

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DEL MATERIAL VOLÁTIL
POR ARRASTRE DE VAPOR DE CARBONES COQUIZABLES DE LA REGIÓN DE
SAMACÁ (BOYACÁ)

ALEXANDER QUITIAN ARCINIEGAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA

2007

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DEL MATERIAL VOLÁTIL
POR ARRASTRE DE VAPOR DE CARBONES COQUIZABLES DE LA REGIÓN DE
SAMACÁ (BOYACÁ)

ALEXANDER QUITIAN ARCINIEGAS

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Químico

Director de Proyecto
ING. JORGE LUIS GROSSO VARGAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA

2007

A Dios quien ha estado conmigo en todo momento y siempre me ha brindado su amor y su misericordia. Él es mi inspiración, mi fortaleza, el Amigo que nunca me ha fallado.

A la memoria de mis abuelitos María y José por su cariño y sus consejos. Algún día nos reuniremos de nuevo.

A mis padres, a su amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos, Leonardo y Paola. Con ellos he pasado los mejores días de mi vida.

Alex

AGRADECIMIENTOS

Al Ing. Jorge Luís Grosso Vargas por toda su amistad, su colaboración incondicional y sus sabios consejos necesarios en la ejecución del presente trabajo y mi formación profesional.

Al Dr. Álvaro Ramírez García por su apoyo en la ejecución de este proyecto.

Al Ing. Guillermo Aceros por la colaboración en los análisis térmicos.

A los técnicos Eduardo, Wilson, Pedro Caldas, por la ayuda en el montaje de la planta piloto.

A mis amigos Adriana Lucía Guerrero y Luís Eduardo Vaca por toda su colaboración y consejo.

A todos mis amigos y compañeros de la Universidad con quienes pase muchos momentos difíciles y de los cuales guardaré grandes y felices recuerdos.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. ASPECTOS GENERALES.....	2
1.1 PIROLISIS DEL CARBÓN.....	2
1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA PIROLISIS DEL CARBÓN.....	2
1.3 PROCESO DE PRODUCCIÓN ACTUAL DEL COQUE EN COLOMBIA.....	3
1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO ACTUAL.....	5
2. DISEÑO Y DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS EN LA COQUIZACIÓN DE CARBONES METALÚRGICOS.....	7
2.1 SOBRECALENTADOR DE VAPOR.....	7
2.1.1 Sobrecalentador de vapor Auxiliar.....	9
2.1.2 Sistema de Control.....	9
2.2 REACTOR TUBULAR ROTATORIO.....	10
2.3 TANQUE DE SEPARACIÓN.....	12
2.4 MEDIDOR DE FLUJO.....	12
2.5 CONDENSADORES.....	13
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN.....	15
3.1.1 Análisis Próximo, Índice de Hinchamiento y Contenido de Azufre.....	15
3.1.2 Análisis Térmicos	17
3.2 OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO.....	17
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.....	18

3.3.1 Producto Sólido.....	18
3.3.2 Producto Líquido.....	18
3.3.3 Producto Gaseoso.....	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN.....	19
4.1.1 Análisis Próximo.....	19
4.1.2 Análisis Térmicos	19
4.2 ANÁLISIS DEL PROCESO.....	23
4.2.1 Coloración del Agua Condensada.....	23
4.2.2 Crudo.....	24
4.2.3 Gas de Carbón.....	24
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS SÓLIDOS.....	26
4.3.1 Apariencia.....	26
4.3.2 Tamaño de Partícula.....	26
4.3.3 Análisis Próximo.....	27
4.3.4 Análisis Térmicos.....	27
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS	30
4.4.1 Agua Condensada.....	31
4.4.2 Aceite Ligero y Alquitrán.....	31
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL GAS DE CARBÓN.....	32
CONCLUSIONES.....	33
RECOMENDACIONES.....	34
BIBLIOGRAFIA.....	35
APÉNDICES.....	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Características típicas para un carbón metalúrgico.....	3
Tabla 2. Caracterización de un coque metalúrgico colombiano.....	5
Tabla 3. Condiciones de diseño del sobrecalentador	7
Tabla 4. Calor necesario para sobrecalentar el vapor.....	8
Tabla 5. Potencia de la resistencia sumergible.....	9
Tabla 6. Comparación de los diferentes hornos convencionales con el horno tubular rotatorio.....	10
Tabla 7. Condiciones de diseño par el medidor de flujo.....	13
Tabla 8. Requerimientos del sistema de enfriamiento.....	13
Tabla 9. Resumen de los análisis próximos, índice de hinchamiento y contenido de azufre...	15
Tabla 10. Análisis Próximo e Índice de Hinchamiento para el carbón Pescaderito.....	19
Tabla 11. Resumen de las propiedades pirolíticas del carbón Pescaderito.....	21
Tabla 12. Propiedades de Combustibilidad del Carbón Pescaderito.....	22
Tabla 13. Resumen de las condiciones de operación	23
Tabla 14. Rendimiento de los Productos obtenidos.....	25
Tabla 15. Análisis próximo de los semicoques.....	27
Tabla 16. Regiones y temperaturas características de la pirolisis del carbón y los semicoques.....	30
Tabla 17. Contenido de sulfuro, sulfatos y sulfitos en el agua condensada.....	30
Tabla 18. Densidades del aceite ligero.....	31
Tabla 19. Densidades del alquitrán.....	31
Tabla 20. Fracciones en base húmeda del aceite ligero y alquitrán de la segunda prueba.....	32
Tabla 21. Composición Promedio de los gases del carbón.....	32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de manufactura del coque.....	4
Figura 2. Batería de Hornos Colmena.....	4
Figura 3. Ventajas de los Procesos Tradicionales de producción de coque en Colombia.....	5
Figura 4. Desventajas del proceso actual de manufactura del coque en Colombia.....	6
Figura 5. Detalle del montaje realizado a las resistencias de alambre.....	8
Figura 6. Sobrecalentador.....	8
Figura 7. Resistencia sumergible de 3600 W.....	9
Figura 8. Sistema de Control.....	10
Figura 9. Reactor y su tornillo interno.....	11
Figura 10. Vistas laterales del reactor tubular rotatorio.....	11
Figura 11. Tanque de separación.....	12
Figura 12. Platina de orificio instalada.....	13
Figura 13. Sistema de Enfriamiento de la planta piloto.....	13
Figura 14. Diagrama de la Planta Piloto.....	15
Figura 15. Procedimiento Experimental.....	16
Figura 16. Curvas TGA y DTG en atmósfera inerte de nitrógeno del carbón Pescaderito.....	20
Figura 17. Curvas TGA y DTG en atmósfera oxidante de oxígeno del carbón Pescaderito.....	20
Figura 18. Curva de Calor y Flujo de Calor Acumulado en atmósfera inerte de nitrógeno del carbón Pescaderito.....	22
Figura 19. Curva de calor de combustión y flujo de calor de combustión en para el carbón Pescaderito.....	23
Figura 20. Evolución de la coloración del agua condensada.....	24
Figura 21. Alquitrán y aceite ligero producido. A la izquierda indicador de nivel.....	24
Figura 22. Presión en el reactor y en el tanque de almacenamiento para la primera prueba.....	24
Figura 23. Presión en el reactor y en el tanque de almacenamiento para la segunda prueba.....	25
Figura 24. Llama producida por los gases del carbón.....	25
Figura 25. Comparación entre la apariencia del carbón (izquierda) y la del combustible obtenido en la primera prueba (derecha).....	26
Figura 26. Comparación entre la apariencia de los productos de la primera (izquierda) y la segunda prueba (derecha).....	26
Figura 27. Comparación de los diámetros medio de partícula de los productos sólidos obtenidos.....	27
Figura 28. Curvas TGA y DTG para la pirolisis (derecha) y la combustión (izquierda) para el combustible obtenido en la primera prueba.....	28
Figura 29. Curvas TGA y DTG para la pirolisis (derecha) y la combustión (izquierda) para el combustible obtenido en la segunda prueba.....	28
Figura 30. Curvas DSC de la pirolisis en nitrógeno de las muestras del semicoque de la primera prueba (derecha) y la segunda prueba (izquierda).....	29
Figura 31. Análisis calorimétrico de la combustión de los semicoques de la primera (a la izquierda) y segunda (a la derecha) prueba.....	30

