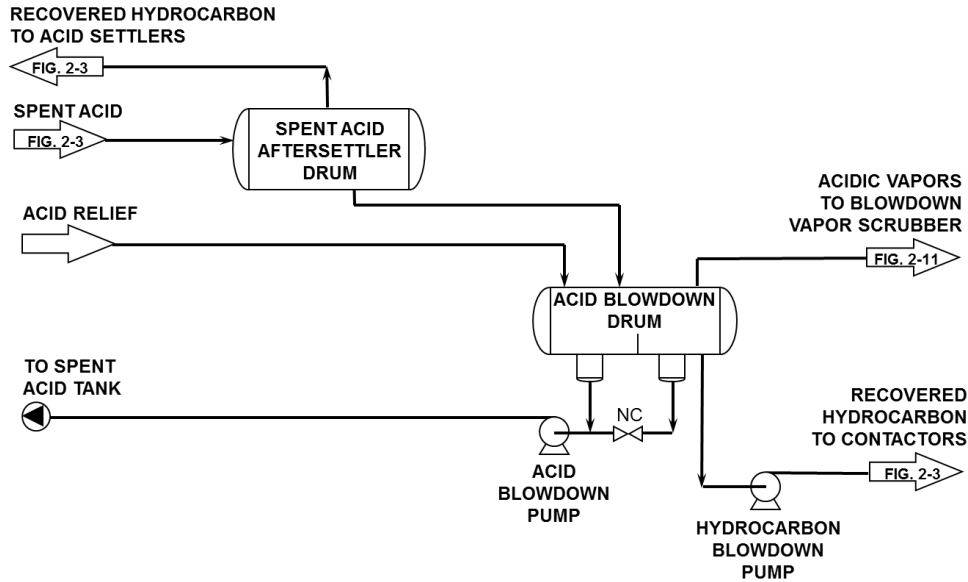
Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

3.2.3 Sección de tratamiento del efluente. En esta sección, el ácido libre, los sulfatos de alquilo y sulfatos de di-alquilo son removidos juntos del efluente neto del reactor para evitar corrosión e incrustaciones en los equipos aguas abajo, este tratamiento se realiza mediante un proceso físico químico llamado adsorción.

3.2.4 Sección de fraccionamiento. En esta sección, se recupera el isobutano para luego recircularlo a la sección de reacción. Los hidrocarburos livianos remanentes son separados de los productos deseados.

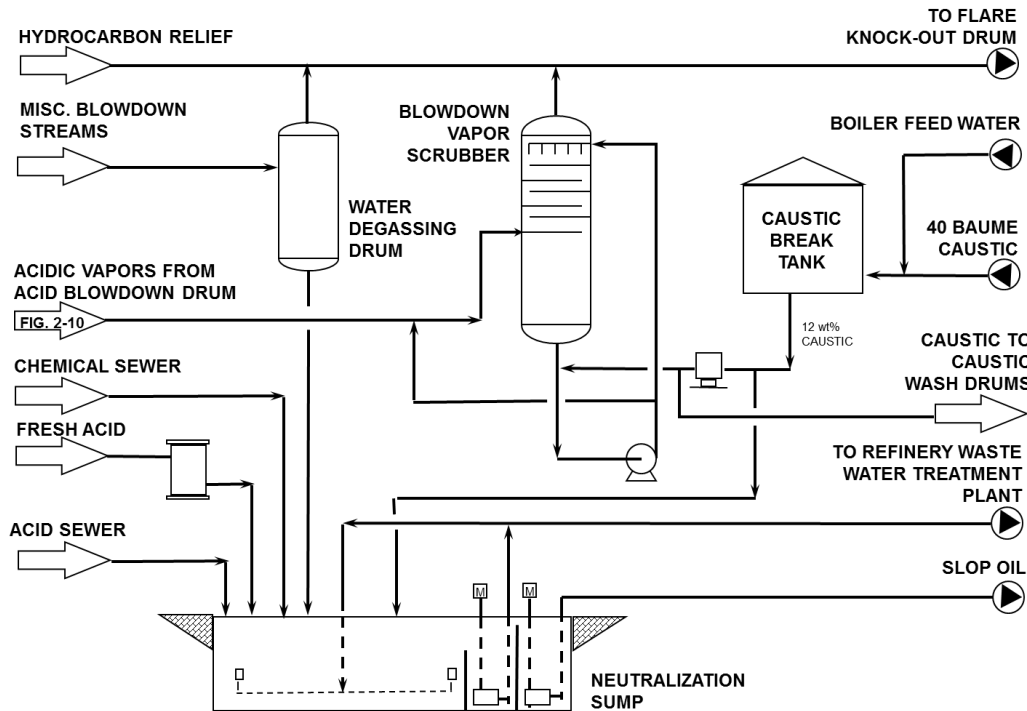
3.2.5 Sección de separación (blowdown). En esta sección se desgasifica el ácido gastado mediante proceso de sedimentación y despojo de hidrocarburos livianos, este sistema opera a una presión de 15 psi (103421Pa) (Ver Figura 6). En la siguiente sección del blowdown se ajusta el pH al agua residual a un valor de 7 y las corrientes de venteo ácidas se neutralizan con un lavado caustico NaOH antes de enviarlas fuera de la planta.

Figura 6. Separación del ácido gastado (Blowdown)



Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

Figura 7. Diagrama de Sección de separación blowdown

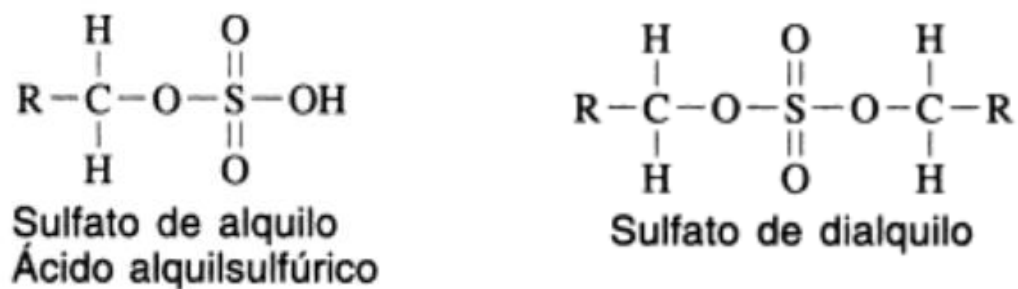


Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

3.2.6 Sección de tratamiento del efluente de la planta de alquilación de la GRB.

La corriente de efluente neto proveniente del tambor trampa / flash de succión contiene trazas de ácido libre, sulfatos de alquilo y sulfatos [5] de di-alquilo (ver Figura 2) formados por la reacción del ácido sulfúrico con las olefinas (Ver Figura 7). [6]

Figura 8. Sulfato de alquilo y sulfato de di-alquilo



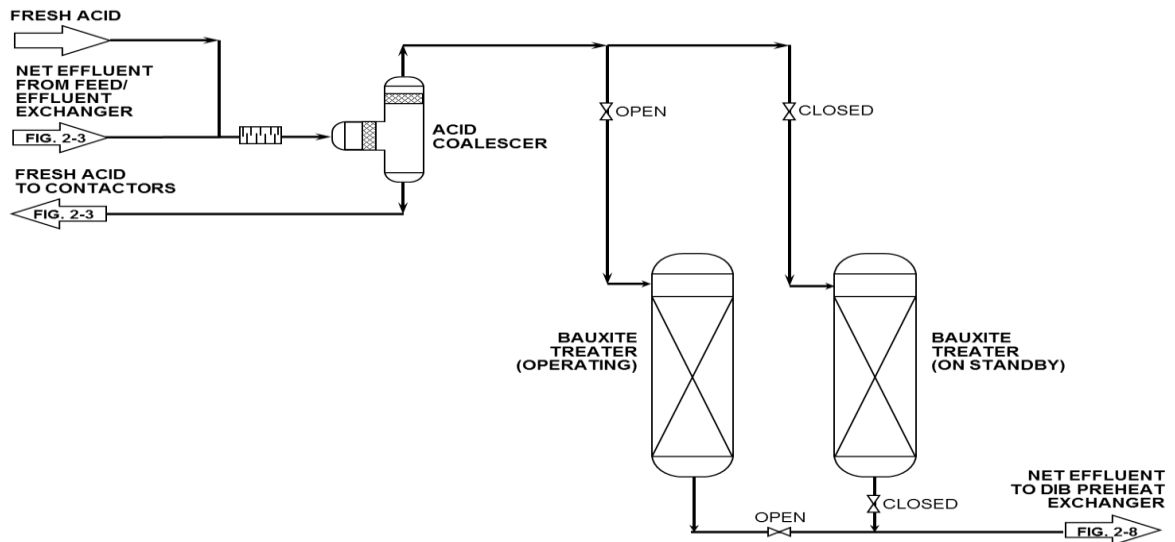
Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

Si estos sulfatos de alquilo no son removidos, ver Figura 8, pueden causar corrosión severa en los equipos aguas abajo. Los sulfatos de alquilo se remueven en la sección de tratamiento del efluente neto mediante lavado de esta corriente ácido sulfúrico fresco seguido por el paso a través de un adsorbedor de bauxita. [10], [17], [18]

Las unidades de alquilación con ácido sulfúrico diseñadas por STRATCO (USA), utilizan dos tipos de tratamientos del efluente neto (ver Figura 9).

- Tratamiento con ácido lavado y Coalescedor / agua alcalina de lavado / agua de lavado y coalescedor.
- Tratamiento con bauxita

Figura 9. Diagrama de tratamiento al efluente neto de alquilación con ácido sulfúrico



Fuente: Manual de Alquilación de Ecopetrol S.A

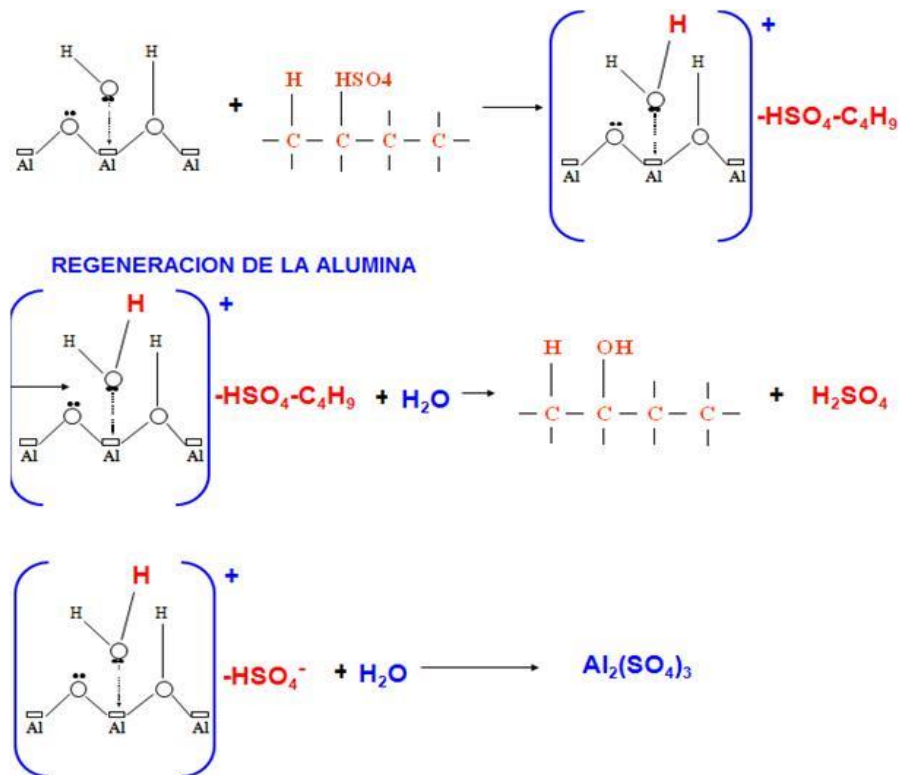
3.3 TRATAMIENTO CON BAUXITA PROPUESTO POR EL DISEÑADOR STRATCO (USA)

El tratamiento utilizado en la planta de alquilación de la GRB es el tratamiento con bauxita, el cual juega el papel de adsorbente para eliminar todos los contaminantes de sulfato en el efluente neto. La bauxita puede tratar el efluente neto como una unidad independiente o en conjunto con un lavado ácido (coalescedor). Es así como, generalmente, es aceptado que se realice un lavado ácido aguas arriba de la etapa de tratamiento con bauxita, con el fin de aumentar la cantidad de fase ácida y decantarla en el coalescedor de ácido buscando evitar un aumento en la caída de presión del lecho y, por lo tanto, disminuir la frecuencia del proceso de regeneración para permitir tiempos de ciclo de trabajo más largos. Por tal propósito, la corriente de efluente neto se calienta a 85°F (302.5 K) en los intercambiadores de carga antes de entrar al coalescedor de ácido. Se utiliza ácido fresco para extraer los sulfatos

de alquilo y sulfatos de di-alquilo del efluente neto. El efluente neto se combina con el ácido fresco y pasa a través de un mezclador estático en línea antes de entrar al coalescedor de ácido. Las fases hidrocarburo / ácido se separan en el coalescedor de ácido. Esta corriente ácida inmoviliza los sulfatos extraídos del efluente neto y los lleva de regreso a los contactores donde se descomponen en ácido sulfúrico y alquilato. El flujo de hidrocarburos tratados sale por la parte superior del coalescedor de ácido y va al adsorbedor de bauxita (D-4570 A/B) que se encuentre en servicio para remover cualquier remanente de sulfatos de alquilo que no hayan sido extraídos en el coalescedor de ácido según el principio descrito en la Figura 10. En las torres D-4570 A/B también se logra neutralizar cualquier cantidad de ácido libre que pueda ser arrastrada por el efluente neto. [\[9\]](#), [\[10\]](#), [\[11\]](#)

Dependiendo del diseño de la planta, la regeneración de los lechos de bauxita se puede programar estrictamente sobre la base de la caída de presión a través del lecho o puede realizarse por los barriles de efluente neto tratados (para el caso de estudio es 240000 barriles tratados, que corresponden a un periodo de 20 días con 12000 barriles). Una vez la condición de parada es alcanzada, la torre de adsorción es aislada del sistema para comenzar el proceso de regeneración mientras que, paralelamente, se pone en marcha la segunda torre de adsorción (gemela a la primera) que fue a su vez regenerada y puesta en espera de operación.

Figura 10. Reacciones de adsorción sobre la bauxita y regeneración de la alúmina



Se han instalado dos adsorbedores de bauxita idénticos para que el primero pueda operar mientras el segundo se regenere o permanezca en stand-by. Cada adsorbedor está dimensionado para una corrida de 15 días de operación. A continuación, se describen las etapas de regeneración propuestas por el fabricante STRATCO (USA).

3.3.1 Etapas de la regeneración de los adsorbedores de Bauxita (según STRATCO). La regeneración de los adsorbedores consta de 3 etapas: el lavado con agua, la vaporización y el secado con gas caliente.

3.3.1.1 Lavado con agua: El adsorbedor gastado se aísla inicialmente y se drena el hidrocarburo hacia un sitio seguro y adecuado de la unidad aproximadamente 273 barriles de efluente neto. Se calienta el agua de calderas en el intercambiador de agua de regeneración a 185°F (358 K) que es alimentada por la parte superior del adsorbedor de bauxita a un flujo de 300 galones por minuto. Lentamente se adiciona vapor de agua a 400 psi para calentar la bauxita a 200°F (366 K) con un flujo de 100 libras de vapor por hora, El agua caliente convierte a los sulfatos de alquilo en alcoholes y ácido sulfúrico. El agua de lavado efluente del adsorbedor se enfría en el intercambiador de agua de regeneración a 105°F (314 K), antes de ser drenada a la fosa colectora a través del tambor de desgasificación de agua. Este procedimiento de lavado se realiza en 24 horas aproximadamente (ver Figura 11).

En la tabla 1 se presenta la composición de bauxita reportada por estudios anteriores. [\[20\]](#) [\[21\]](#) [\[22\]](#).