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DEL MATERIAL VOLÁTIL POR ARRASTRE DE VAPOR A PARTIR DE CARBONES COQUIZABLES DE LA REGIÓN DE SAMACÁ (BOYACÁ)*

Autor: Alexander Quitian Arciniegas.**

Palabras Claves: Pirolisis, coque, semi-coque, alquitrán, aceite ligero, carbón metalúrgico, gas de carbón.

El coque se utiliza para reducir el mineral de hierro y aportar carbono en la fundición del acero, actualmente su producción se realiza en hornos de pampa, hornos colmena y hornos semisolera. En todos estos procesos, los subproductos generados no pueden recuperarse porque se mezclan con los gases de combustión y algunos se descomponen formando H_2 y CO. Además, todos estos gases van a parar a la atmósfera y de acuerdo a la normatividad ambiental vigente ninguno de estos hornos cumple con los estándares de emisión establecidos.

El desconocimiento de la pirolisis del carbón sumado a la falta de oportunidades tecnológicas ha permitido la sub-utilización del carbón metalúrgico mediante los procesos en estos tipos de hornos. Bajo estas premisas, se desarrolló un proceso para la recuperación del material volátil de un carbón metalúrgico de la mina de Pescaderito ubicada en Samacá (Boyacá) y para tal fin, se diseñó, construyó, montó y se puso en marcha una planta piloto para la coquización de este carbón.

Con el presente trabajo, se pretende iniciar el estudio de la pirolisis con vapor del carbón, brindando nuevas alternativas técnicas para la producción de coque y a la vez satisfacer algunas exigencias de las autoridades ambientales.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingeniería Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: GROSSO, Jorge Luís. Ingeniero Químico, Ms.c

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR THE RECOVERY OF THE VOLATILE MATERIAL BY DRAG STEAM FROM A COKING COAL OF THE SAMACÁ REGION (BOYACÁ)*

Author: Alexander Quitian Arciniegas.**

Key words: Pyrolysis, coke, semicoke, coal tar, coking coal, coal gas, coal oil.

The coke is used to reduce the iron mineral and to provide carbon in the smelting of the steel, at the moment its production is made in pampas, beehive and semi-solera furnaces. In all these processes, the generated by-products cannot be recovered because they are mixed with combustion gases and some are decomposed forming H₂ and CO. In addition, all these gases are sent to the atmosphere and according to the environmental laws this furnaces don't fulfill the established standards of emission.

The unknown of the pyrolysis of the coal besides the lack of technological opportunities has allowed the sub-use of the metallurgical coal by means of the processes in these types of furnaces. Under these premises, a process for the recovery of the volatile material of a coking coal of the mine of Pescaderito located in Samacá (Boyacá) was developed and for such aim, it was designed, constructed, mounted and started up a pilot plant for the coking of this coal.

With the present work, it is tried to initiate the study of the pyrolysis with steam of the coal, being offered new technical alternatives for the coke production and simultaneously to satisfy some exigencies with the environmental authorities.

* Work of Degree

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. Chemical Engineering. Director: GROSSO, Jorge Luis. Chemical Engineer, Ms.c.

INTRODUCCIÓN

Colombia exporta 200 mil toneladas de coque al año y genera alrededor de 50 mil empleos, entre directos e indirectos, gracias a una industria basada en hornos^{27, 28}. Hasta el año pasado aparecían registrados 150 hornos de pampa, 1.100 hornos de colmena y 20 hornos semisolera²¹.

En estas plantas se hace la coquización del carbón, es decir, se eliminan las materias volátiles para producir coque y para ello se usa como medio de calentamiento y gas de arrastre los productos de la quema incompleta de combustibles. La pequeña presencia de oxígeno y las altas temperaturas transforman una parte de los subproductos generados en H_2 y CO^3 . El resto no puede recuperarse porque se mezclan con los gases de combustión. Además todos estos gases van a parar a la atmósfera y de acuerdo a la normatividad ambiental vigente ninguno de estos hornos cumple con los estándares de emisión establecidos.

El uso racional y eficiente de la pirolisis del carbón implica el aprovechamiento de los derivados sólidos, líquidos y gaseosos, pues la escasez de recursos energéticos y el alto precio de los combustibles los hace indispensables en muchos procesos de la industria moderna. El desconocimiento de la pirolisis del carbón sumado a la falta de oportunidades tecnológicas ha permitido la sub-utilización del carbón metalúrgico mediante los procesos en estos tipos de hornos.

Bajo estas premisas, se desarrolló un proceso para la recuperación del material volátil de un carbón metalúrgico de la mina de Pescaderito ubicada en Samacá (Boyacá) y para tal fin, se diseñó, construyó, instaló y se puso en marcha una planta piloto para la coquización de este carbón. Se pretende iniciar el estudio de la pirolisis con vapor del carbón, brindando una alternativa tecnológicamente más limpia y eficiente para la producción de coque.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1 PIROLISIS DEL CARBÓN

Es la descomposición térmica del carbón en un ambiente pobre en oxígeno, por calentamiento al vacío o bajo una atmósfera inerte. Tiene diversos nombres como: carbonización, destilación, destilación destructiva entre otros. Para el caso de los carbones bituminosos metalúrgicos recibe el nombre de coquización.

En la pirolisis del carbón, esta descomposición térmica no es más que el rompimiento de su estructura molecular. La descripción de los mecanismos físicos y químicos involucrados la convierten en un complicado fenómeno difícil de predecir y han sido estudiadas por diversos autores. (Véase Apéndice A).

1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA PIROLISIS DEL CARBÓN

Dentro de las variables que afectan la degradación térmica de un carbón están la temperatura, la presión, el tamaño de partícula, el tiempo de residencia y su naturaleza. Algunas de las observaciones que pueden hacerse durante la pirolisis del carbón son: ^{7, 11}

- El grado de carbonización de un carbón es altamente dependiente de la temperatura final a la cual es llevado el proceso de pirolisis.
- El tiempo de residencia requerido para la volatilización de muestras similares de carbón varía con los cambios en el tamaño de partícula¹⁴.
- Las muestras de carbón con diferentes características químicas pueden tener similares características de volatilización.
- Los carbones bituminosos tienden a liberar más productos líquidos mientras los lignitos tienden a liberar más productos gaseosos porque tienen un mayor contenido de gases atrapados en su estructura como CO₂, CH₄, etc. y poseen además una menor proporción C/H.

1.3 PROCESO DE PRODUCCIÓN ACTUAL DEL COQUE EN COLOMBIA

El coque se utiliza principalmente para reducir el mineral de hierro y aportar energía y carbono en la fundición del acero, siendo cada día más apetecido por los mercados internacionales. La aceptación del coque colombiano en el mercado internacional se debe a la calidad de su carbón metalúrgico. Las reservas de este carbón en nuestro país se estiman en un 18,6% del total de reservas carboníferas²¹.