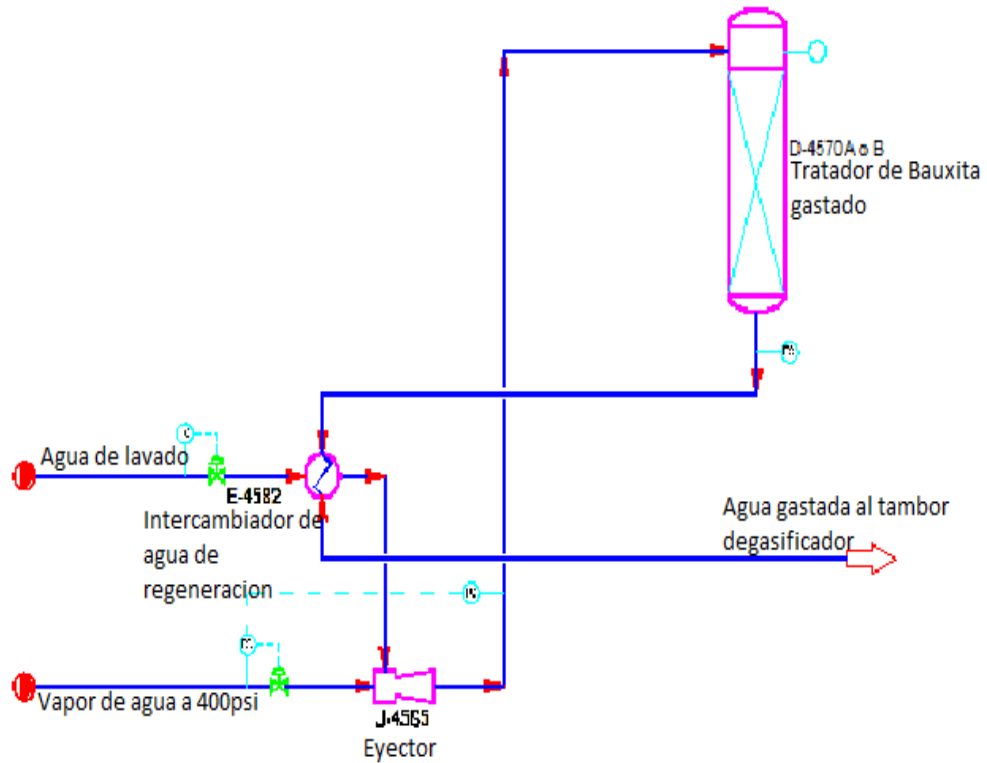
Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de la bauxita

Componente*	Ostojic <i>et al.</i> (2014)	Pan <i>et al.</i> (2015)	Kumar (2017)
Al ₂ O ₃	53,1	52,0	50,2
Fe ₂ O ₃	11,6	25,0	9,2
SiO ₂	5,2	8,1	3,7
TiO ₂	1,3	2,7	10,9
Otros	28.8	12,2	26,0

% en masa

Durante la operación normal del adsorbedor, la alúmina (Al₂O₃) reacciona con los sulfatos del alquilo y el ácido sulfúrico para formar sulfato de aluminio. El sulfato de aluminio es soluble en agua, por lo tanto, cerca de un 4% del inventario de bauxita se pierde durante la etapa de lavado con agua. Debido a esto, debe adicionarse 500 kilogramos de bauxita fresca al adsorbedor luego de haber drenado el agua.

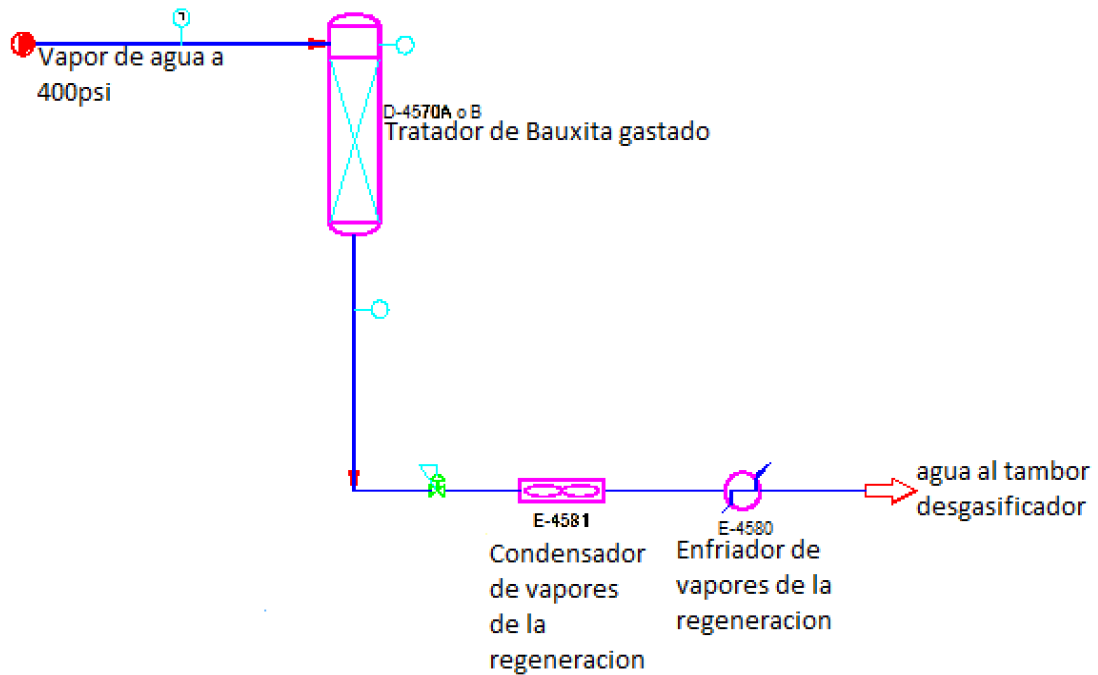
Figura 11. Regeneración con agua de lavado



Fuente: Manual de Alquiler de Ecopetrol S.A

3.3.1.2 Vaporización: Después de reemplazar la bauxita, se efectúa un barrido con vapor de agua a 400 psi (2,758e+6 Pa) (vaporización), requerido para remover el agua libre en la bauxita. El vapor de alta presión se adiciona a un flujo de 35.000 libras por hora hasta que el lecho de bauxita alcance 400°F (477 K). El vapor efluente del adsorbedor se condensa en el condensador de vapor de regeneración enfriado por aire y se subenfria a 120°F (322 K) en el enfriador de condensado de vapor de regeneración. Finalmente, se drena hacia la fosa de neutralización a través del tambor degasificador de agua. Esta parte del procedimiento dura 6 horas aproximadamente.

Figura 12. Regeneración vaporización con vapor de agua a 400psi

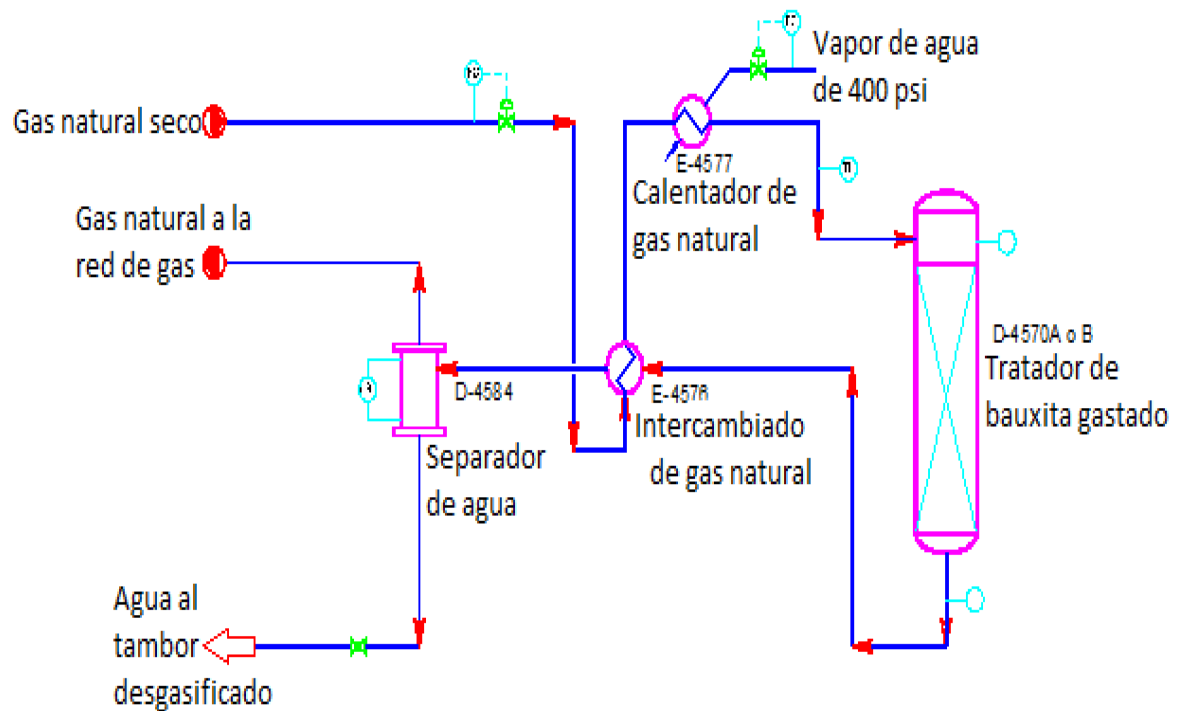


Fuente: Manual de Alquiler de Ecopetrol S.A

3.3.1.3 Secado con gas caliente: La etapa final de la regeneración es el secado / reactivación de la bauxita. La bauxita contiene alrededor de 50% Al_2O_3 que durante el lavado con agua caliente se convierte en hidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Debido a esto, la bauxita debe ser reactivada mediante suministro de gas natural caliente, a un flujo de 180.000 pcsh (50970 m^3/h) el cual también remueve el agua después que se rompe el enlace del hidrato. El gas natural seco se calienta a 310°F (428 K) en el intercambiador de gas natural y a 348°F (449 K) en el calentador de gas natural) antes de entrar por la parte superior del adsorbedor. El gas natural húmedo efluente del adsorbedor se enfría en el intercambiador de gas natural a 128°F (327 K). El agua libre desprendida del gas durante el enfriamiento de la corriente de gas natural se separa en el tambor separador de agua del gas natural, antes de que la corriente de gas sea alimentada al sistema de gas combustible de la refinería. [2]

Finalmente se suspende el vapor al calentador de gas natural. El gas natural frío y seco se continúa alimentado al adsorbedor durante un tiempo para enfriar la bauxita a 120°F (322 K). El adsorbedor regenerado se llena completamente con efluente neto tratado y se deja en stand-by hasta que el otro adsorbedor salga a regeneración. Esta etapa dura 16 horas aproximadamente (ver Figura 13).

Figura 13. Regeneración secado con gas caliente



Fuente: Manual de Alquiler de Ecopetrol S.A

Cada regeneración sucesiva reduce el número de sitios activos en el lecho de bauxita y reduce la eficiencia total del adsorbedor. La experiencia comercial recomienda reemplazar el inventario total de bauxita después de 35-50 regeneraciones (cada 3-4 años).

Finalmente, cabe anotar que, de acuerdo con la información suministrada por STRATCO (USA), solo existen tres unidades a nivel mundial que utilizan el tratamiento con Bauxita. Estas unidades no evidencian reportes de inconvenientes con los tratadores de bauxita.

3.3.1.4 Procedimiento de regeneración de los lechos de Bauxita usado actualmente en la GRB: En la unidad de alquiler se trata de seguir todas las recomendaciones del fabricante STRATCO (USA), pero se encuentran dificultades a cumplir con la primera fase del proceso de regeneración llamado Lavado con agua, la cual orienta a inyectar agua desmineralizada a un flujo de 300 galones por minuto (0,0189271 Metro cúbico segundo) y se debe calentar a 184°F (358 K) inyectando lentamente vapor de agua a 400 psi (2,758e+6 Pa); este flujo se debe suministrar por la parte superior del adsorbedor de bauxita.

En general, desde el inicio de cada ciclo, el flujo promedio de agua caliente en el lecho es de 12 gal/min (0,045 m³/min) en comparación a los 300 gal/min (1,14 m³/min) que exige el fabricante. Por este motivo se extienden los tiempos de trabajo del tratador que está operando y se incumple con la recomendación del fabricante de realizar el cambio cada 15 días. Cuando se logra obtener un pH entre 5 y 7 lo cual corresponde a un flujo promedio de 20 gal/min (0,076 m³/min), se suspende el lavado, el cual puede demorarse 25 días. Con este criterio se vacía el agua caliente de lavado y se continúa con el proceso de secado, inyectando vapor de agua a 400psi (2757,9 kPa). Cuando se alcanza una temperatura de 398°F (477 K) en todo el lecho, se retoma el proceso de lavado con agua caliente en espera de que la inyección de agua sea efectiva pero la mayoría de veces aun no lo es, ya que el flujo no supera los 120 gal/min (0,11 m³/min). Este proceso se repite 2 veces aproximadamente hasta que el flujo de agua este en 0,45 m³/min, este proceso dura 20 días intentando obtener el flujo deseado. Con este flujo y un pH de 5 a 7, se continúa con el secado y la reactivación del lecho con gas caliente. Aun así, la regeneración presenta inconvenientes porque presenta rápida saturación en los

ciclos siguientes, haciendo que el lavado sea más difícil. La única opción consiste entonces en retirar la bauxita del equipo y lavarla por separado.

3.4 PROCESO DE ADSORCIÓN CON BAUXITA

La unidad de alquiler presenta, para el tratamiento al efluente neto un proceso físico químico llamado adsorción, este proceso se realiza con bauxita que servirá como compuesto que retendrá los contaminantes del efluente neto por contacto con una superficie sólida.

En química, la adsorción de una sustancia es la acumulación de una sustancia en una determinada superficie interracial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

En la naturaleza del proceso esta sustancia que se adhiere al material será removida por proceso de lavado dejando activa nuevamente para continuar con el proceso

3.4.1. Propiedades de los adsorbentes. Dentro de algunas características se encuentra el tamaño de partícula la cual oscila entre 50 micras/0.1 milímetros y 12 mm.

Su estructura es muy porosa para alcanzar hasta un volumen de 50% en la partícula.

El flujo circulante no debe ofrecer una caída de presión importante y el arrastré de material con la corriente que fluye de ser muy poco.

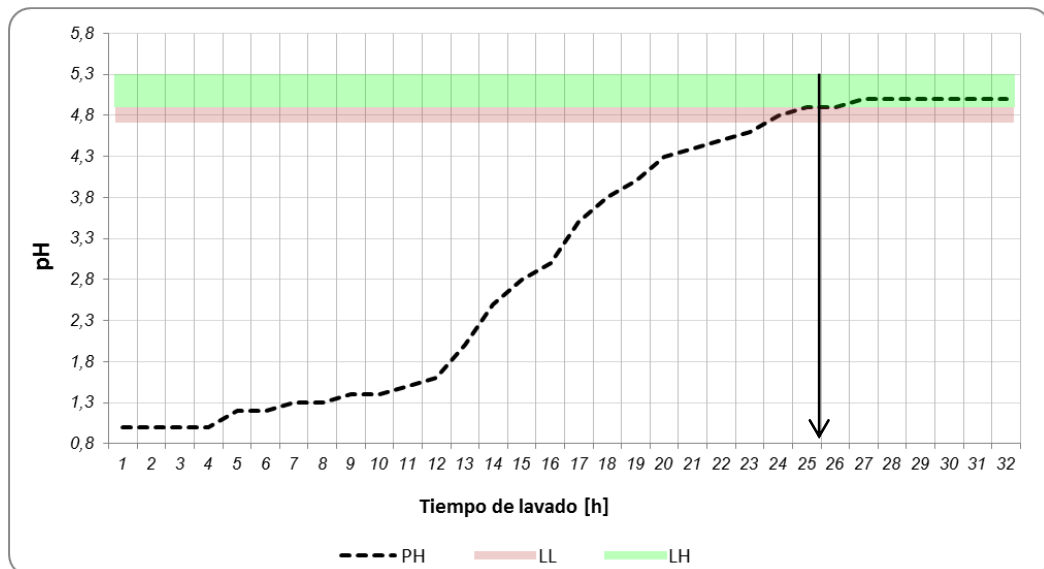
Es importante evaluar la característica del sólido que será el adsorbente ya que no puede intervenir en el proceso con reacciones secundarias y cambiar la composición final del producto [9].

4. METODOLOGÍA

4.1 EVALUACIÓN DEL LAVADO DE BAUXITA EN LA TORRE ADSORBEDORA

Para mejorar el desempeño del proceso de recuperación de Bauxita, se seleccionó como variable independiente el tiempo de operación de las torres adsorbedoras y como variable dependiente el tiempo de lavado *in situ*. Dentro del proceso de adsorción, el tiempo de operación es la única variable que es posible modificar sin interferir con la producción de avigas de la GRB. Para el tiempo de lavado se tomó como referencia un pH entre 4.8 como límite inferior operativo (LL) y 5.2 como límite superior operativo (LH) con el objetivo de no tener pérdida de material de bauxita por encima de la recomendación del fabricante STRACO de acuerdo a la Figura 14.

Figura 14. Esquema de Principio de la Metodología



Para evaluar los tiempos de lavado *in situ* requeridos en los adsorbedores de bauxita, se llevaron a cabo lavados en la torre D-4570A de la GRB a diferentes tiempos de operación: 30 días (operación actual), 20 días (por encima del sugerido por STRACO), 15 días (sugerido por STRACO) y 8 días (por debajo del sugerido por STRACO). Una vez la torre D-4570A estuvo fuera de operación se inició el lavado siguiendo el protocolo dado por STRATCO. Después de bloquear y desalojar el hidrocarburo se inyectó agua de proceso (agua de calderas) a un flujo de 120 galones por minuto (32.73 m³/h), en la Tabla 2 se puede identificar la composición física química de agua que se inyecta al proceso de lavado.

Tabla 2. Caracterización de agua de calderas

PARÁMETRO	RANGO
Ph	8,2-8,9
Alk, ppm	0-10
Dureza, ppm	0-0,2
Hierro, ppm	0-0,1
Trazador, ppm	3-4
Conduct, mS/cm ²	máx 15
O ₂ , pmb	0
CO ₂ , ppm	0
Silice, PPM	0-0,05

El agua se calienta en el intercambiador de agua de regeneración (E-4582 lado casco a 184°F (358K) y se inyecta por la parte superior del adsorbedor de BAUXITA. Lentamente se adiciona vapor de 400psi (2758 kPa) para calentar el lecho de BAUXITA hasta 200°F (367 K), medido en los indicadores de temperatura TI-45662 que se encuentra ubicado en el inicio del lecho y el TI-45663 que se encuentra ubicado al final del lecho. El agua gastada efluente del adsorbedor se enfría en el

intercambiador de agua de regeneración (E-4582 lado tubos) hasta 105°F (314K). Antes de enviarla a la fosa colectora (BA-4561B) pasa a través del tambor desgasificador de agua (D-4580).

Durante el lavado se tomó el pH del agua a la salida de la torre cada 2 horas. Por último, el tiempo de lavado se tomó como el tiempo necesario para aumentar el pH hasta un valor entre 4.8 y 5.2. Las corridas fueron realizadas por duplicado. Una vez finalizado el lavado de la torre D-4570A ésta era puesta en espera mientras la torre D-4570B salía de operación.

4.2 PRETRATAMIENTO DE LA BAUXITA CON SOLUCIONES BÁSICAS.

Con la finalidad de disminuir los tiempos de lavado de la Bauxita, se probó el pretratamiento de la roca con soluciones acuosas básicas estas pruebas se realizaron en el laboratorio de ambiental de la escuela de ingeniería química de la universidad industrial de Santander (UIS). Las soluciones básicas se prepararon diluyendo soda caustica (NaOH acuoso), para obtener concentraciones de 0,5 M y 1,0 M.

La bauxita usada, sacada de la torre de adsorción D-4570A después de 30 días de operación, se obtuvo con la colaboración del Departamento de Craqueo Catalítico II de la Gerencia Refinería de Ecopetrol S.A. (Barrancabermeja).

Para cada prueba inicialmente se pesaron entre 25 y 30 gramos de bauxita usada, la cual se introdujo en una malla delgada que funcionó como soporte. Esta malla se sumergió en un vaso de precipitado que contenía la solución preparada previamente. La bauxita se dejó reposar durante 30 minutos en la solución y luego

se extrajo para ser lavada con agua corriente fresca, en el montaje mostrado en la Figura 15.

Figura 15. Montaje de lavado de la Bauxita



El agua fresca se tomó del suministro al laboratorio con un pH de 7,74. El agua de lavado se recolectó debajo de la malla (como se muestra en la figura 15) en tubos de ensayo, cada 5 minutos, y se midió su pH con ayuda de un pH metro digital (mostrado en la Figura 16).

Figura 16. Toma de muestra de pH del agua de lavado



La prueba se realizó hasta que el pH se igualó a un valor cercano al agua fresca (7,74) Cada prueba se realizó por triplicado.

Una vez recolectadas las muestras de bauxita lavada con las soluciones básicas, se procedió a empacar y rotular par hacer pruebas de difracción de rayos X (DRX) en el laboratorio de de DRX de la Universidad Industrial de Santader (UIS). Adicionalmente a la bauxita fresca y la bauxita usada se le realizaron pruebas de microscopia electrónica, realizadas en el laboratorio de microscopía de la Universidad Inustrial de Santader, y espectrometría de fluorescencia de rayos-X de energía dispersa, realizadas en el Centro de Desarrollo Tecnológico y Productivo de Joyería – CDTPJ.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 RESULTADOS DEL LAVADO DE BAUXITA EN LA TORRE ADSORBEDORA

Las Figuras 17 a la Figura 20 representan el pH del agua de lavado efluente de la torre de adsorción de bauxita D-4570A contra el tiempo de lavado.

Figura 17. Tiempo de lavado para una corrida de 8 días de operación.

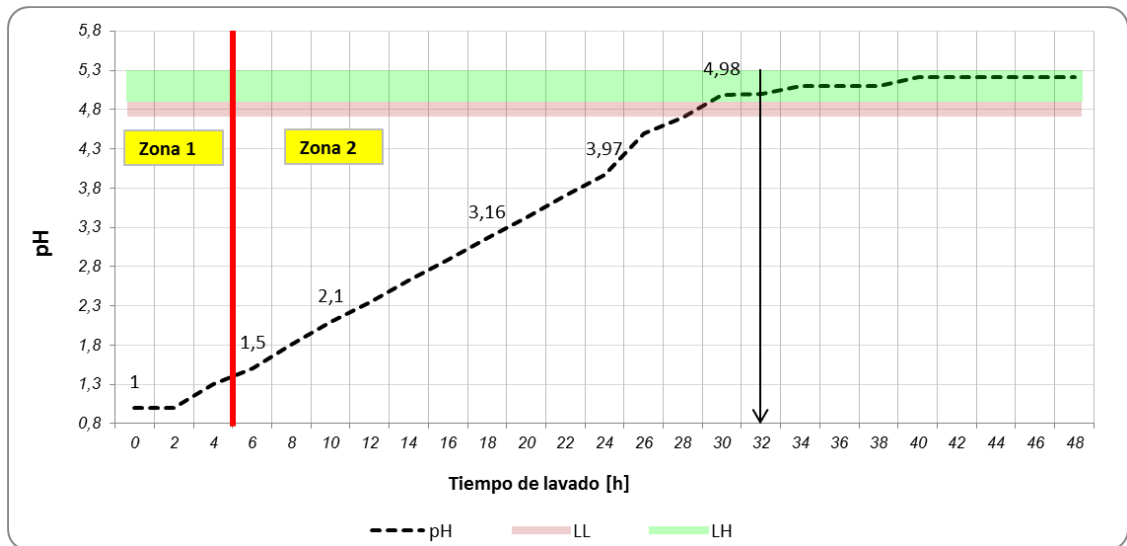


Figura 18. Tiempo de lavado para una corrida de 15 días de operación.

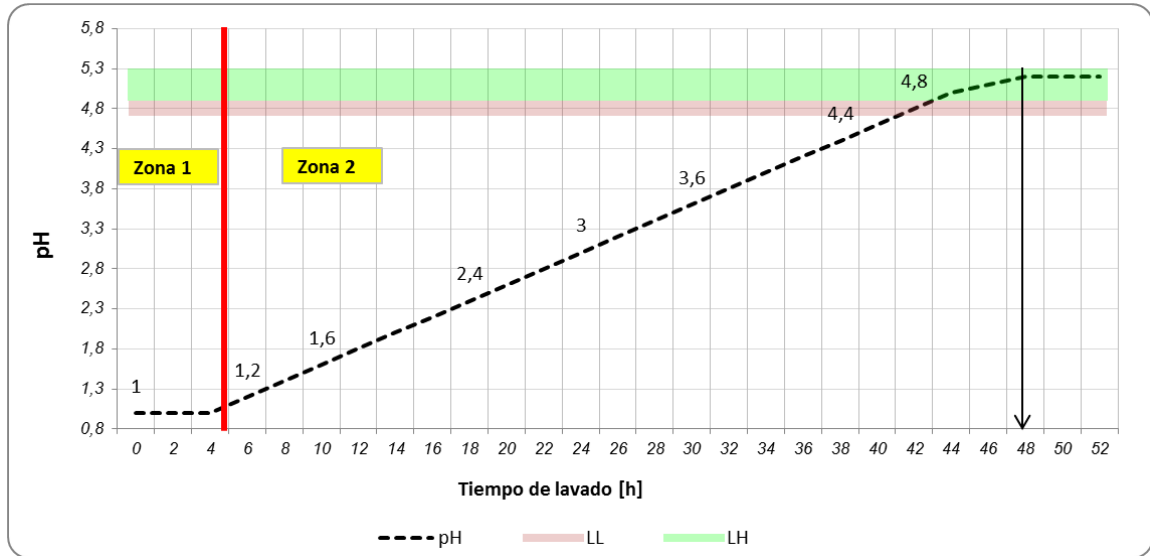


Figura 19. Tiempo de lavado para una corrida de 20 días de operación

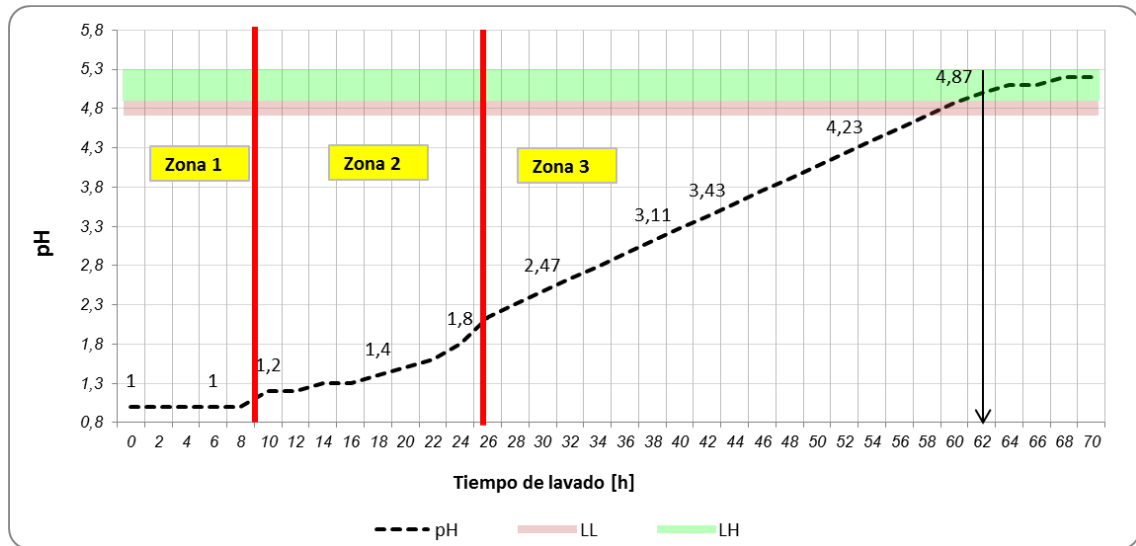
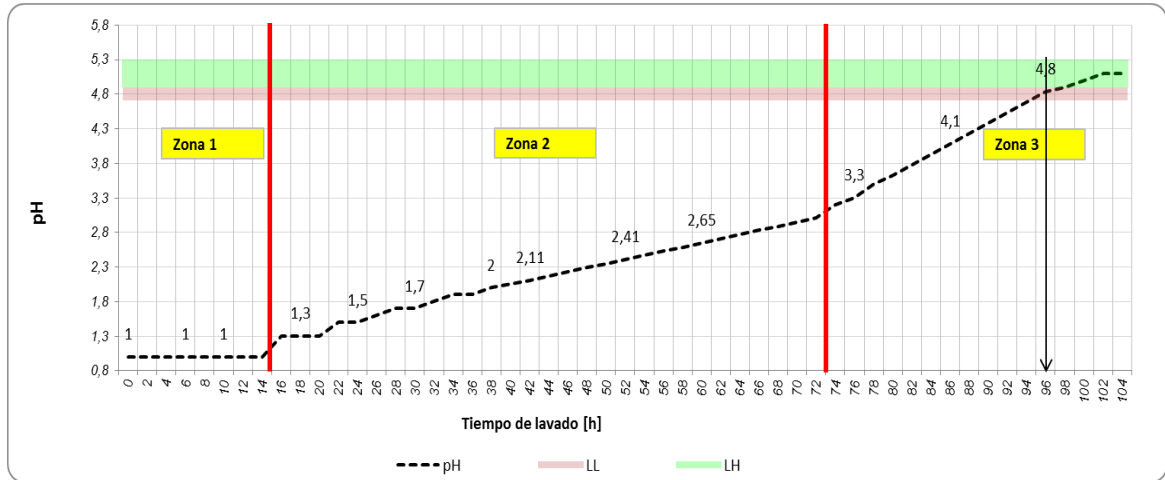


Figura 20. Tiempo de lavado para una corrida de 30 días de operación



Como se puede observar en los cuatro casos el pH del agua de lavado inicialmente se encuentra en un pH de 1, sin embargo, el comportamiento del pH con respecto al tiempo fue diferente para los cuatro casos de estudio. Para los 20 y 30 días de operación se pueden distinguir tres zonas en la gráfica, mientras que para el caso de los 8 y 15 días de operación solo se identifican dos zonas.

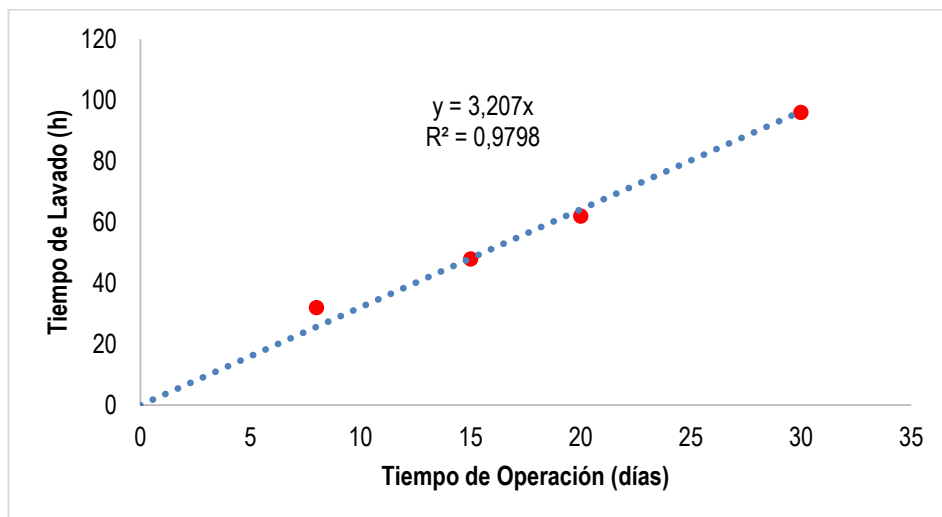
Inicialmente el pH se mantiene en 1 durante un periodo entre 5 h (8 días de operación) y 15 h (30 días de operación). Finalizando este periodo de tiempo de lavado, el pH empieza a incrementar, indicando que el lecho de bauxita se está limpiando de contaminantes ácidos. Sin embargo, el comportamiento de este incremento es diferente para los 4 casos de estudio. Para 30 y 20 días de operación se pueden identificar dos zonas con pendiente diferente. En la zona 2 el incremento es moderado pero constante y se extiende entre un pH cercano a 1,2 y un pH cercano a 3,0. En la zona 3 el pH aumenta con pendiente constante hasta finalizar el lavado. Para los 8 y 15 días de operación el incremento del pH tiende a mantener un valor constante, mucho más estable para los 15 días de operación.

No existen estudios anteriores a este que permitan hacer una comparación y determinar la causa de las diferentes pendientes en el lavado. Sin embargo, un análisis realizado por el ICP en años anteriores [4]. demostró la presencia de sales de sulfato en la bauxita gastada. La remoción de estos sulfatos es compleja y en la industria del aluminio se debe realizar utilizando agentes desulfurantes como: soluciones de carbonato de calcio e hidróxido de calcio [4]. Por lo tanto, el lavado con agua fresca será más lento e implicará procesos de desorción complejos. Entre menor es el tiempo de operación, menor es la cantidad de sales de sulfato formadas, por lo cual, menor es el tiempo de recuperación.

Durante el lavado no es posible determinar la caída de presión en la torre ya que el indicador del diferencial de presión PDI-45635 está bloqueado pues no está diseñando para manejar efluentes de agua a temperaturas superiores a 258°F (339K)

El tiempo de lavado de la torre es directamente proporcional al tiempo de operación, como se demuestra en la Figura 21.