Para responder a esa gran demanda se han construido hornos para esta industria a lo largo de un corredor que se extiende desde el municipio de Pacho, en Cundinamarca, hasta Samacá, la Provincia de Valderrama (Boyacá) y Doña Juana en Norte de Santander. La construcción de nuevos hornos continúa aún, evidenciando el auge de esta industria.

A pesar que la principal materia prima en el procesamiento del coque es el carbón metalúrgico en algunas ocasiones se suelen usar mezclas de carbones hinchables y no hinchables con el fin de mejorar la calidad del coque resultante.

$18\% \leq \text{Contenido de Material Volátil} \leq 25\%$
$30\% \leq \text{Contenido de vitrinita} \leq 70\%$
$84\% \leq \text{Contenido de Carbón en la Vitrinita} \leq 90\%$
$0,8 \leq \text{Reflectancia de la Vitrinita} \leq 1,5$
Índice de Hinchamiento > 3.5
$50\% < \text{Dilatometría} < 140\%$
$10\% > \text{Cenizas}$
$1\% > \text{Azufre}$
$3\% > \text{Fósforo}$

Tabla 1. Características típicas para un carbón metalúrgico²³.

El tratamiento térmico del carbón es la etapa más importante del proceso de fabricación del coque. Comienza con la alimentación del carbón metalúrgico en la cámara del horno de pampa, colmena o semi-solera donde se le retirará el material volátil. Para ello se queman leña o carbón en una sección del horno conocida como hornillas, con el fin de generar los gases calientes producidos por la combustión incompleta, ya que no se alimenta una cantidad uniforme de combustible. Estas hornillas están dispuestas de forma tal, que el combustible no esta en contacto con la carga.

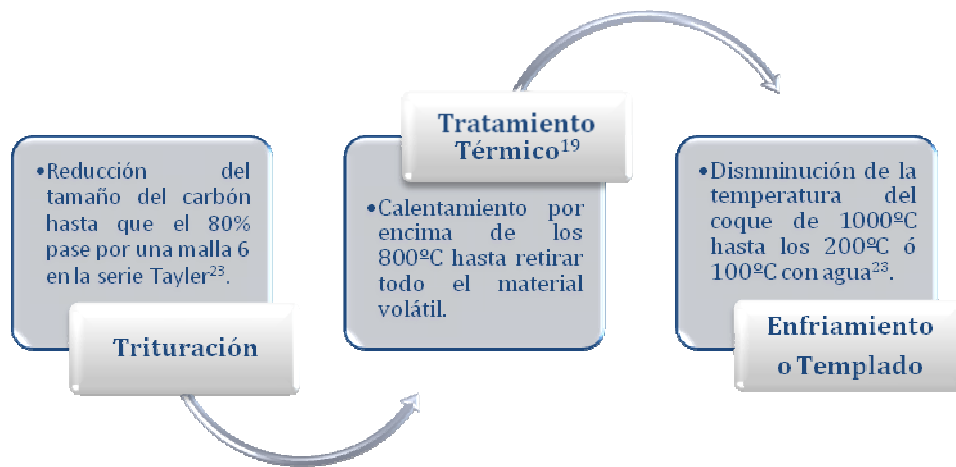


Figura 1. Proceso de manufactura del coque.

Los gases de la combustión alcanzan temperaturas entre los 1100°C y los 1350°C; ascienden a través de la cámara del horno y luego escapan por un ducto colocado en la parte superior. Generalmente se unen dos o más hornos a través de la tubería de descarga de gases formando lo que se conoce como una batería de hornos¹⁹.

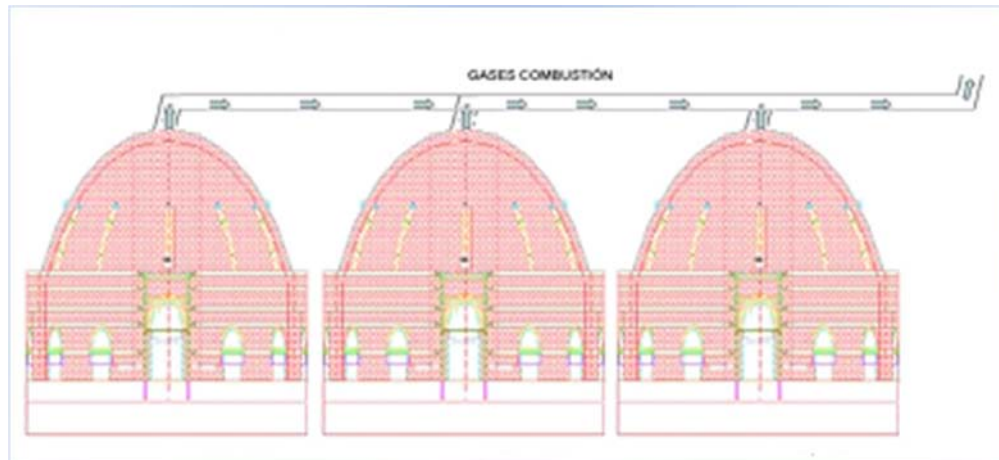


Figura 2. Batería de Hornos Colmena.

El tiempo de operación en los hornos pampa y colmena dura aproximadamente de 48 a 72 horas. En los hornos semisolera el tiempo de coquización es de 24-48 horas. Este horno se diferencia de los hornos colmena y pampa por la recirculación de los gases disminuyendo así, el consumo energético, aumentando la temperatura y reduciendo el tiempo de operación. Los tiempos son altos porque el carbón es mal conductor del calor y a medida que ocurre su

descomposición aumenta su resistencia térmica; a esto se le suma la gran carga de carbón tratado en los hornos y el poco flujo de gases de combustión usado para el calentamiento²¹. El proceso desarrollado es una alternativa que favorece el contacto y disminuye el tiempo de residencia.

Constituyente	%Masa
<i>Análisis Próximo</i>	
Humedad	3,0
Material Volátil	0,5
Carbón Fijo	88,5,
Cenizas	8,1
Poder Calorífico	12180 Btu/lb
<i>Análisis Último</i>	
Carbono	88,4
Hidrógeno	1,1
Oxígeno	0,5
Nitrógeno	0,7
Azufre	2,2
Cenizas	6,9

Tabla 2. Caracterización de un coque metalúrgico colombiano²³.

1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO ACTUAL

Antes de iniciar el desarrollo de un nuevo proceso es necesario conocer las ventajas y desventajas del proceso actual de manufactura con el fin de considerarlas antes del diseño de los equipos. Dentro de las ventajas y problemas más frecuentes encontrados en la producción de coque se encuentran:

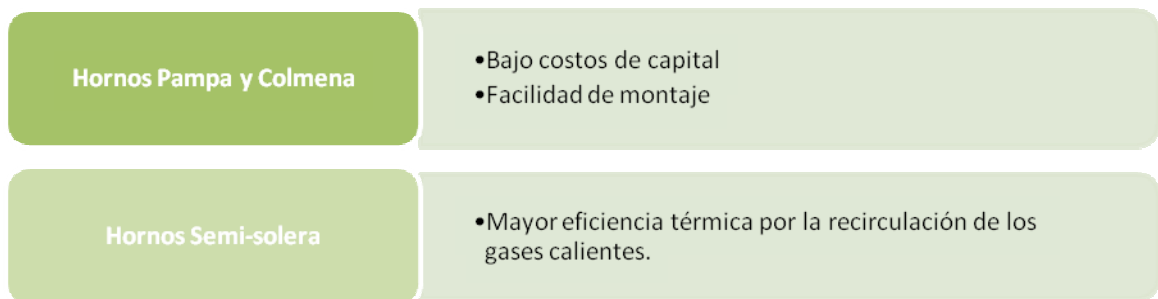


Figura 3. Ventajas de los Procesos Tradicionales de producción de coque en Colombia^{19, 21}.