Figura 21. Tiempo de lavado contra el tiempo de operación



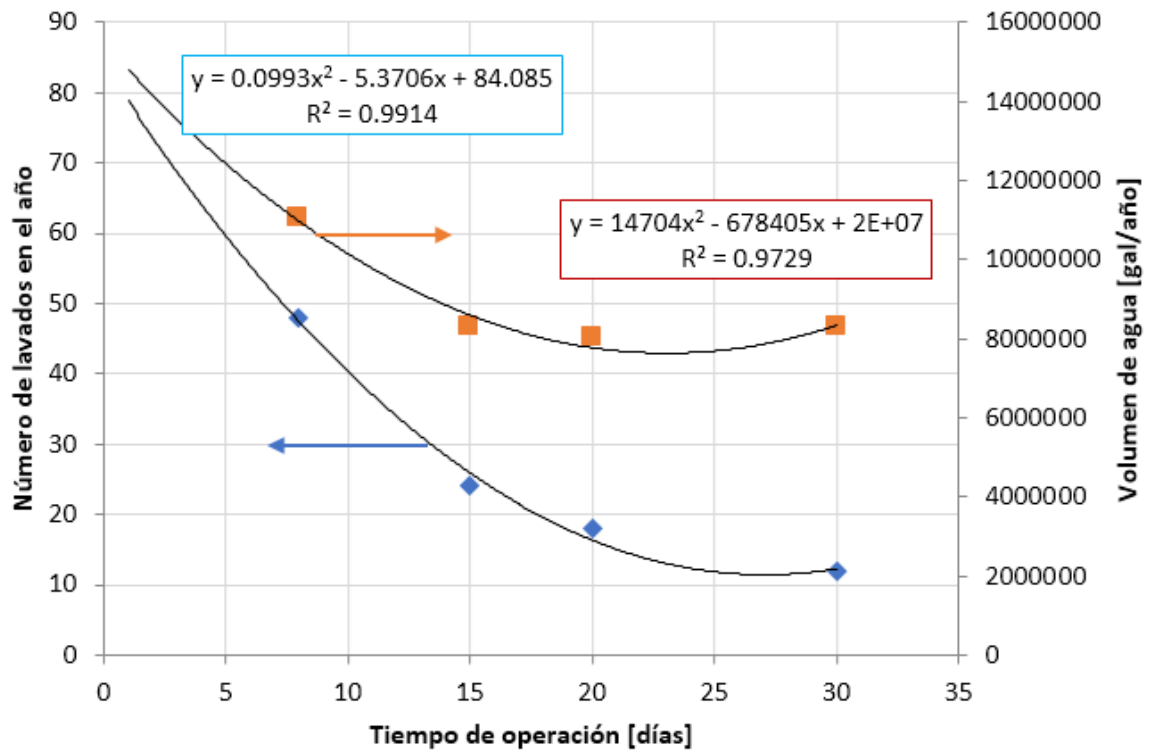
Se requieren cerca de 3.2 horas de lavado de la torre por cada día de operación de la misma. Basado en estos resultados se podría llegar a suponer que el mejor tiempo de operación serán 8 horas, ya que disminuye el tiempo de lavado, sin embargo, es necesario hacer el análisis del gasto de agua de lavado mensual para la torre, el cual se muestra en la tabla 3. El flujo de agua en los 4 casos fue de 120 gal/min (32.73 m³/h).

Tabla 3. Comparativo de volumen de agua utilizado para el lavado en cada corrida.

Corrida de Operación	Tiempo de lavado [horas por año]	Volumen utilizado [gal/año]	Lavados por año
Corrida 30 días	1152	8294400	12
Corrida 20 días	1116	8035200	18
Corrida 15 días	1152	8294400	24
Corrida 8 días	1536	11059200	48

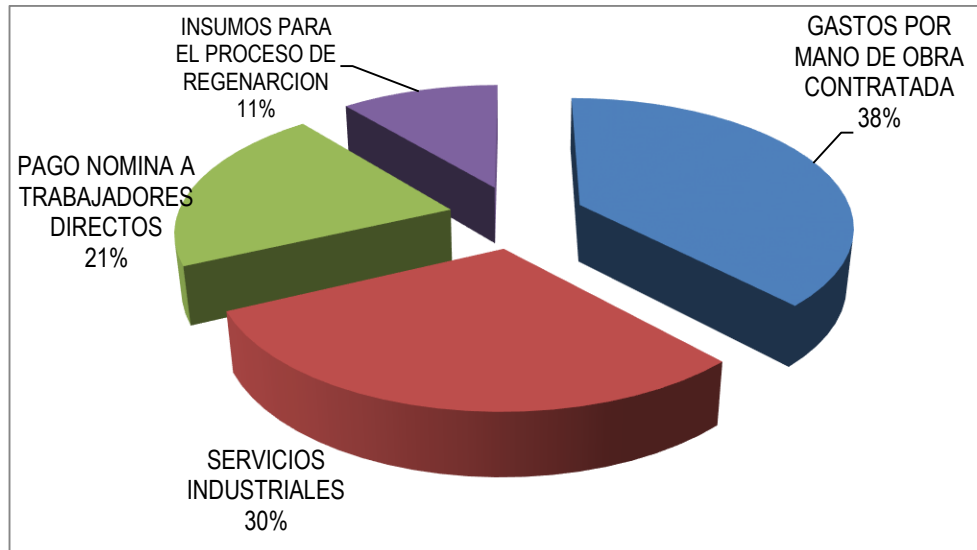
En la Figura 22 se observa que el número de lavados y el agua desmineralizada utilizada anualmente, presenta un comportamiento parabólico con respecto al tiempo de operación de la torre adsorbadora.

Figura 22. Comportamiento del tiempo de lavado y el uso de agua desmineralizada en función del tiempo de operación.



Este comportamiento permite deducir que existe un tiempo de operación donde se puede lograr un óptimo económico. En la referencia 3 se muestra la distribución de los costos del proceso de regeneración de los lechos de bauxita.

Figura 23 Distribución de los costos de recuperación del lecho de Bauxita



Como se puede ver el porcentaje más alto (38%) corresponden a contratos con aliados estratégicos para realizar labores específicas de la recuperación del lecho de bauxita fuera de equipo; labores realizadas por firmas especializadas. El segundo costo en importancia (30%) es el asociado a los servicios industriales empleados en la regeneración del lecho, donde el mayor servicio utilizado es agua desmineralizada seguida del vapor y gas combustible.

En la Tabla 4 se presentan los costos asociados a la recuperación de la torre de bauxita.

Tabla 4. Costos de recuperación.

Costo	Unidad	Valor
Agua desmineralizada	Col \$ /gal	19,07
Insumos	Col \$/regeneración	7.215.569
Pago de nómina para trabajadores directos	Col \$/regeneración	10.489.465
Firmas contratadas para mantenimiento	Col \$/año	150.000.000

Teniendo en cuenta las funciones obtenidas en la figura 22 y que en el lavado *in situ* no es necesario contratar firmas externas, la función del costo anual para la recuperación de la torre adsorbedora en función del tiempo de operación es:

$$\text{Costo Anual: } 2.038.515,1562x^2 - 108.023.838,9504x + 1.526.867.783,89$$

Donde el costo anual está dado en pesos colombianos y x representa el tiempo de operación en días. A partir de esta función se puede determinar que el tiempo de operación óptimo sería de 26 días.

En la tabla 5 se presentan el costo de recuperación del lecho de Bauxita con el escenario actual (30 días de operación y el lavado *ex situ*) el mejor escenario experimental (20 días de operación y lavado *in situ*) y el escenario óptimo (26 días de operación y lavado *in situ*)

Tabla 5. Comparativo de costos para el proceso de lavado

COSTO (Col \$/año)	ACTUAL	EXPERIMENTAL	ÓPTIMO
Agua desmineralizada	158.174.208	153.231.264	235.479.249.
Insumos para el proceso de regeneración	86.586.828	129.880.242	82.961.185
Pago de nómina para trabajadores directos	125.873.580	188.810.370	120.602.886
Firmas contratadas para mantenimiento	150.000.000	0	0
Total	520.634.616	471.921.876	439.043.320

Como se puede observar con los 20 días de operación se puede lograr un ahorro del 9.4%, con respecto al escenario actual (\$ 48.712.740/año) y con el escenario óptimo un ahorro del 15.7% (\$ 81.591.295/año). Adicionalmente se debe considerar que con el escenario actual existe una afectación de lucro cesante por disminución de carga a la unidad de 3.600 millones de pesos al año, por los eventos de

disminución de carga por obstrucción de las torres adsorbedoras. En cada evento se presenta la necesidad de disminuir la carga a la unidad y por ende se reduce la producción de alquilato a la refinería Barrancabermeja.

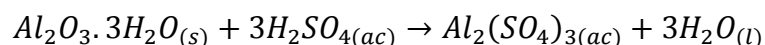
Durante el estudio realizado no se encontró información sobre tratamiento de bauxita en plantas de alquilación. Sin embargo, a partir del estudio realizado por Ghorai & Pant (2005) [25] sobre la adsorción de fluoruros en alúmina, se puede deducir una relación entre el tiempo de servicio de la torre (tiempo necesario para alcanzar la saturación) y la altura de alúmina utilizada:

$$t = 40 * Z + 5$$

Donde t es el tiempo de servicio (h) y Z la altura de adsorbente (m). Considerando la altura del lecho en la torre D-4570A (12,802 m) se puede estimar un tiempo de servicio de 517,08 h, es decir 21,5 días. Por lo anterior, es necesario realizar un estudio más detallado sobre la saturación del lecho de bauxita antes de implementar el tiempo óptimo de operación hallado.

5.2 ANÁLISIS DE LA BAUXITA ORIGEN DEL PROBLEMA

Un estudio realizado por el ICP en el 2004 [4] indica que la concentración de acidez a la entrada y salida de la torre adsorbedora es entre 24 y 131 mg sulfatos ácidos/L y entre 0.4 y 70 mg sulfatos ácidos/L, respectivamente. Esto demuestra una adsorción entre el 47% y el 98% de los compuestos ácidos (principalmente ácido sulfúrico), el cual puede reaccionar con la alúmina contenida en la Bauxita produciendo sulfato de aluminio (Al_2SO_4) [19]

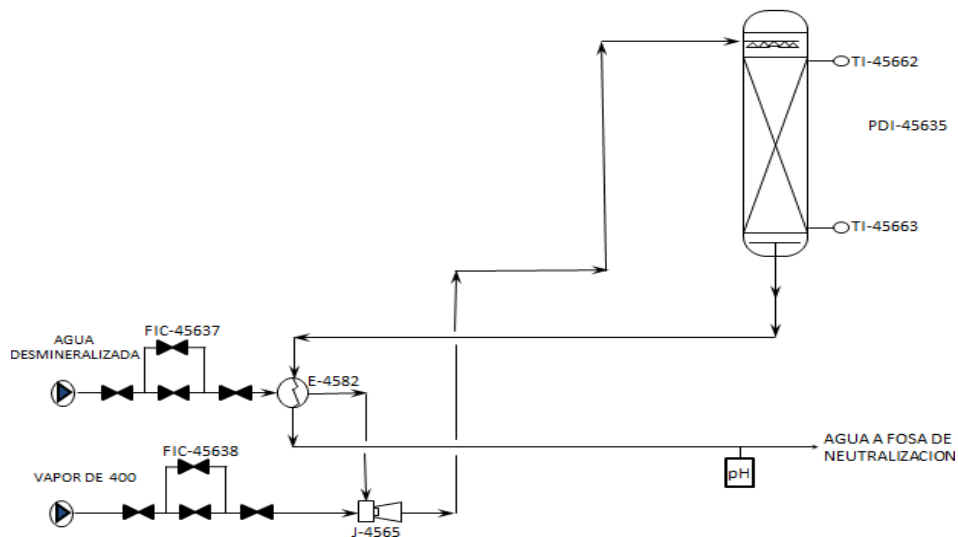


La capacidad como coagulante del sulfato de aluminio, posiblemente sea causante de la formación rocosa en el lecho de bauxita.

5.3 IMPLEMENTACIÓN DE LOS 20 DÍAS DE OPERACIÓN

A partir de los datos experimentales del tiempo de lavado obtenidos en la anterior sección, se seleccionó e implementó un tiempo de operación de 20 días en las torres adsorción, para las subsecuentes paradas. En la Figura 24 se presenta el diagrama de flujo para el lavado con agua, durante la recuperación del lecho.

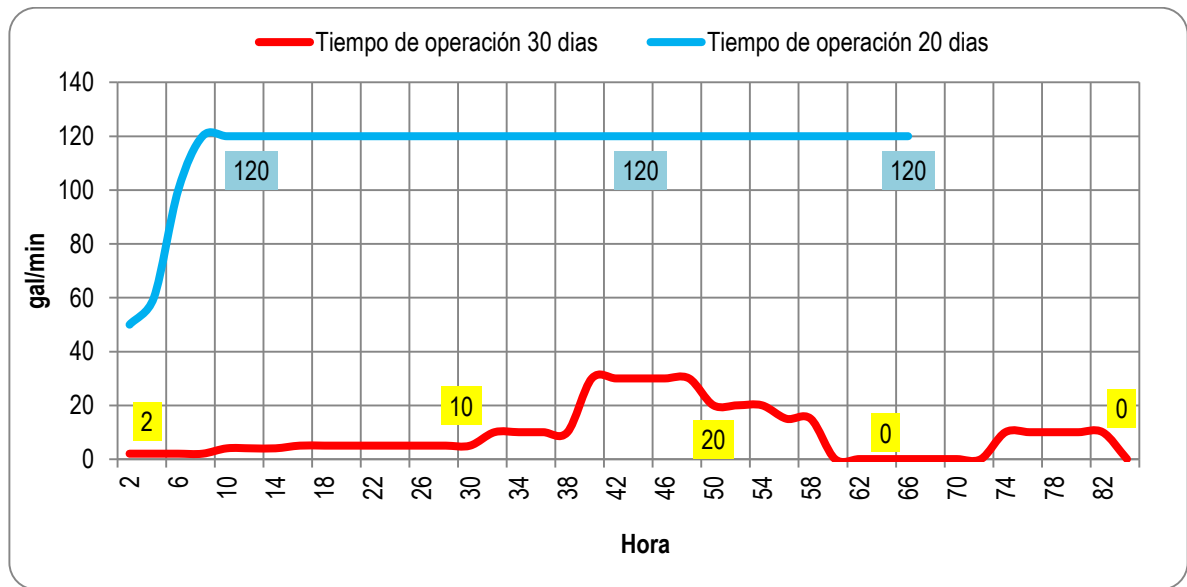
Figura 24. Diagrama de flujo de lavado con agua desmineralizada



En las Figuras 25 a 29 se presenta el comportamiento con respecto al tiempo de las variables de regeneración: flujo de agua, flujo de vapor, temperatura del lecho y pH del efluente, durante la recuperación del lecho de bauxita del absorbedor D-4570A

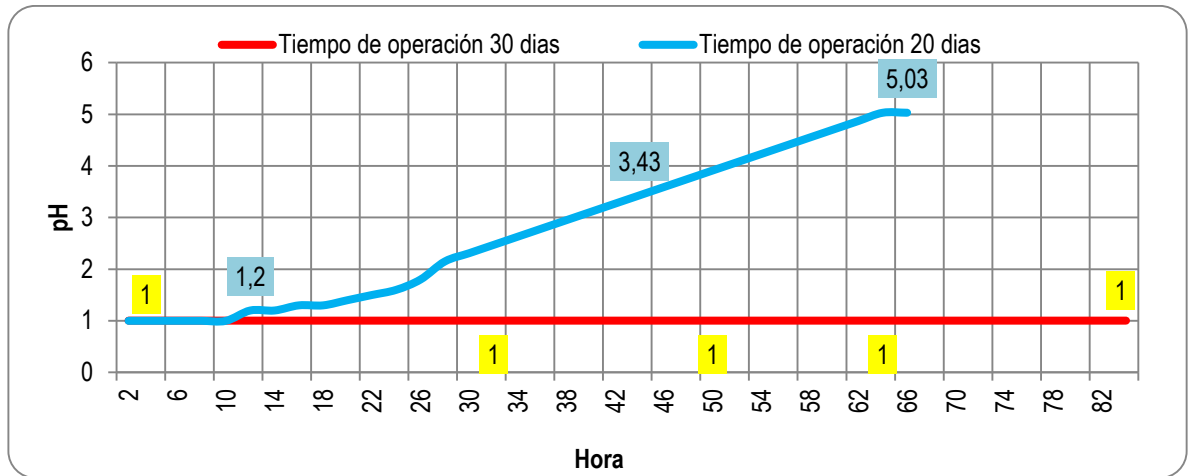
para un tiempo de operación de 30 días (condiciones actuales) y de 20 días (condiciones propuestas).

Figura 25. Flujo de agua desmineralizada



Durante la recuperación se utilizó un flujo de agua de 120 gal/min ($0,45 \text{ m}^3/\text{min}$) a 250°F (394 K), a la entrada de la torre. Como se puede observar en la figura, la recuperación con un tiempo de operación de 30 días ocasiona inestabilidad durante el proceso, ocasionando que el flujo de agua a la salida del lecho se encuentre entre 0 galones y 29 galones (0 y $0,11 \text{ m}^3/\text{min}$). Por tanto, se puede concluir que parte del agua de lavado se retiene en la torre debido a las obstrucciones del lecho. Para la corrida de 20 días de operación, el flujo de agua a la salida alcanza un valor estable e igual al de entrada a las 8 horas de iniciado el lavado.

Figura 26. Dato de pH en la salida de agua de lavado



Para un tiempo de operación de 30 días no se observó aumento de pH después de 40 horas de recuperación. Esto es una consecuencia directa del bajo flujo de agua de salida en el lecho de bauxita, causando una acumulación de acidez en el lecho. Para el caso de un tiempo de operación de 20 días se observa que el pH aumenta hasta un valor de 5 a las 32 horas de iniciada la recuperación.

Figura 27. Tendencia de la temperatura del tope en los dos escenarios de lavado

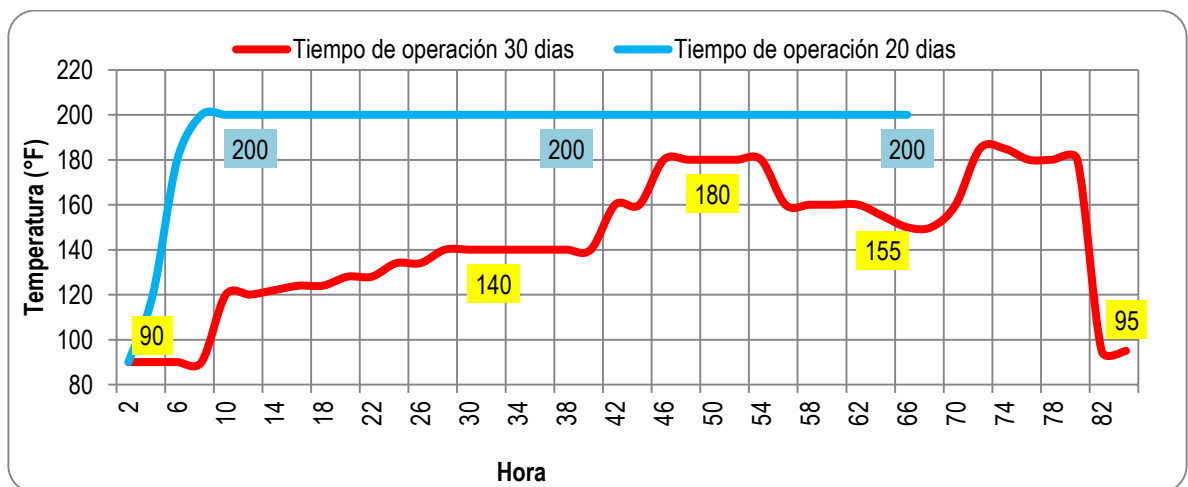
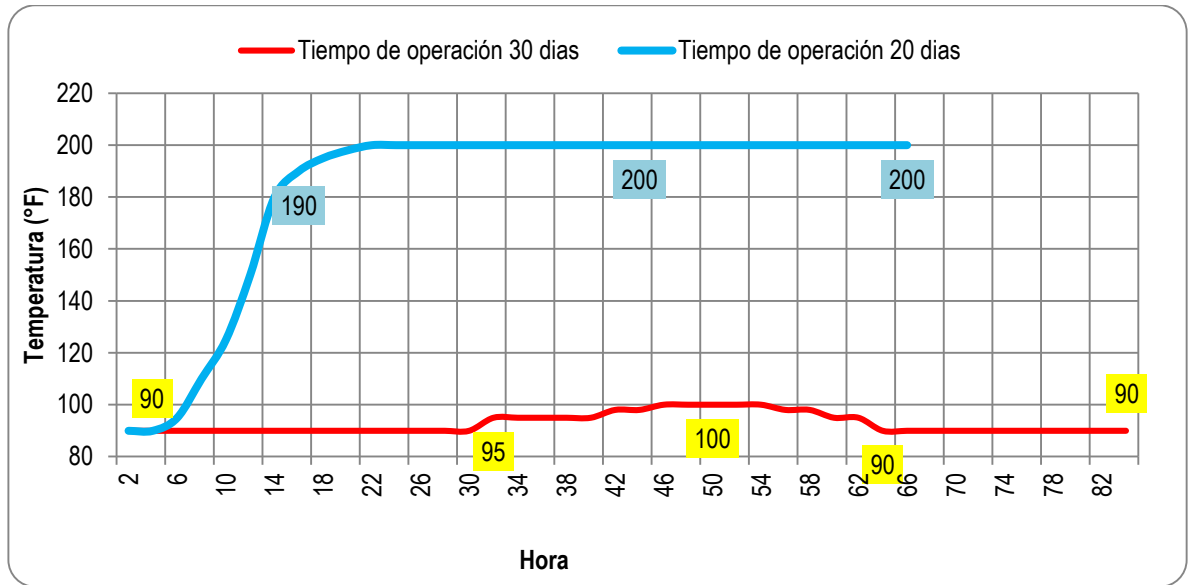
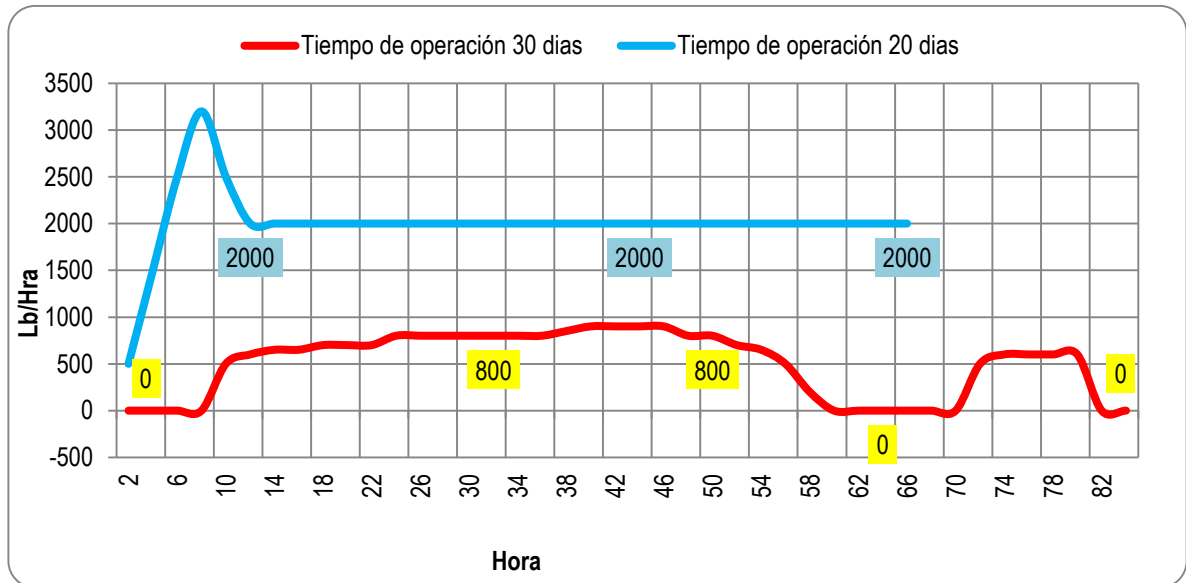


Figura 28 Tendencia de la temperatura del fondo en los dos escenarios de lavado



La fluctuación en el flujo de agua de lavado para un tiempo de operación de 30 días, ocasiona variaciones en las temperaturas del tope y del fondo del lecho. La temperatura máxima alcanzada en el tope del lecho fue de 179°F (355 K), mientras que la temperatura del fondo se mantuvo a la temperatura ambiente 39°F (277 K). Para un tiempo de operación de 20 días, la temperatura del fondo y del tope alcanzan un valor homogéneo de 200°F (366 K) a las 4 horas, tope, y 10 horas, fondo, después de iniciar la recuperación. Esta tendencia, corrobora la homogeneidad lograda en el lecho.

Figura 29. Flujo de vapor de 400 psi (2758 Pa)



Una vez finalizado el lavado con agua, se procede a pasar vapor a través del lecho para remover el agua libre. Al igual que el flujo de agua, se observó una gran fluctuación en el flujo de vapor para un tiempo de operación de 30 días, debido nuevamente a la baja homogeneidad del lecho. Para un tiempo de operación de 20 días se logra un flujo estable de vapor de 2000 Lb/h en un tiempo de 4 horas.

No se logró la recuperación *in situ* del lecho con 30 días de operación, por lo cual se procedió a instalar las platinas ciegas y entregar a mantenimiento para realizar lavado *ex situ*. Esto ocasiona mayores costos de operación y mayor esfuerzo y exposición de riesgo del personal de operaciones al tener que realizar manipulaciones de válvulas para el bloqueo del equipo, con riesgos asociados a escapes de producto y trabajos a diferentes niveles de piso.

Los resultados evaluados para la recuperación en un tiempo de operación de 20 días, demuestran que las variables de lavado alcanzan un comportamiento estable entre 4 y 8 horas después de iniciado el proceso. Esto permite corroborar que un

tiempo de operación de 20 días garantiza menos saturación del lecho con sustancias ácidas y una mayor homogeneidad del mismo, facilitando que el flujo de agua de lavado alcance el valor recomendado (120 gal/min), mientras que el pH incrementa rápidamente.

5.4 RESULTADOS DEL PRETRATAMIENTO DE LA BAUXITA CON SOLUCIONES BÁSICAS.

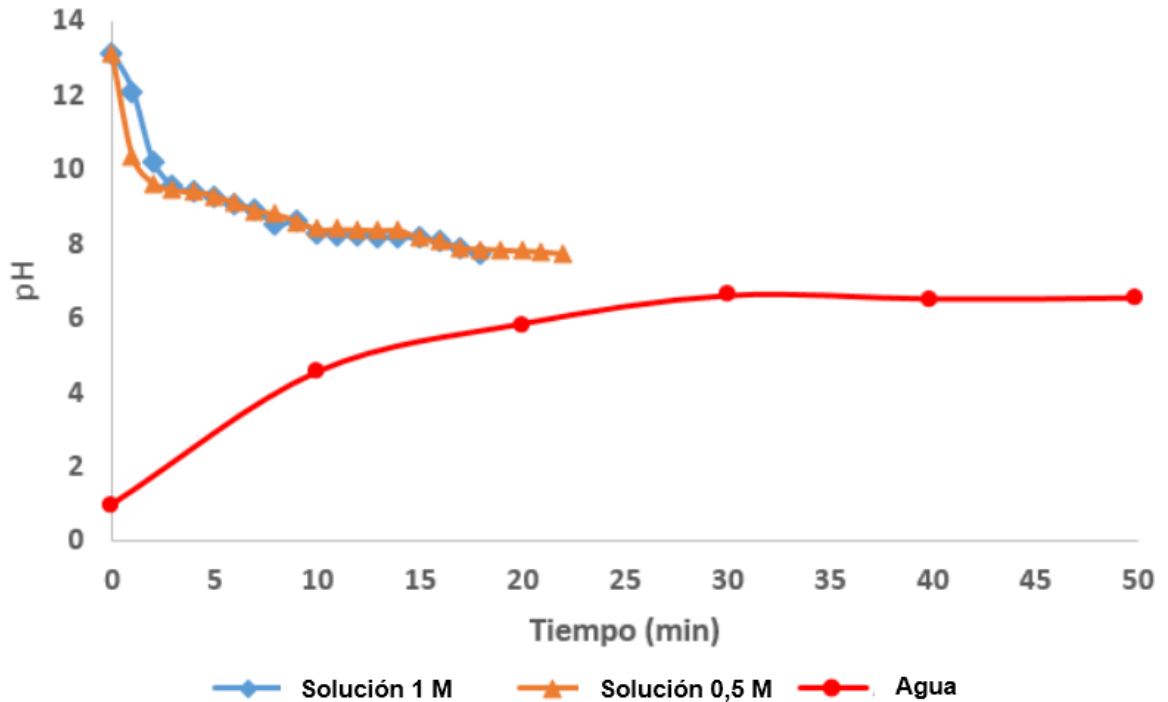
Al introducir la malla de soporte con la bauxita en las soluciones básicas, se observó que la solución se tornó de un color turbio (Figura 30) y parte del material se desprendió de la muestra, pasando a través de la malla hacia la solución. Esto indica que el pre tratamiento con solución básicas podría ayudar a reducir los tamaños de las rocas de bauxita formadas, las cuales son las culpables de las obstrucciones.

Figura 30. Inmersión de la roca de bauxita en las soluciones básicas



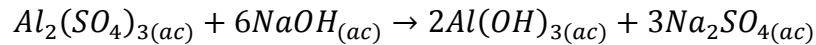
En la Figura 31 se presenta la variación del pH con respecto al tiempo de lavado, utilizando soluciones básicas, y agua fresca.

Figura 29. Tiempo de lavado para las soluciones básicas.

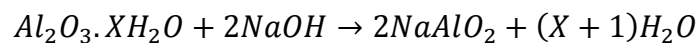


Al comparar los tiempos de recuperación del pH para el pretratamiento con solución básica, no se observa ninguna diferencia entre las dos concentraciones (0,5 M y 1,0 M). Para el caso del pretratamiento con soluciones básicas, se puede observar que en los primeros 5 minutos la reducción del pH con respecto al tiempo es alta, disminuyendo de 13 a cerca de 9 (0,8 unidades de pH/min). Posteriormente la pendiente de la curva disminuye y tarda 14 minutos más hasta lograr el pH del agua fresca (7,74) (0,09 unidades de pH/min). El tiempo de lavado con agua fresca (50 min) fue superior, por lo cual, se puede deducir que el lavado con soluciones básicas es una buena alternativa para disminuir el tiempo de recuperación del lecho de Bauxita.

El sulfato de aluminio formado durante la reacción de la Bauxita con el ácido sulfúrico, reacciona con el hidróxido de sodio formando sulfato de sodio e hidróxido de aluminio según la reacción:



A diferencia del hidróxido de sodio, el hidróxido de aluminio posee una muy baja solubilidad en agua, actuando como una base débil y disminuyendo el pH del agua de lavado rápidamente. La alúmina también puede llegar a reaccionar directamente con el NaOH, según la reacción:



Sin embargo, esta reacción es importante a temperaturas altas (140-150 °C) y altas concentraciones de NaOH, por tanto, se puede concluir que los lavados con soluciones de NaOH no generaran pérdidas significativas del mineral.[\[22\]](#)

El costo adicional por el uso de la soda caustica se estima en \$ 1.818.181 por cada 40 barriles, por lo cual el costo del agua de lavado aumentaría a \$14.999.365 mensuales para el lavado *in situ*. Los equipos tratadores con bauxita (D-4570A/B) están diseñados para manejos de efluentes extremos básicos y ácidos, con un recubrimiento de 2,4 mm de espesor de ALLOY 20 en su interior, además están fabricados en acero ASME SA516, por tanto, el uso de soluciones básicas no sería un problema.

5.5 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LA BAUXITA

Se realizó la difracción de rayos X (DRX) de las muestras de bauxita fresca, usada y lavada con soluciones básicas, sin embargo, los resultados de los análisis no fueron concluyentes al compararlos con los obtenidos por el ICP en un anterior estudio. Por este motivo se excluyeron de los resultados, pero se presentan en el anexo A. Por lo anterior, se procedió a realizar pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de fluorescencia de rayos-X de energía dispersiva (FRX). En la Figura 32, se presenta los resultados de la morfología de la muestra de la bauxita nueva (sin usar) y en la Figura 33 se presenta la morfología de la muestra de la bauxita usada (30 días de operación) respectivamente.