Figura 4. Desventajas del proceso actual de manufactura del coque en Colombia¹⁹.

2. DISEÑO Y DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS EN LA COQUIZACIÓN DE CARBONES METALÚRGICOS

De acuerdo a los requerimientos (flujo de vapor, temperatura, presión y material de alimentación) necesarios para la ejecución de los trabajos de grado: Mejoramiento de Crudos Pesados, Licuefacción de Carbones y Recuperación de Volátiles de Carbones Metalúrgicos; se adecuó el Laboratorio de Procesos de la Escuela de Ingeniería Química para cubrir dichas necesidades diseñando y construyendo los siguientes equipos:

- Sobrecalentador de Vapor.
- Tanque de Separación
- Reactor.
- Medidor de Flujo.

En este mismo laboratorio se disponía de diferentes condensadores pudiendo así seleccionar el más adecuado para el proceso.

2.1 SOBRECALENTADOR DE VAPOR

Debido a la infraestructura disponible en el Laboratorio de Procesos y por motivos de seguridad se seleccionó como medio de calentamiento resistencias eléctricas de tipo alambre de aleación 80Ni-20Cr, estas soportan temperaturas de hasta 900°C; para evitar el contacto con la tubería o cualquier otro objeto lo cual ocasionaría un corto eléctrico se utilizó un recubrimiento cerámico tipo canutillo. Las condiciones de diseño se encuentran en la tabla 3.

Flujo de vapor	25 kg/h
Presión del vapor saturado	70 psi
Estado	Saturado
Temperatura de salida del vapor	480 °C
Material de la tubería	Acero al carbono
Diámetro interno de la tubería	2 in
Diámetro externo de la tubería	2,5 in

Tabla 3. Condiciones de diseño del sobrecalentador.

Para cubrir las pérdidas de energía y a falta de otros datos se estimó una potencia requerida de 12000 W. La máxima potencia de una resistencia eléctrica garantizada por el fabricante es

1,2KW. Por tanto, se mandaron a construir 10 resistencias para suplir la demanda de energía.

Unidades SI	Unidades Inglesas
$h_{482,65kPa}^{sat} = 2747,006 \text{ KJ/Kg}$	$h_{70psi}^{sat} = 1181 \text{ Btu/lbm}$
$h_{482,65kPa}^{450^{\circ}C} = 3441,608 \text{ KJ/Kg}$	$h_{70psi}^{842^{\circ}F} = 1479,625 \text{ Btu/lbm}$
$\dot{Q} = 6,75 \text{ KW}$	$\dot{Q} = 23040,17 \text{ Btu / h}$

Tabla 4. Calor necesario para sobrecalentar el vapor²⁵.



Figura 5. Detalle del montaje realizado a las resistencias de alambre.

Las resistencias eléctricas se montaron sobre una tubería de acero al carbón de 2" de diámetro interno y 1,9 m de longitud usando abrazaderas de acero inoxidable (Apéndice C).

Posteriormente se construyó una carcasa cilíndrica de acero galvanizado, la cual se acopló sobre la tubería para servir de base de la chaqueta refractaria de arena sílice que cubre totalmente las resistencias a excepción de las conexiones eléctricas y cuyo espesor no superó las 2 pulgadas. La lámina galvanizada fue aislada usando fibra de cerámica por su buen comportamiento a altas temperaturas, con una capa de 21 cm de espesor. (Ver Apéndice D).



Figura 6. Sobrecalentador.

Finalmente el tubo de acero se relleno con viruta gruesa de acero para aumentar la transferencia de calor.

2.1.1 Sobrecalentador de vapor Auxiliar

Adicionalmente el sistema consta de una resistencia eléctrica, del tipo sumergible que puede operar en un mayor rango de flujos de vapor y temperatura. Para las condiciones a la salida del sobrecalentador se hicieron los siguientes cálculos:

$h_{482,65kPa}^{400^{\circ}C} = 3272,07 \text{ KJ/Kg}$
$h_{482,65kPa}^{500^{\circ}C} = 3483,9 \text{ KJ/Kg}$
$\dot{Q} = 2,4 \text{ KW}$

Tabla 5. Potencia de la resistencia sumergible²⁵.

Igualmente para compensar las irreversibilidades del sistema, la potencia instalada es de 3600 W.



Figura 7. Resistencia sumergible de 3600 W.

Las resistencias fueron aisladas utilizando fibra de cerámica y el mismo espesor empleado para el sobrecalentador.

2.1.2 Sistema de Control

El sistema de control es On/Off. Una termocupla tipo K censa la temperatura del vapor sobrecalentado a la entrada del reactor, la cual es controlada empleando un pirómetro marca POWERLINE y un contactor de 220V para 40A. Una segunda termocupla tipo K regula la temperatura sobre la superficie de una de las resistencias de tipo canutillo en el centro del



Figura 8. Sistema de Control.

sobrecalentador principal pues es el más sensible a un daño, empleando otro pirómetro de iguales características al anterior y un contactor de 220V y 60A.

2.2 REACTOR TUBULAR ROTATORIO

En el proceso de coquización la fase más importante es la del calentamiento y esta se efectúa en hornos. Es más, tal como lo demuestran los procesos basados en hornos semisolera, son los responsables una producción más limpia y térmicamente más eficiente²¹. Por ello para el desarrollo de un nuevo proceso es necesario diseñar un horno que no sólo permita la recuperación del material volátil sino además superar algunos inconvenientes del proceso actual como el calentamiento localizado.

El horno o reactor se diseñó para que soporte una presión máxima de operación de 100 psi y una temperatura máxima de 500°C. La resistencia a estas presiones era necesaria para la ejecución de los proyectos antes nombrados.

Características	Procesos Convencionales			Proceso Desarrollado
	Horno Pampa ¹⁹	Horno Colmena ¹⁹	Horno Semisolera ²¹	Horno Tubular Rotatorio
Tipo de Calentamiento	Indirecto usando gases de combustión			Directo si se calientan externamente las paredes del horno y arrastrando con vapor o indirecto con vapor sobrecalentado
Tipo de Carga	Carbón triturado o en forma de briquetas			Carbón triturado
Posición de la Cámara de Calentamiento	Vertical			Horizontal
Agitación	Ninguna. No existen partes mecánicas en movimiento			Tornillo sinfín
Operación	Discontinua			Continua, discontinua o semi-continua
Recuperación de Calor	No		Si	Si. Precautando el vapor saturado con los gases calientes que salen del horno*
Recuperación de Subproductos	No			Si
Materiales de Construcción	Principalmente ladrillos refractarios			Aleaciones de Acero

Tabla 6. Comparación de los diferentes hornos convencionales con el horno tubular rotatorio.

* No se realizó en el laboratorio.

Una particularidad especial del horno es la de poseer un tornillo transportador estándar (diámetro igual a su paso) en su interior, para facilitar el mezclado durante el tratamiento evitando así, el calentamiento localizado. Este tornillo transportador está construido con un



Figura 9. Reactor y su tornillo interno.