Figura 30. Bauxita nueva

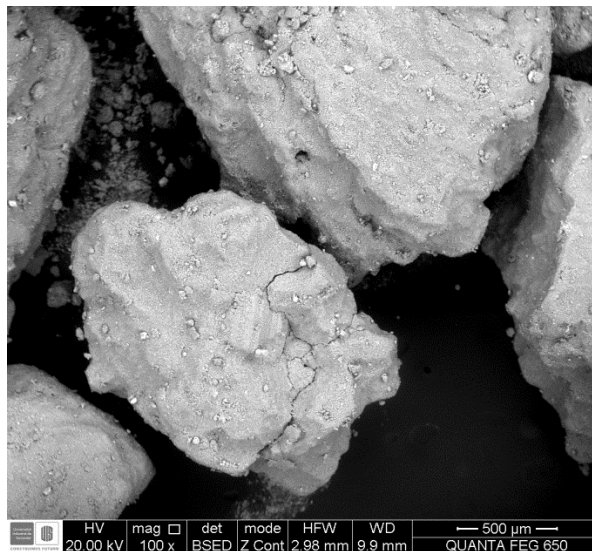
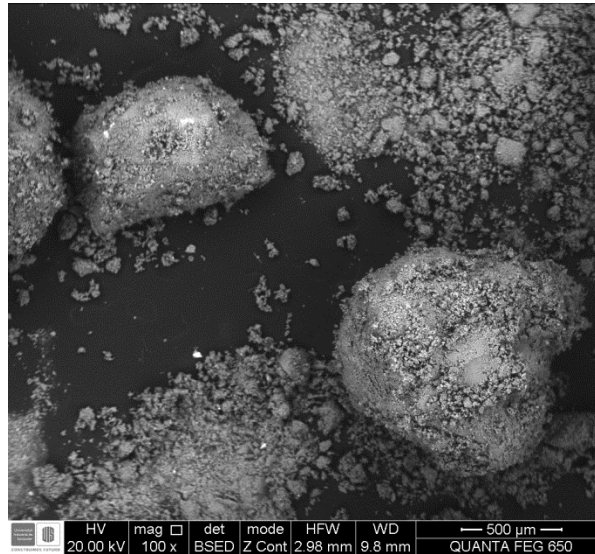


Figura 31. Bauxita usada



Se puede ver con claridad que las rocas de bauxita fresca poseen tamaños más homogéneos, mientras que la Bauxita usada presenta una gran variedad de tamaños de partícula dispersos, lo cual ocasiona la obstrucción durante la operación de la torre adsorbedora, estos resultados coinciden con los obtenidos por el ICP en un estudio anterior [19]. Con respecto a la composición, también se puede observar una diferencia entre las dos muestras como se indica en la Tabla 5.

Tabla 6. Composición de las muestras de Bauxita fresca y usada.

<i>Elemento</i>	<i>Fresca (%p/p)</i>	<i>Usada (%p/p)</i>
C	6,23	8,24
O	52,36	53,34
Al	21,99	2,12
Si	5,81	2,06
S	0,84	13,11
Ti	2,10	1,29
Fe	3,02	0,74

De manera cualitativa se puede decir que la concentración de azufre en la muestra presenta un gran aumento, debido a la saturación con ácido sulfúrico por el exceso de la corrida de operación, mientras que la concentración de Al, Si y Fe disminuye significativamente. Adicionalmente, su estructura pasa de ser de tamaño homogéneo a ser de aspecto rocoso con granulometría variable, de poca adsorción y dilución en agua. Este resultado es coherente con el obtenido en la prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X, ver Figura 33 y Figura 34.

Figura 32. Espectro de Fluorescencia de Rayos-X muestra de bauxita fresca

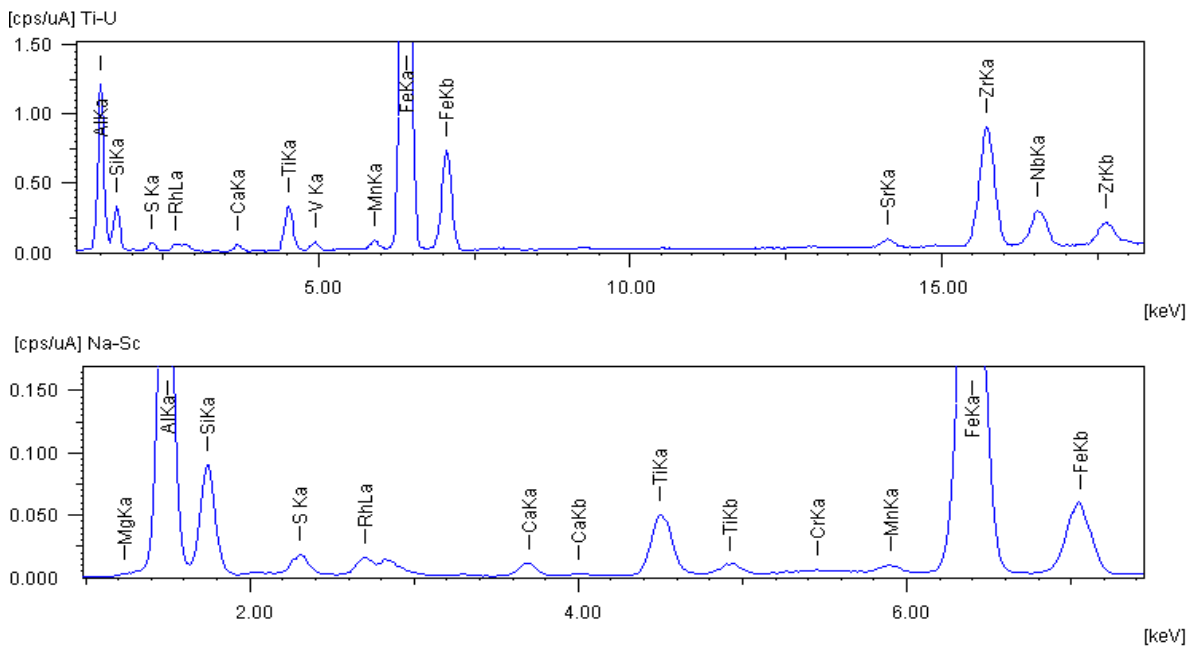
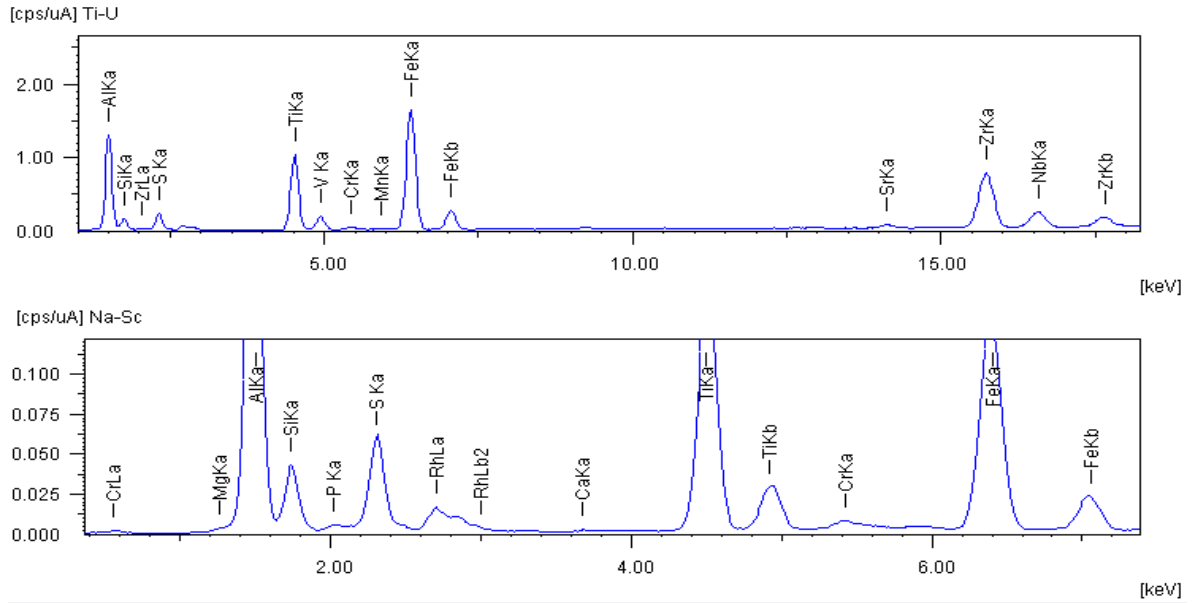


Figura 33. Espectro de Fluorescencia de Rayos-X muestra de bauxita usada



En la Tabla 6 se presenta el comparativo de la composición determinada en la bauxita nueva y usada, a partir de FRX.

Tabla 7. Comparativo de la composición de la bauxita obtenida por FRX

Analito	Bauxita Nueva (%p/p)	Bauxita Usada (%p/p)	Analito(óxido)	Bauxita Nueva (%p/p)	Bauxita Usada (%p/p)
Al	36,23	37,7	Al ₂ O ₃	71,26	68,48
Si	7,38	3,4	SiO ₂	15,78	7,27
Fe	5,01	1,77	Fe ₂ O ₃	7,16	2,53
Ti	0,95	2,99	TiO ₂	1,58	4,96
S	0,38	1,35	SO ₃	0,96	3,38
Mg	0,44	0,48	MgO	0,74	0,8
Ca	0,28	0,04	CaO	0,39	0,05
Zr	0,19	0,13	ZrO ₂	0,26	0,18
Mn	0,09	0,01	MnO	0,12	0,02
Nb	0,05	0,04	NbO	0,06	0,05

Analito	Bauxita Nueva (%p/p)	Bauxita Usada (%p/p)	Analito(óxido)	Bauxita Nueva (%p/p)	Bauxita Usada (%p/p)
V	0,03	0,09	V ₂ O ₅	0,06	0,17
Sr	0,01	0,01	SrO	0,02	0,01
			L.O.I	4,4	9

Los resultados obtenidos son coherentes con los reportados por el ICP [4]. Claramente existe una pérdida de alúmina (Al₂O₃) y sílice (SiO₂) del 4% y 54%, respectivamente, mientras que existe un aumento en la concentración de trióxido de azufre del 254%. Por tanto, basado en los análisis se puede concluir que la absorción de azufre en la bauxita es la fuente de la obstrucción, ya que modifica considerablemente la composición química de la roca, modificando su morfología y granulometría. En el **Anexo B y C** se pueden apreciar los resultados detallados.

6. CONCLUSIONES

- El tiempo de lavado de la bauxita *in situ* es directamente proporcional al tiempo de operación continua de la torre. En promedio se requieren 3,2 horas de lavado de la torre por cada día de operación.
- El tiempo de operación óptimo hallado fue de 26 días, sin embargo, con base en estudios previos se puede deducir que el tiempo de saturación del lecho de Bauxita es cercano a los 21.5 días, por lo cual no se recomienda implementar el resultado hasta obtener información más precisa sobre la saturación del lecho. Por tanto, se considera que el mejor tiempo de operación es de 20 días.
- El lavado de la Bauxita usada con una solución de NaOH entre 0,5 y 1 M, requiere 62% menos de tiempo comparado con el lavado con agua fresca. Adicionalmente el uso de soluciones básicas, podrían llegar a reducir el tamaño de las rocas de bauxita formadas, reduciendo con mayor rapidez la obstrucción del lecho.
- Las aglomeraciones de roca en la torre adsorbedora se deben al cambio en la morfología de la bauxita, la cual se puede evidenciar en el análisis SEM. Este cambio en la morfología se debe probablemente al cambio en la composición de la roca, ya que se reduce la concentración de alúmina y sílice, principales componentes de la bauxita, y aumenta la concentración de óxidos de azufre, como lo sugiere el análisis FRX.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio del tiempo de saturación de la roca de Bauxita con el efluente neto, con el objetivo de implementar el tiempo de operación óptimo hallado. De esta manera se evita interferir con la correcta operación de la planta de alquilación, e incurrir en gastos adicionales por el lavado *ex situ*.
- Implementar el lavado con solución de NaOH en la operación real para corroborar el tiempo de recuperación del lecho de bauxita.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Branzaru, (2001). Introduction to sulfuric acid alkylation unit process design. Stratco, Inc. New York, USA.
- [2] ECOPETROL S.A., (2007) Manual Alquilación 2001_rev.2, Barrancabermeja (Colombia).
- [3] F.J. Sánchez C. and A. Oviedo, (1998) Perspectivas para la producción de alquilato, Ingeniería e Investigación 39, 48-54.
- [4] O.A. Muñoz Espinosa, Informe final RCA D-4570A/B. (Mayo 2014.) Coordinación Ingeniería de Proceso Bases pronóstico Volumétrico, unidades de Cracking II, Ecopetrol S.A.,
- [5] INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY H. Heinemann, K.A. Krieger and W.S.S. (1947) McCarter, Some Physical Properties of Activated Bauxite. Porocel Corporation, Philadelphia Pa 839-.
- [6] E.J. Henley and J.D. Seader, (1988.) Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Ed. Reverté,
- [7] B.A Bogatyrev and V. V Zhukov, (2009) Bauxite Provinces of the World, Geologiya Rudnykh Mestorozhdeni 51 379-396.
- [8] INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY H. (1947) Heinemann, W.A. La Lande, Jr. and W.S.W. McCarter. Activated Bauxite as a catalyst for Polymerization of C4 Olefins. Porocel Corporation, Philadelphia. Pa 1224-1226.

[9] EVALUACION DE ANALISIS CAUSA - RAIZ DE LA PERDIDA DE EFICIENCIA DEL SISTEMA DEL TRATAMIENTO CON BAUXITA EN LA UNIDAD DE ALQUILACION DE LA GRB , (2012) [Recurso Electronico] / Angie Milene Caceres Prada BUCARAMANGA : UIS

[10] In situ remediation of bauxite residue by sulfuric acid leaching and bipolar-membrane electrodialysis, (October 2015) Mayuko Kishida, Takuo Harato, Chiharu Tokoro, Shuji Owada Received 1

[11] Review on treatment and utilization of bauxite residues in China, (14 April 2009) Wanchao Liu, Jiakuan Yang Received

[12] ACID RUNAWAYS IN A SULFURIC ACID ALKYLATION UNIT (2011) Glenn liolios STRATCO November.

[13] ATYPICAL ALKYLATION ANECDOTES Tony Parker STRATCO (November, 2001)

[14] Alkylation Best Practices for the New Millennium (February 27, 2001) David C. Graves Ken Kranz, David M. Buckler ,J. Randall Peterson STRATCO

[15] ALKYLATION CHEMISTRY (May, 2003) Mechanisms, operating variables, and olefin interactions Ken Kranz STRATCO

[16] ON-LINE ANALYTICAL OPTIONS FOR ACID MONITORING (September, 1999) Diane Brabston Staff Process Engineer

[17] CORROSION AND FOULING IN SULFURIC ACID ALKYLATION UNITS Randy Peterson STRATCO, (November. 2001)

[18] Olefin Interactions in Sulfuric Acid Catalyzed Alkylation Ken Kranz STRATCO, (April. 1998)

[19] Khan & Hussain, (July 1994); Momade & Sraku-Lartey, (April 2010)

[20] Gordana Ostojić, et al., (V-1 2014) Chemical-mineralogical characterization of bauxites from different deposits Contemporary Materials,

[21] KAOLINIZATION OF BAUXITE: A STUDY IN THE VLASENICA BAUXITE AREA, YUGOSLAVIA. I. ALTERATION OF MATRIX 1 (APRIL 2015)

[22] Surface and bulk activation of a siliceous bauxite during attrition milling T.C. Alex, Rakesh Kumar (12 January 2017)

[23] Aluminum production via the chlorination of aluminum chloride hexahydrate (ach) (Feb 16, 1984) Edward L Cambridge, Raouf O Loutfy, James C Withers.

[24] Kinetics of the Leaching Process of an Australian Gibbsite Bauxite by (2016) Hydrochloric Acid Volume Article ID 5813542, 6 pages

[25] Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina Subhashini Ghorai, K.K. Pant (1 September 2005)

BIBLIOGRAFÍA

Acid Runaways in a Sulfuric Acid Alkylation Unit. Glenn Iolios STRATCO November. 2011

Alkylation Best Practices for the New Millennium. David C. Graves Ken Kranz, David M. Buckler, J. Randall Peterson STRATCO. February 27, 2001

Alkylation Chemistry. Mechanisms, operating variables, and olefin interactions Ken Kranz STRATCO. May, 2003

Aluminum production via the chlorination of aluminum chloride hexahydrate (ach) Edward L Cambridge, Raouf O Loutfy, James C Withers. Feb 16, 1984

Atypical Alkylation Anecdotes Tony Parker STRATCO. November, 2001

Bogatyrev, B.A., and Zhukov, V.V. Bauxite Provinces of the World, Geologiya Rudnykh Mestorozhdenni 51 379-396. 2009

BRANZARU, J. Introduction to sulfuric acid alkilation unit process design. Stratco, Inc. New York, USA. 2001.

Corrosion and fouling in sulfuric acid alkylation units Randy Peterson STRATCO, November. 2001.