ángulo de avance de 8° que calza dentro del reactor, un tubo de acero al carbón de 4" de diámetro interno y de 1.10 m de longitud. El tornillo es accionado manualmente y al girar raspa las paredes del reactor previniendo la formación de incrustaciones como las que se generan cuando el carbón alcanza su estado

meta-plástico. De igual forma, facilita la descarga de material. Este tornillo está sujetado sobre dos bridas ciegas con un diámetro de 6 pulgadas diseñadas para soportar una presión de hasta 150 lb. La capacidad del reactor es de aproximadamente 20 litros.

El reactor posee como accesorios: siete válvulas, una de globo y seis de aguja de empaque de grafito, para soportar las altas temperaturas del vapor sobrecalentado; un termopozo y un manómetro. Dos de esas válvulas para tubería de 2" son usadas para la carga y descarga de material. Las restantes 3 válvulas son para tubería de 1" y están dispuestas sobre una flauta distanciadas equidistantemente sobre el mismo eje del horno; su fin es facilitar el ingreso del vapor al reactor.

El reactor fue aislado con fibra de vidrio tipo cañuela con un espesor de 6.5" y una vez aislado, el reactor se forró con una lámina de acero inoxidable (Véase Apéndice E).

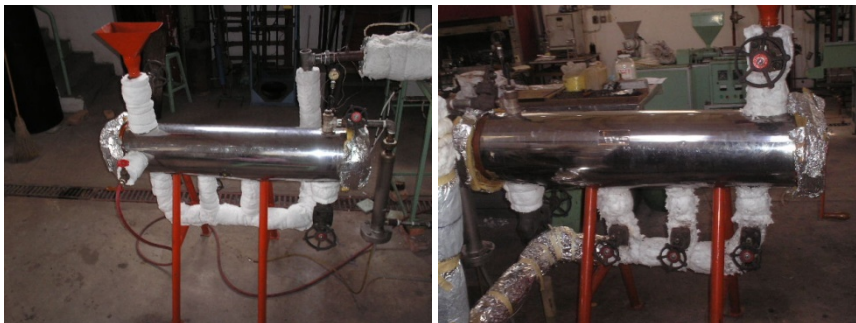


Figura 10. Vistas laterales del reactor tubular rotatorio.

2.3 TANQUE DE SEPARACIÓN

Este equipo se diseñó para que cumpliera las siguientes funciones:

- ✓ Separar las fases líquida y gaseosa.
- ✓ Decantar la fase líquida insoluble en la fase acuosa.
- ✓ Permitir el desalojo del agua condensada y el gas de carbón durante el proceso.
- ✓ Almacenar la fase aceitosa y los gases formados.



Figura 11. Tanque de separación.

Para su construcción se utilizó un cilindro vacío de freón de 15 lb al cual se le instaló un indicador de nivel, un manómetro, una válvula de 1/4" para desalojar los gases. La válvula original del cilindro se empleó para desalojar el agua y los productos insolubles.

2.4 MEDIDOR DE FLUJO

El medidor de flujo seleccionado fue una platina de orificio. Este medidor se diseñó siguiendo la Norma ISO 5167-1980 a partir de los datos de la tabla 7.

Temperatura de servicio (°C)	160
Temperatura ambiente (°C)	27
Densidad del fluido (kg/m ³)	3,2567
Diámetro tubería a T _{amb} (mm)	25,4
Caudal (kg/s)	0,0111
Viscosidad absoluta (cP)	0,127
Diferencial de presión (bar)	0,0298
Presión en la toma de alta presión (bar)	6,895
Coefficiente de dilatación de la tubería (mm/m)	0,0000117
Coefficiente de dilatación de la placa (mm/m)	0,000016

Tabla 7. Condiciones de diseño par el medidor de flujo.



Figura 12. Platina de orificio instalada.

Con los datos anteriores se calculó un diámetro de orificio de 12.5 mm. (Ver Apéndice F).

2.5 CONDENSADORES

Los requerimientos necesarios medidos en el laboratorio para los condensadores son:

Temperatura de los gases a la salida del reactor	450°C
Flujo del gas que sale del reactor	400 Kg/h
Temperatura requerida para los condensados	30°C
Temperatura del Agua de Enfriamiento	27

Tabla 8. Requerimientos del sistema de enfriamiento.

Con base a estos requerimientos y los equipos disponibles en el Laboratorio de Procesos se utilizaron dos intercambiadores serpentín en serie:

- ✓ Con entrada del gas caliente por la carcasa y el agua de enfriamiento por el serpentín.
- ✓ Con entrada del gas caliente por el serpentín y el agua de enfriamiento por la carcasa.

El agua de enfriamiento para las condiciones de operación exigidas es de 180 Kg/h y 210 Kg/h para el primer y segundo intercambiador respectivamente.



Figura13. Sistema de Enfriamiento de la planta piloto

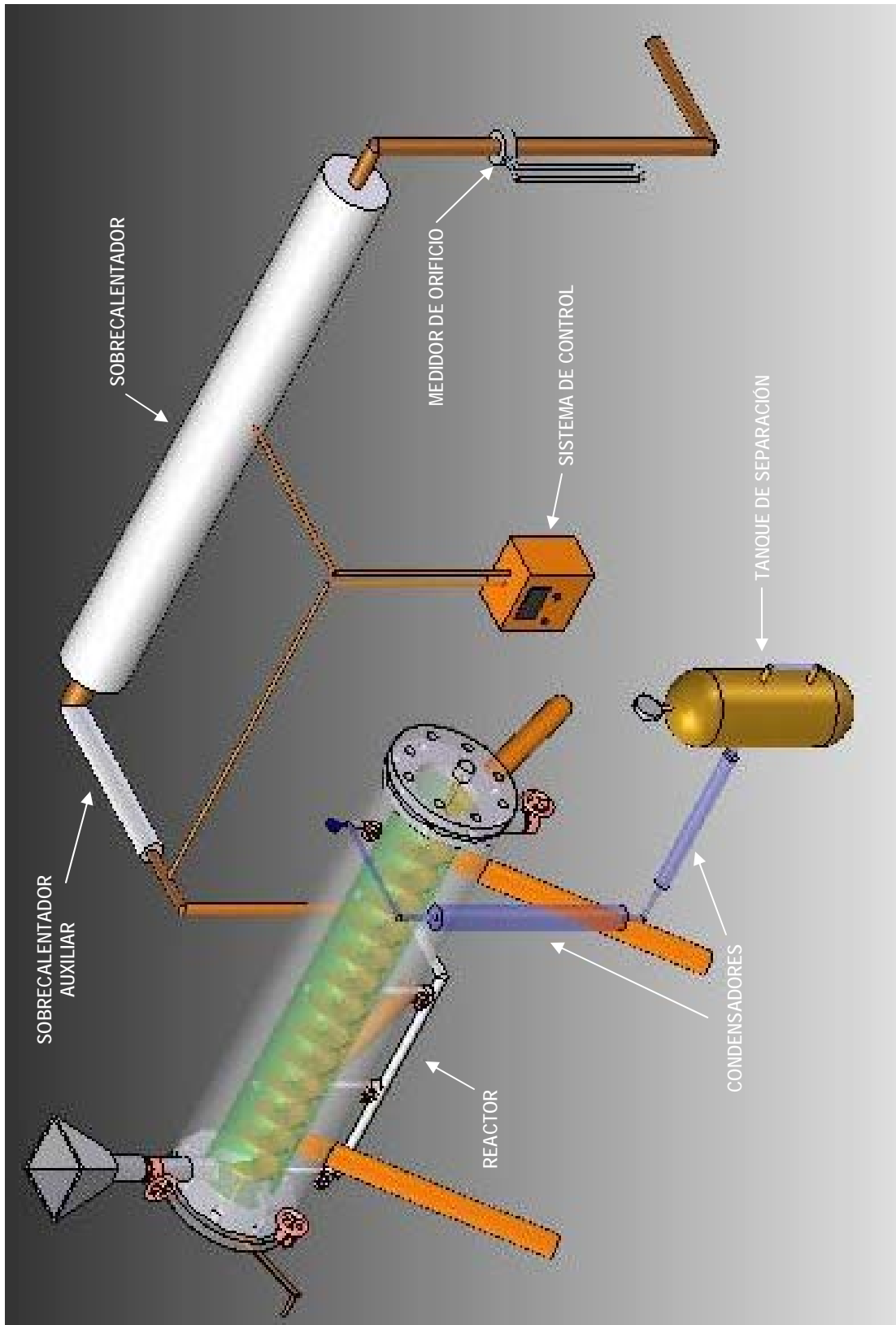


Figura 14. Diagrama de la Planta Piloto

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente se determinaron algunas propiedades del carbón Pescaderito mediante análisis próximos, contenido de azufre, índice de hinchamiento, y poder calorífico. Pero al carecer de información de su comportamiento pirolítico se recurrió al Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Gravimétrico Diferencial (DTG) y la Calorimetría de Escaneo Diferencial (DSC) que aportaron valiosos datos para continuar con el proceso a escala piloto en el laboratorio. Una vez terminadas los ensayos en la planta piloto se caracterizaron todos los productos obtenidos. El procedimiento experimental se resume en la figura 11.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN

Dentro de los análisis físicos y químicos empleados para caracterizar el carbón están:

3.1.1 Análisis Próximo, Índice de Hinchamiento y Contenido de Azufre

Componente	Norma ASTM ¹
Humedad	D 3173-73: Calentamiento por una hora a 104±6°C
Material Volátil	D 3175-77: Calentamiento en un horno cerrado a 950±20°C
Cenizas	D 3174: Residuo de la Combustión después del calentamiento en aire a 750±20°C
Carbón Fijo	Se calcula como: %CF = 100-(%Humedad-%Material Volátil-%Cenizas)
Contenido de Azufre	D 3177-75: Combustión en la bomba calorimétrica y precipitación con sulfato de bario.
Poder Calorífico	D 2015: Combustión con O ₂ en la bomba calorimétrica.
Índice de Hinchamiento	D 720-46 Calentamiento para producir un cambio en el volumen.

Tabla 9. Resumen de los análisis próximos, índice de hinchamiento y contenido de azufre.

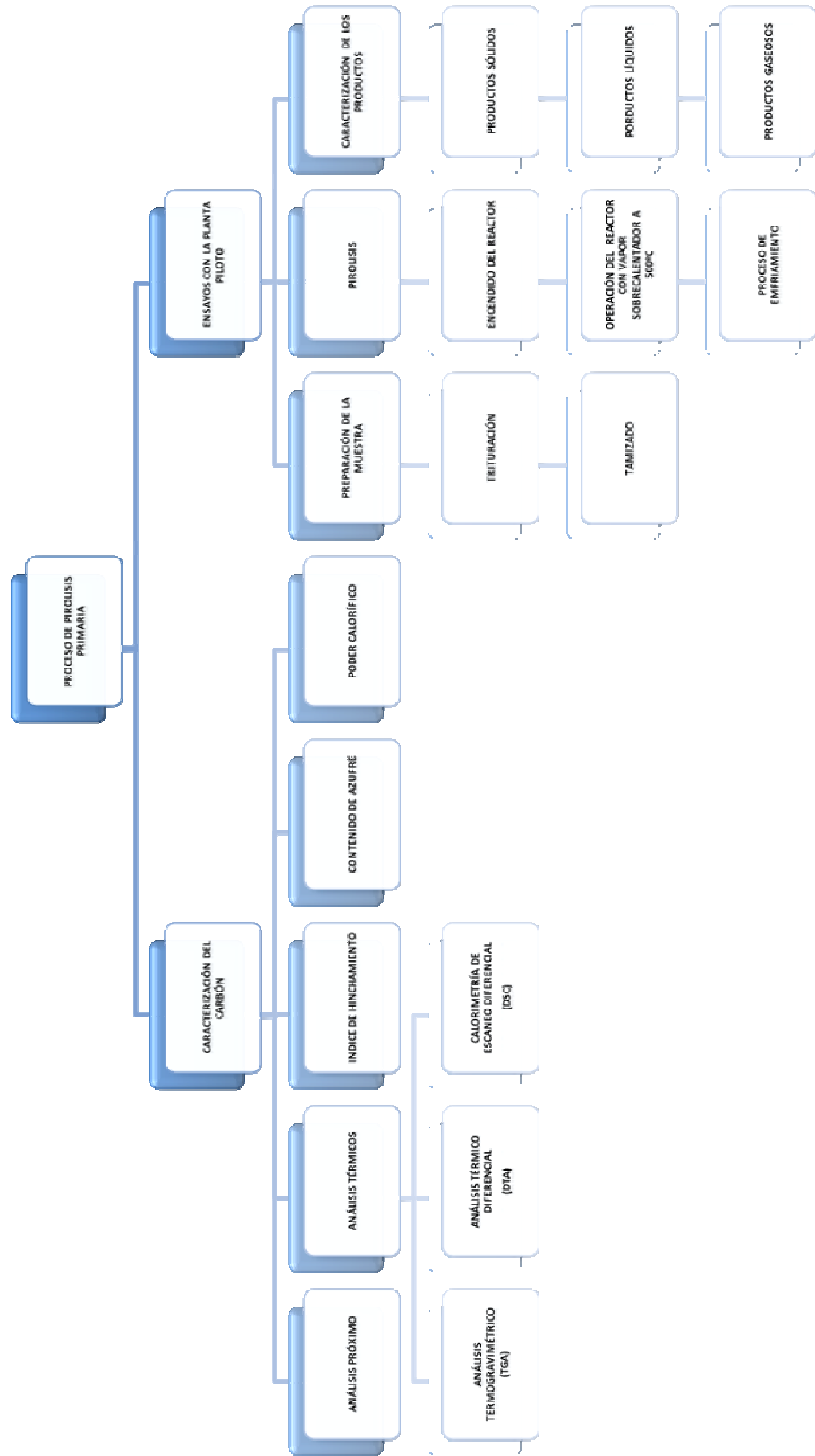


Figura 15. Procedimiento Experimental.

3.1.2 Análisis Térmicos

- *Preparación de la Muestra.* Las muestras de carbón seleccionadas para los análisis tenían tamaños de partícula menores a $125 \mu\text{m}^4$.
- *Procedimiento.* En el Laboratorio de Análisis Térmico se diseñó un programa para registrar la pérdida de masa (señal TGA)^{13, 17}, la velocidad de pérdida de masa (DGA) y el flujo de calor (DSC)^{6, 30} como una función de la temperatura y el tiempo.

Para todos los análisis se fijó un flujo de gas de 50ml/min, una velocidad de calentamiento lineal de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (igual a la usada en el proceso de pirolisis de la planta piloto), una cantidad de muestra del orden de 10 mg y se emplearon dos tipos de atmósfera: una inerte (nitrógeno) y una oxidante (oxígeno). Todos los análisis se efectuaron en forma no isotérmica. Para el TGA y DTG se trabajó en el rango de 30°C a 990°C ; en el DSC el rango empleado fue de 30°C - 550°C .

3.2 OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO

El carbón Pescaderito se trituró y tamizó seleccionándose el retenido en malla 6 (3,35 mm) pues es el tamaño más grande sugerido para el proceso de coquización^{5, 23}.