ECOPETROL S.A. Manual Alquilación 2001_rev.2, Barrancabermeja (Colombia). 2007

Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina Subhashini Ghorai, K.K. Pant. 1 September 2005

Evaluación de análisis causa - raíz de la pérdida de eficiencia del sistema del tratamiento con bauxita en la unidad de alquilación de la GRB [Recurso Electronico] / Angie Milene Caceres Prada BUCARAMANGA: UIS. 2012

Gordana Ostojic, et al., Chemical-mineralogical characterization of bauxites from different deposits Contemporary Materials. V-1 2014

Henley, E.J. and Seader, J.D. Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Ed. Reverté. 1988

In situ remediation of bauxite residue by sulfuric acid leaching and bipolar-membrane electrodialysis, Mayuko Kishida, Takuo Harato, Chiharu Tokoro, Shuji Owada Received 1. October 2015

Industrial And Engineering Chemistry H. Heinemann, K.A. Krieger and W.S.S. McCarter, Some Physical Properties of Activated Bauxite. Porocel Corporation, Philadelphia. 1947. Pág. 839

Industrial And Engineering Chemistry H. Heinemann, W.A. La Lande, Jr. and W.S.W. McCarter. Activated Bauxite as a catalyst for Polymerization of C4 Olefins. Porocel Corporation, Philadelphia. Pa 1224-1226. 1947

Kaolinization of bauxite: a study in the vlasenica bauxite area, yugoslavia. I. Alteration of matrix 1. April 2015

Khan & Hussain, July 1994; Momade & Sraku-Lartey, April 2010

Kinetics of the Leaching Process of an Australian Gibbsite Bauxite by Hydrochloric Acid Volume Article ID 5813542. 2016. Pág. 6

Muñoz Espinosa, O.A. Informe final RCA D-4570A/B. Coordinación Ingeniería de Proceso Bases pronóstico Volumétrico, unidades de Cracking II, Ecopetrol S.A. Mayo 2014

Olefin Interactions in Sulfuric Acid Catalyzed Alkylation Ken Kranz STRATCO, April. 1998

On-Line Analytical Options for Acid Monitoring. Diane Brabston Staff Process Engineer. September, 1999

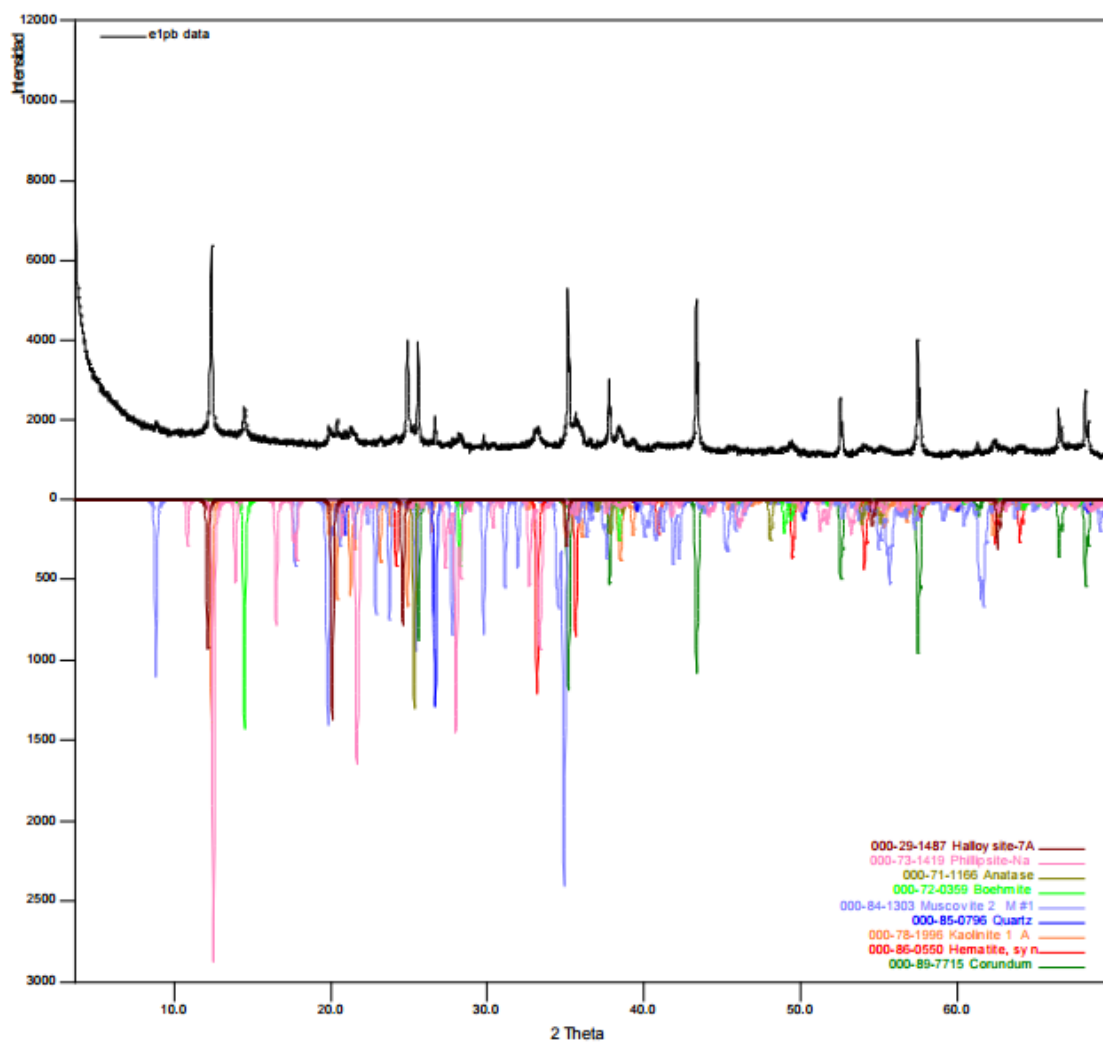
Rakesh Kumar, Alex, Surface and bulk activation of a siliceous bauxite during attrition milling T.C. 12 January 2017

Review on treatment and utilization of bauxite residues in China, Wanchao Liu, Jiakuan Yang Received. 14 April 2009

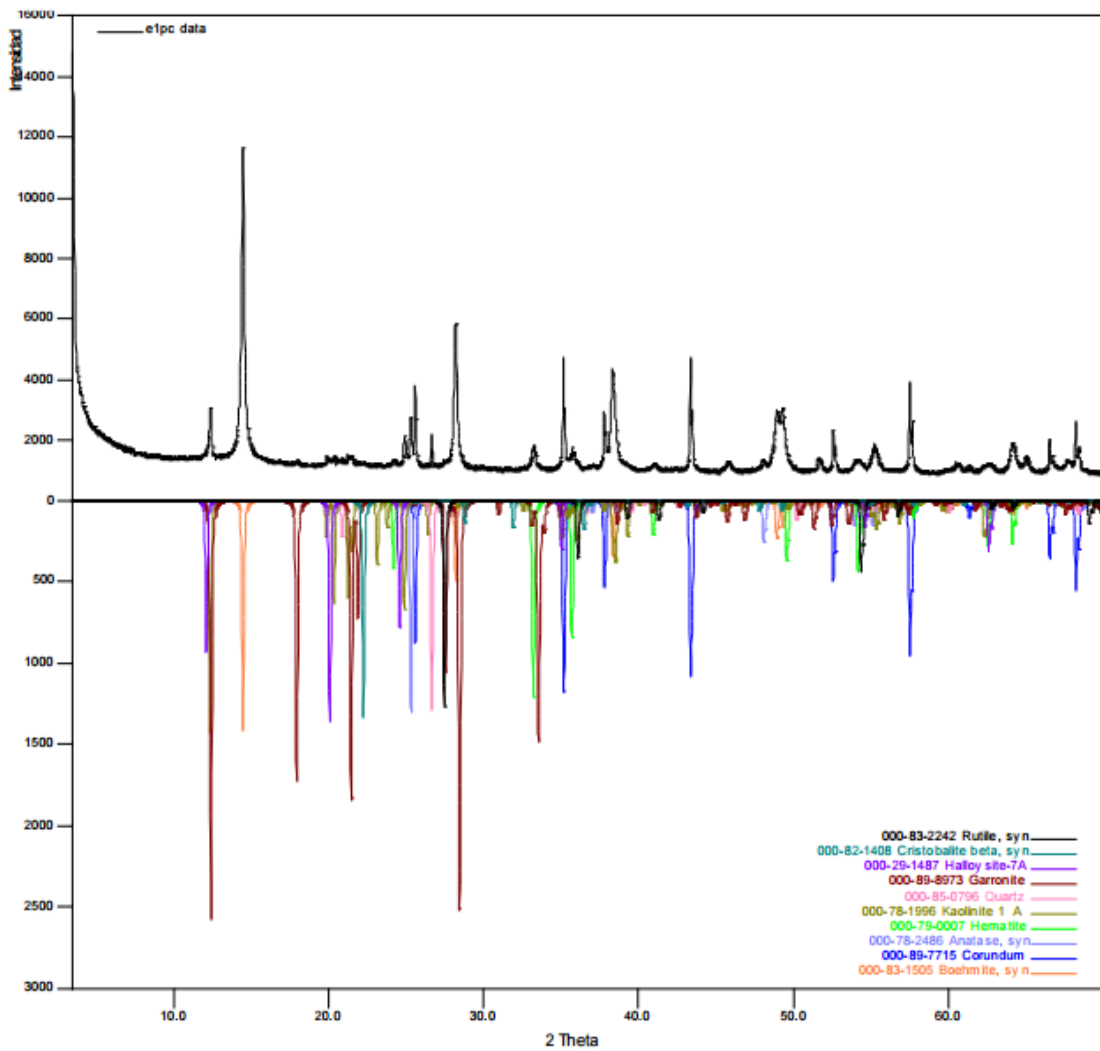
Sánchez C., F.J. and Oviedo, A. Perspectivas para la producción de alquilato, Ingeniería e Investigación 39, 48-54. 1998.

ANEXOS

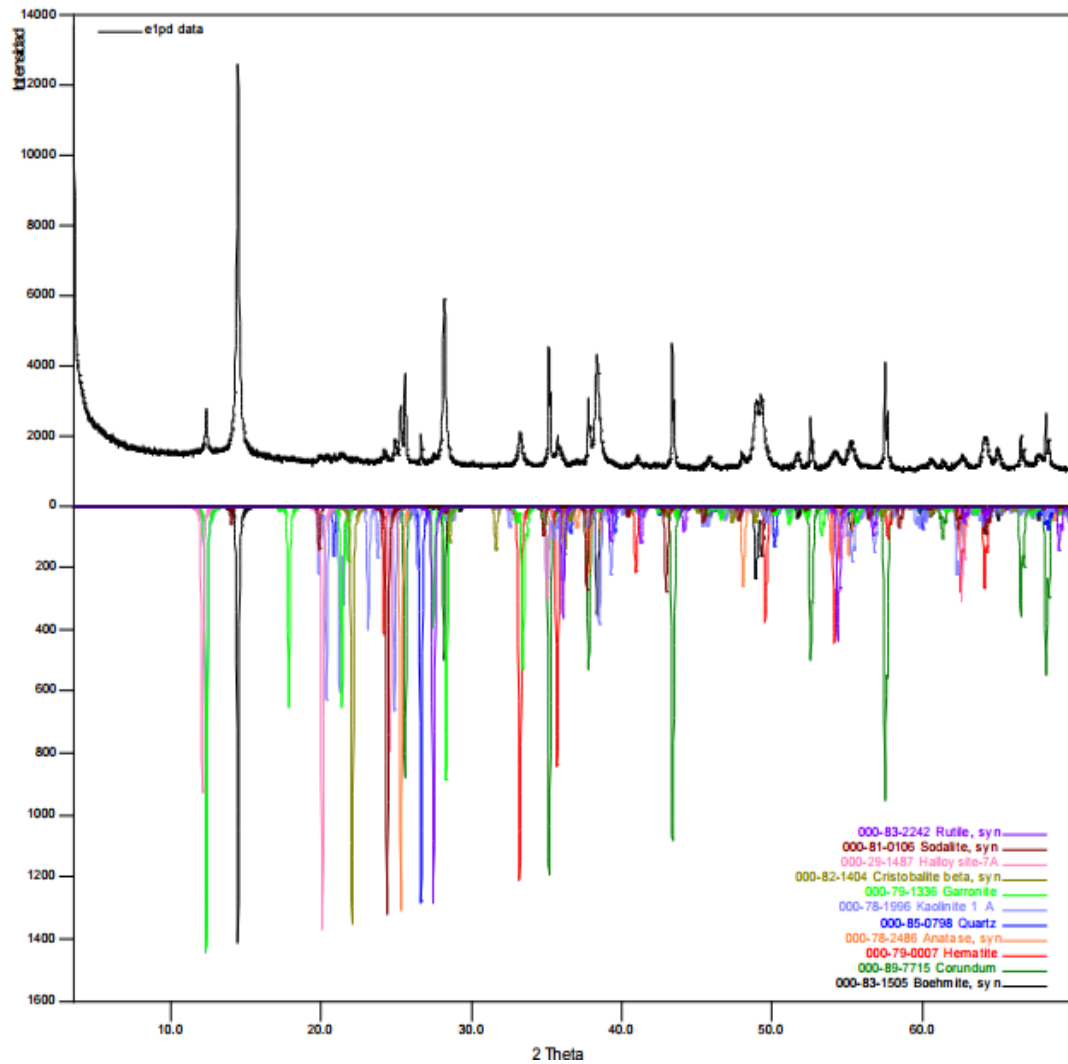
ANEXO A. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BUBASE01.



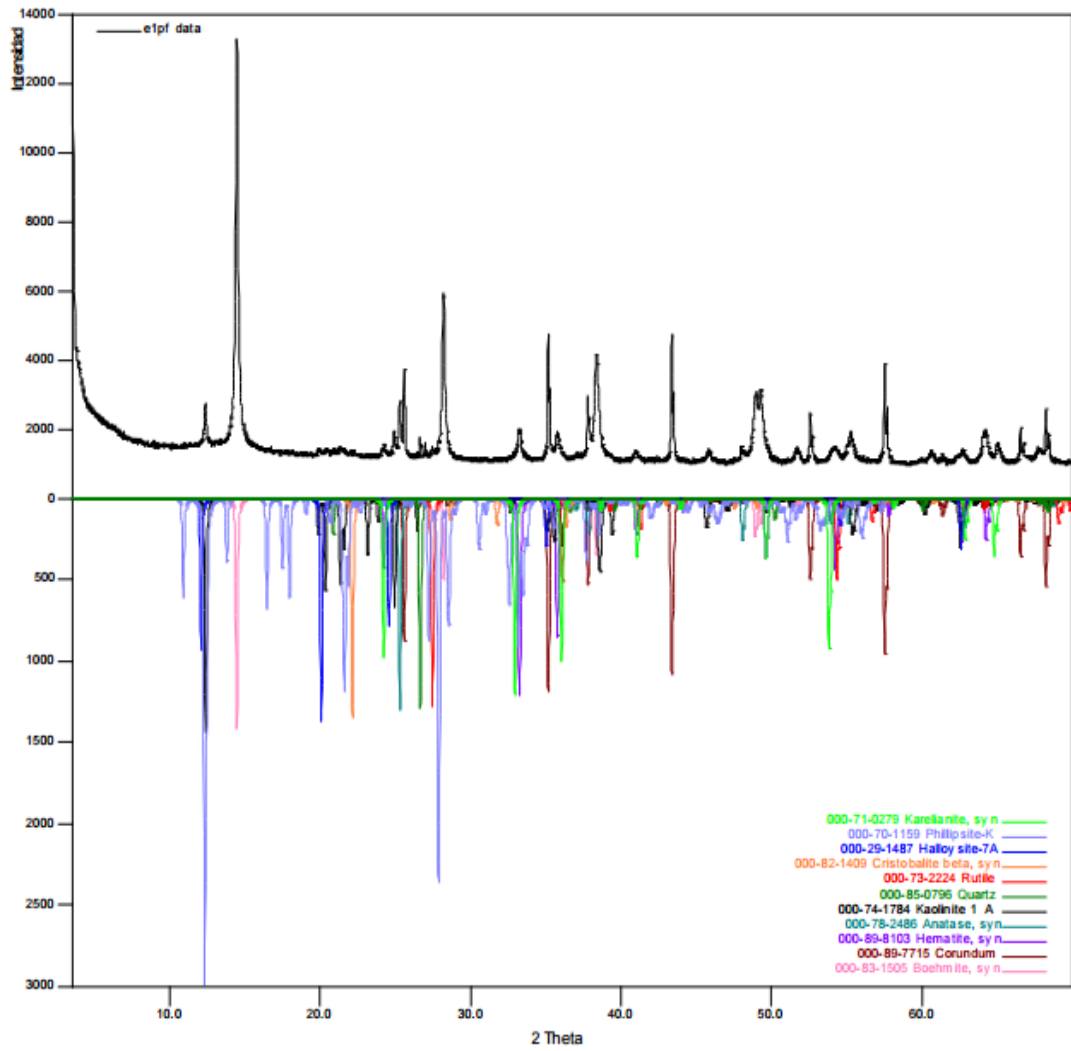
**ANEXO B. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra
BAUBASE02.**