Se realizaron dos pruebas con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de 500°C . El flujo de vapor se mantuvo alrededor de 15 Kg/h y su presión a la entrada del sobrecalentador fue 60 psi. Las pruebas se diferencian por el tiempo en operación isotérmica a 500°C , el cual corresponde a 160 y 440 minutos para la primera y segunda prueba respectivamente valores recomendados por la literatura⁷. Se seleccionó esta temperatura porque corresponde a la región en la que ocurre la pirolisis primaria y por tanto, el desprendimiento del material volátil del carbón. La carga de carbón fue cerca de 5 Kg en ambas pruebas.

Durante la operación se tomaron cada 10 minutos las siguientes mediciones:

- ✓ Temperatura del vapor sobrecalentado.
- ✓ Temperatura del reactor.
- ✓ Flujo de vapor.
- ✓ Temperatura a la salida del reactor.
- ✓ La presión en el reactor.
- ✓ La presión en el tanque de separación.

Los productos líquidos se almacenaron y centrifugaron para retirar la humedad. Del producto gaseoso se tomaron muestras representativas. También se recolectaron muestras del agua condensada tan pronto se notaba un cambio constante en su coloración.

Una vez terminado el tiempo de operación, se apagaron las resistencias y se inició el proceso de enfriamiento con vapor saturado para posteriormente realizar la descarga.

El protocolo de operación completo puede verse en el Apéndice H.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

3.3.1 Producto Sólido

Se les realizaron análisis próximos y térmicos siguiendo los mismos procedimientos usados en el carbón. También se tamizó para clasificarlos por tamaño.

3.3.2 Producto Líquido

Al aceite ligero (fase liviana) como el alquitrán (fase pesada) se les determinó:

- *Densidad*: Esta se determinó con el picnómetro en el caso del aceite ligero. Para el alquitrán se midió con el frasco de Chatelier. Se hicieron dos repeticiones de cada prueba.
- *Contenido de Humedad*: Se agregó unos 5mL de muestra a un tubo de centrifuga calibrado junto con 5mL de hexano. Centrifugando por 30 minutos. Se realizó por triplicado tanto para el aceite ligero como el alquitrán.
- *Curva de Destilación*: Usando la balanza termo-gravimétrica y bajo una controlada variación de temperatura se encontraron los cortes de benzol (100-170°C), carbólico (171-230°C), creosota (231-270°C), antraceno (321-380°C) y residuo³¹.

Al agua condensada se midió el pH, y el contenido de sulfato (SO_4^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}) y sulfuro (S^{2-}) por métodos yodométricos^{9, 15}.

3.3.3 Producto Gaseoso

Se determinó con un analizador portátil del CEIAM, el contenido de metano, hidrocarburos diferentes del metano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico presente en el gas generado durante el proceso.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN

4.1.1 Análisis Próximo

El carbón Pescaderito se puede clasificar como uno de alto rango, bituminoso bajo en volátiles. Debido a su índice de hinchamiento se puede clasificar como un carbón metalúrgico.

Análisis	Valor
Análisis Próximo	%Masa
Cenizas	9,37
Material Volátil	18,14
Humedad	0,86
Carbón Fijo	71,63
Análisis Último	%Masa
Azufre	1,32
Poder Calorífico	20,980 MJ/Kg (9020 Btu/lb)
Índice de Hinchamiento	6,4

Tabla 10. Análisis Próximo e Índice de Hinchamiento para el carbón Pescaderito.

4.1.2 Análisis Térmicos

Las curvas TGA y DTG para el carbón de Pescaderito indican que la pirolisis del carbón ocurre principalmente en cuatro regiones de temperatura, ya que existen tres picos en el DTG como se ve en la figura 16. La existencia de un pico alargado y estrecho muestra que efectivamente el carbón es bituminoso bajo en volátiles^{4, 11}.

El primer pico aparece entre los 60-200°C y es debido a la pérdida de humedad. En la región de 200°-400°C empieza la pérdida de pequeñas cantidades de agua de la pirolisis proveniente de la descomposición de las estructuras fenólicas óxidos de carbono de los grupos carbonil carboxílico^{13, 22}. A temperaturas entre 400-450°C diferentes procesos químicos toman lugar, antes de iniciar la pirolisis primaria, por ejemplo, el rompimiento de los enlaces de hidrogeno,

la vaporización y el transporte de enlaces no covalentes dentro de la estructura molecular²². La temperatura donde inicia la pirolisis se conoce como temperatura de descomposición (T_d); para el carbón Pescaderito es de 250°C.

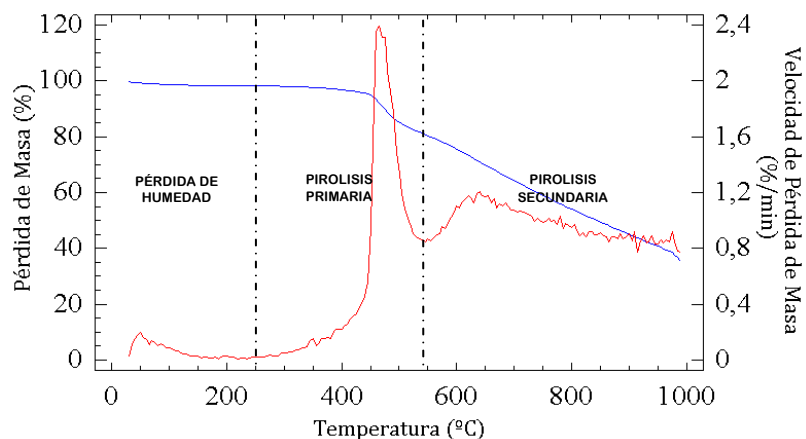


Figura 16. Curvas TGA y DTG en atmósfera inerte de nitrógeno del carbón Pescaderito.

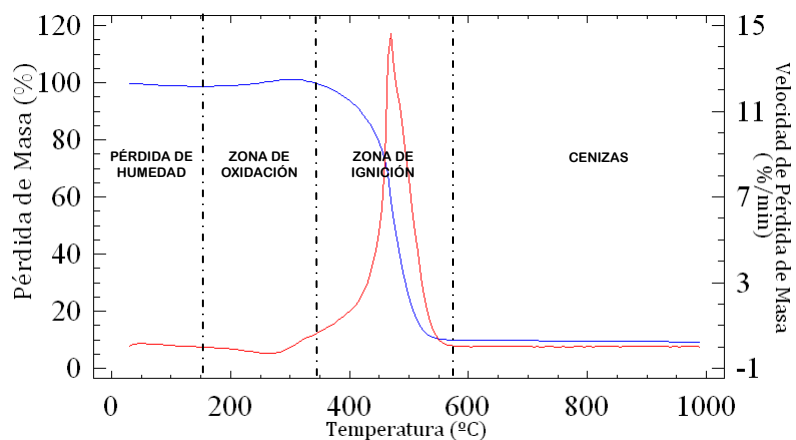


Figura 17. Curvas TGA y DTG en atmósfera oxidante de oxígeno del carbón Pescaderito.

En el rango de 430-545°C es donde ocurren las pérdidas esenciales de masa. Este segundo pico está relacionado con la pirolisis primaria, durante la cual compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno son liberados. A 430°C la carbonización primaria comienza, liberando principalmente CO y H_2O . Mientras se incrementa la temperatura, el metano y otros compuestos alifáticos de bajo peso molecular se desprenden junto con CO_2 y aromáticos. La pirolisis primaria conduce a la liberación de alquitranes y aceite ligero²².