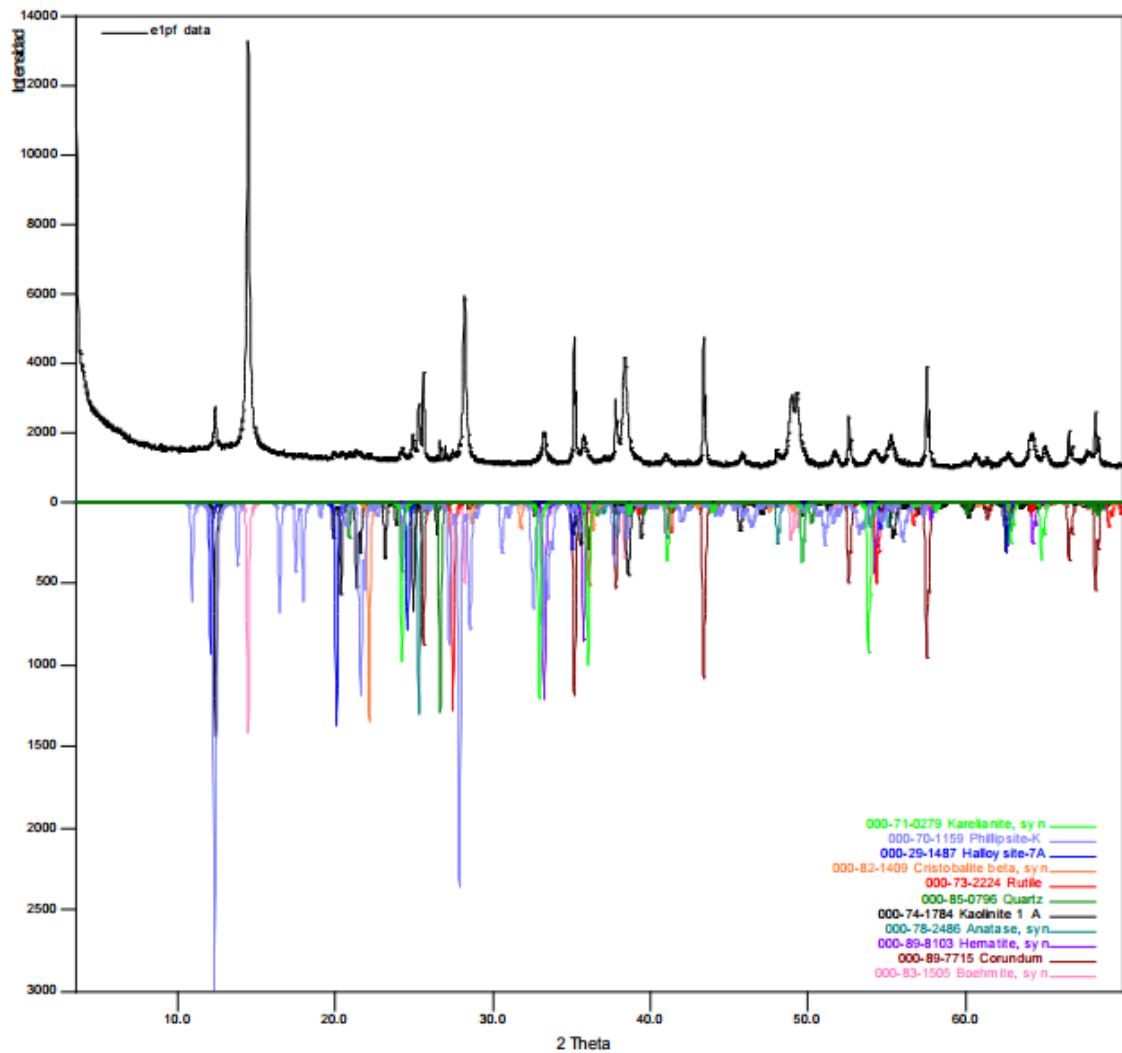
ANEXO C. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUSO05.



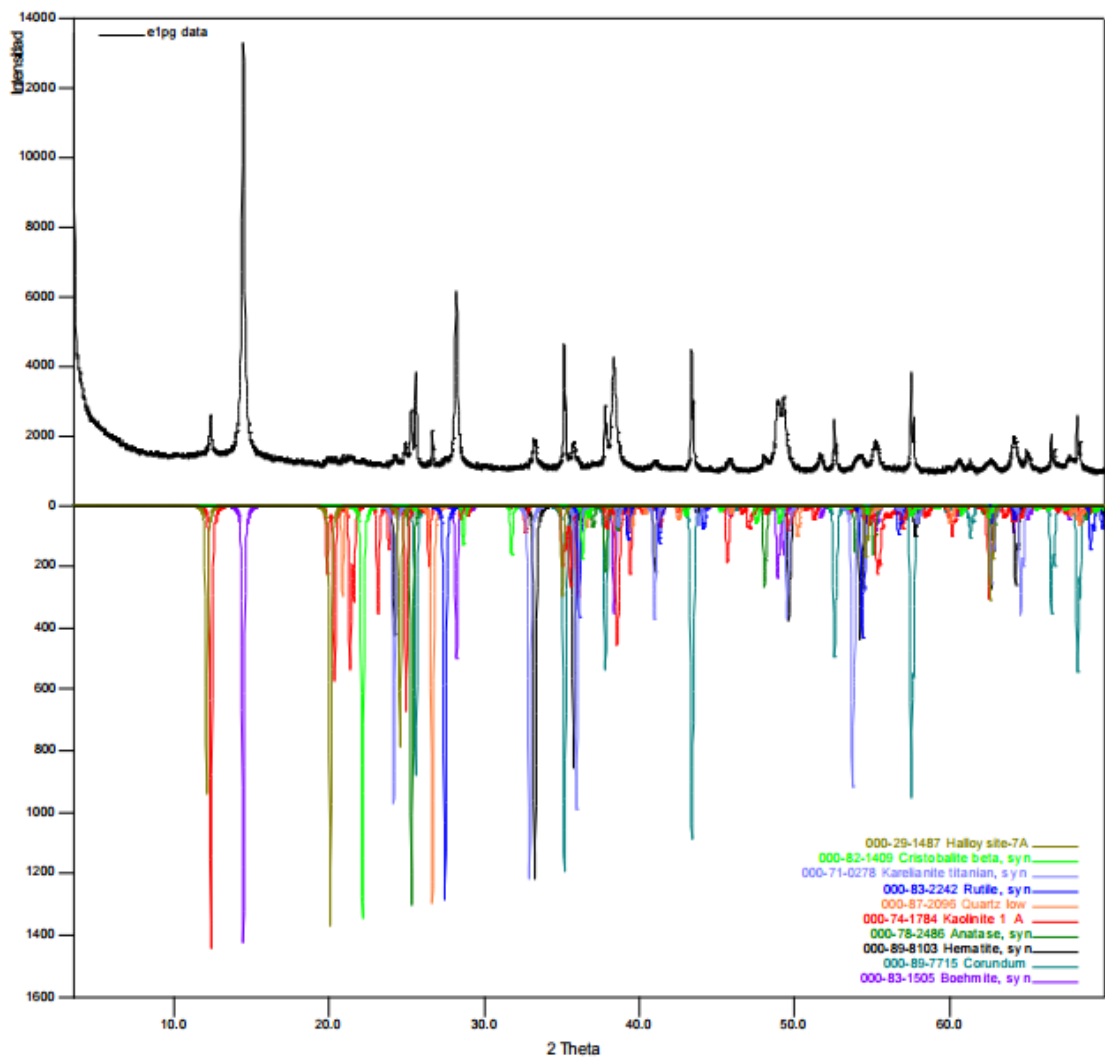
ANEXO D. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUSO010.



ANEXO E. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUACI05.



ANEXO F. Análisis comparativo por difracción de rayos X de la muestra BAUACI10.



ANEXO G. Análisis de la muestra BAUBASE01

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	$Fe_2 O_3$	000-86-0550	Hematita	3,6%
	$Al_2 (Si_2 O_5) (OH)_4$	000-78-1996	Caolinita	14,6%
	$Si O_2$	000-85-0796	Cuarzo	0,7%
	$K Al_3 Si_3 O_{10} (OH)_2$	000-84-1303	Moscovita tratada térmicamente	2,7%
	$Al O OH$	000-72-0359	Bohemita	2,1%
	$Ti O_2$	000-71-1166	Anatasa	0,9%
	$Na_4 K Al_5 Si_{11} O_{32} (H_2 O)_{10}$	000-73-1419	Phillipsita sódica	1,0%
	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$	000-29-1487	Halloysita	*N.C
Total Cristalino				25,6%
Amorfos y otros				74,4%

ANEXO H. Análisis de la muestra BAUBASE02

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	000-79-0007	Hematita	4,1%
	$\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$	000-78-1996	Caolinita	12,6%
	Ti O_2	000-83-2242	Rutilo	0,7%
	Si O_2	000-85-0796	Cuarzo	1,0%
	Si O_2	000-82-1408	Cristobalita	0,7%
	Al O O H	000-83-1505	Bohemita	55,9%
	Ti O_2	000-78-2486	Anatasa	3,5%
	$\text{Ca}_2.89 (\text{Al}_5.84 \text{Si}_{10.16} \text{O}_{32}) (\text{H}_2 \text{O})_{16.32}$	000-89-8973	Garronita	1,7%
	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$	000-29-1487	Halloysita	*N.C
Total Cristalino				80,2%
Amorfos y otros				19,8%

ANEXO I. Análisis de la muestra BAUSO05

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	Fe_2O_3	000-79-0007	Hematita	5,7%
	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	000-78-1996	Caolinita	8,2%
	TiO_2	000-83-2242	Rutilo	0,6%
	SiO_2	000-85-0798	Cuarzo	0,9%
	SiO_2	000-82-1404	Cristobalita	0,7%
	$AlOOH$	000-83-1505	Bohemita	62,5%
	TiO_2	000-78-2486	Anatasa	3,8%
	$Na_8Ca_{2.82}(Al_6Si_{10}O_{32})(H_2O)_{12.08}$	000-79-1336	Garronita	1,1%
	$Na_8(Al_6Si_6O_{24})Br_2$	000-81-0106	Sodalita	0,3%
	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	000-29-1487	Halloysita	*N.C
Total Cristalino				83,7%
Amorfos y otros				16,3%

ANEXO J. Análisis de la muestra BAUSO10

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	Fe_2O_3	000-79-0007	Hematita	5,3%
	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	000-74-1784	Caolinita	9,5%
	TiO_2	000-83-2242	Rutilo	0,7%
	SiO_2	000-85-0796	Cuarzo	0,5%
	SiO_2	000-82-1408	Cristobalita	0,9%
	AlOOH	000-83-1505	Bohemita	54,1%
	TiO_2	000-78-2486	Anatasa	3,6%
	$\text{Ca}_{1.64}\text{K}_2\text{Si}_{10.67}\text{Al}_{5.33}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	000-70-1159	Phillipsita potásica	N.C
	$(\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9})_2\text{O}_3$	000-71-0279	Karelianita	0,8%
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	000-76-0631	Nacrita	N.C
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	000-29-1487	Halloysita	*N.C
	Total Cristalino			
Amorfos y otros				24,6%

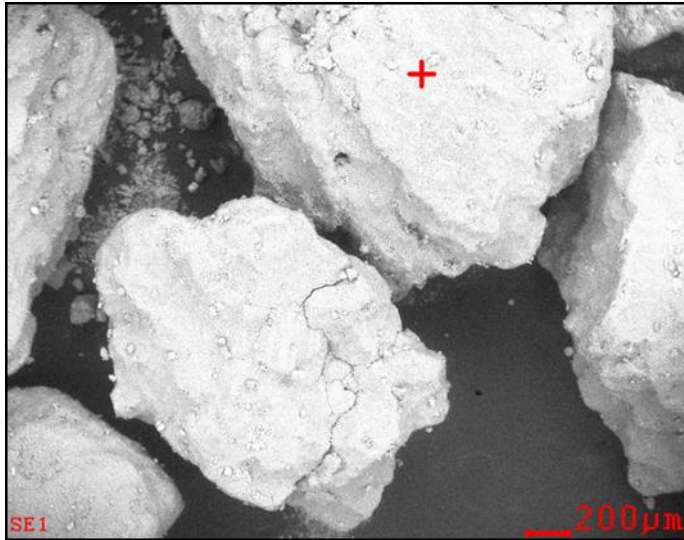
ANEXO K. Análisis muestra BAUACI05

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	Fe_2O_3	000-89-8103	Hematita	4,4%
	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	000-74-1784	Caolinita	8,1%
	TiO_2	000-73-2224	Rutilo	0,8%
	SiO_2	000-85-0796	Cuarzo	0,9%
	SiO_2	000-82-1409	Cristobalita	0,6%
	$AlOOH$	000-83-1505	Bohemita	60,8%
	TiO_2	000-78-2486	Anatasa	3,2%
	$Ca_{1.64}K_2Si_{10.67}Al_{5.33}O_{32}(H_2O)_{12}$	000-70-1159	Phillipsita potásica	N.C
	$(Ti_{0.1}V_{0.9})_2O_3$	000-71-0279	Karelianita	0,7%
	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	000-29-1487	Halloysita	*N.C
Total Cristalino				79,5%
Amorfos y otros				20,5%

ANEXO L Análisis muestra BAUACI10

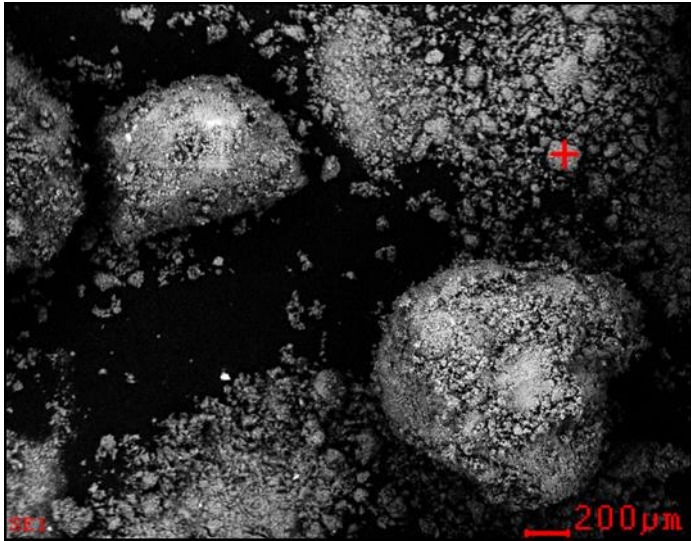
	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	$Fe_2 O_3$	000-89-8103	Hematita	4,9%
	$Al_2 (Si_2 O_5) (OH)_4$	000-74-1784	Caolinita	7,4%
	$Ti O_2$	000-83-2242	Rutilo	1,1%
	$Si O_2$	000-87-2096	Cuarzo	1,2%
	$Si O_2$	000-82-1409	Cristobalita	N.C
	$Al O O H$	000-83-1505	Bohemita	60,5%
	$Ti O_2$	000-78-2486	Anatasa	3,7%
	$(Ti_{0.3} V_{0.7})_2 O_3$	000-71-0278	Karelianita	0,4%
	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$	000-29-1487	Halloysita	*N.C
Total Cristalino				79,2%
Amorfos y otros				20,8%

ANEXO M. Foto microscópica de muestra de bauxita nueva



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	09.95	15.99
<i>OK</i>	43.61	52.62
<i>AlK</i>	35.44	25.36
<i>SiK</i>	05.81	03.99
<i>SK</i>	00.84	00.50
<i>TiK</i>	00.59	00.24
<i>FeK</i>	03.78	01.31
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

ANEXO N. Foto microscópica de muestra de bauxita nueva Tendencia de la distribución de los compuestos de bauxita nueva



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	08.24	12.98
<i>OK</i>	51.54	60.98
<i>AlK</i>	23.03	16.16
<i>SiK</i>	02.06	01.39
<i>SK</i>	13.11	07.74
<i>TiK</i>	01.29	00.51
<i>FeK</i>	00.74	00.25
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

ANEXO O. Tendencia de la distribución de los compuestos bauxita usada