El tercer pico corresponde a la pirolisis secundaria o descomposición activa e inicia a 545°C. En esta región de temperatura principalmente se producen hidrocarburos gaseosos, hidrogeno y dióxido de carbono aumentando la proporción de estos últimos conforme se incrementa la temperatura. Por encima de esta temperatura se intensifica la producción de coque y su grafitización¹¹. Este comportamiento fue el que impulso a trabajar el proceso a 500°C porque se obtienen la mayoría de los productos líquidos y es en la región de pirolisis primaria donde se recupera el material volátil.

ETAPAS DE LA PIROLISIS	
Cantidad de Humedad Total (T<200°C)	1,63%
Región de Descomposición Activa (Pirolisis Primaria)	250-545°C
Región de Descomposición Secundaria (Pirolisis Secundaria)	545-990°C
TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE LA PIROLISIS	
Temperatura de Descomposición (T _d)	≈250°C
Temperatura de Descomposición Secundaria (T _s)	≈545°C
Temperatura de Velocidad Máxima de Pérdida de Masa (DTG)	465°C
Velocidad Máxima de Pérdida de Masa (R _{máx}) (DTG)	2,394 %/min
Máxima Pérdida de Masa (M _{máx})	35,24%

Tabla 11. Resumen de las propiedades pirolíticas del carbón Pescaderito.

Otra propiedad es la combustibilidad del carbón Pescaderito. Esta capacidad es muy importante para comparar sus características de combustibilidad o perfil de ignición. Este es necesario para conocer la reactividad del carbón. Un perfil de ignición es obtenido cuando un carbón es calentado en un ambiente oxidante.

Las curvas TGA/DTG en presencia de oxígeno presentan tres picos. El primer pico pequeño por debajo de los 150°C es debido a la eliminación de la humedad del carbón. El contenido de humedad estimado en esta temperatura es de 1,26%. El segundo pico aparece en los 150-340°C, rango en el cual hay un aumento en la masa del sistema causado por la oxigenación de la estructura química del carbón.

El tercer pico corresponde a la combustión del carbón en donde se desprenden en un inicio el material volátil y posteriormente los gases de combustión¹³. Los principales puntos

característicos sobre la curva DTG son la temperatura de pico (T_p) y la temperatura final de combustión (T_f). La temperatura de pico corresponde al punto donde la velocidad de pérdida de masa es máxima.

Temperatura de Pico (T_p)	470°C
Velocidad Máxima de Pérdida de Masa ($R_{m\acute{a}x}$)	14,63 %/min
Temperatura Final de Combustión (T_{fc})	600°C
Máxima Pérdida de Masa (%Cenizas)	9,180%
Contenido de Carbón Fijo (650°C)	60,68%
Contenido de Carbón Fijo (950°C)	26,06%

Tabla 12. Propiedades de Combustibilidad del Carbón Pescaderito.

El calor de reacción es una propiedad específica para cada combustible en particular. En el DSC este calor es la suma del calor de la entalpia de la reacción y el calor transferido al porta-muestra desde los alrededores³⁰. Como puede verse en la figura 18, la pirolisis primaria es una reacción endotérmica donde el calor de reacción es una función lineal de la temperatura para el carbón Pescaderito.

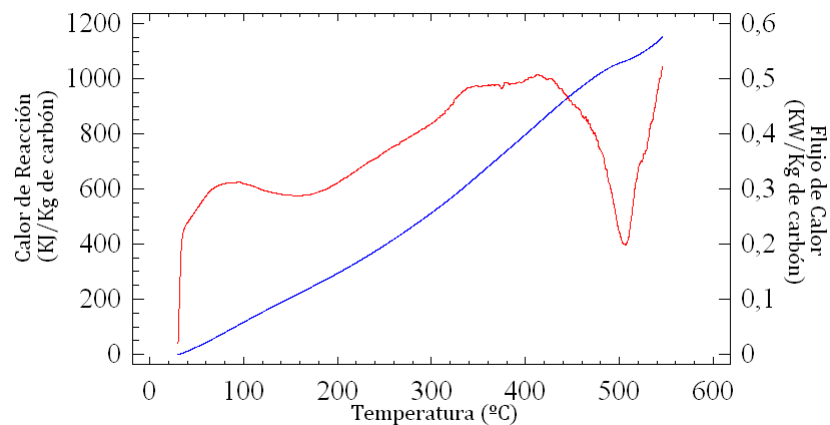


Figura 18. Curva de Calor y Flujo de Calor Acumulado en atmósfera inerte de nitrógeno del carbón Pescaderito.

Con los datos obtenidos en el DSC, el calor acumulado al terminar la combustión a 550°C es de 21408 KJ/Kg (9204 Btu/lb) lo cual corresponde al poder calorífico. (Ver figura 19).

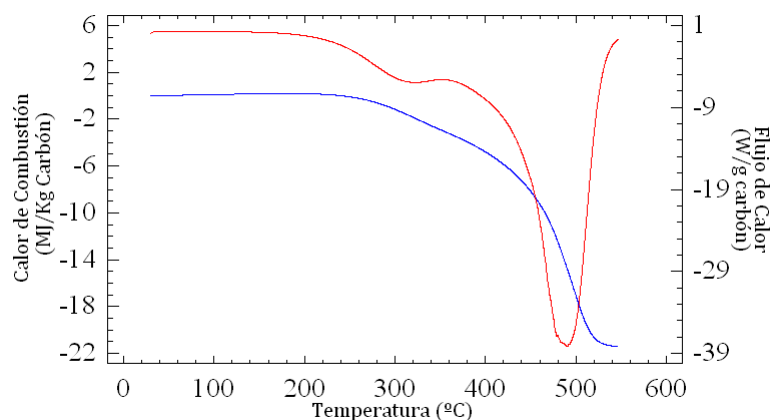


Figura 19. Curva de calor de combustión y flujo de calor de combustión en para el carbón Pescaderito.

4.2 ANÁLISIS DEL PROCESO

Durante la operación isotérmica a 500°C en la planta piloto se observaron algunos cambios en la apariencia del agua condensada y la aparición de crudo y gas. (Ver Apéndices I y J)

Condición de Operación	Prueba No.1	Prueba No. 2
Masa de Carbón (Kg)	4.894	5.377
Flujo de Vapor Promedio (Kg/h)	17,46	14.78
Presión del Vapor (Psi)	60	60
Carga del Reactor (min)	5	7
Calentamiento a 500°C (min)	160	440
Calentamiento Total (min)	290	560
Apagado (min)	20	40
Tiempo Total de Operación (min)	310	600

Tabla 13. Resumen de las condiciones de operación.

4.2.1 Coloración del Agua Condensada

Los cambios en la coloración del agua condensada se muestran en la figura 20. Inicialmente el agua condensada tiene carbón particulado suspendido por el arrastre de los finos y cambia su coloración conforme transcurre la pirolisis.

La aparición y desaparición del color del agua indica el inicio y final de la carbonización.

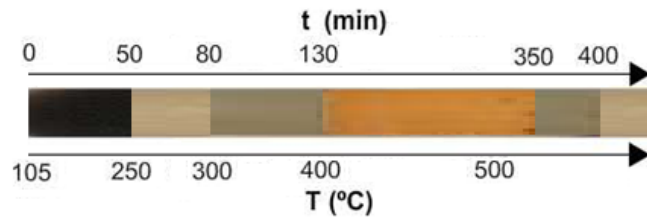


Figura 20. Evolución de la coloración del agua condensada.

4.2.2 Crudo

Aparece alrededor de hora y media de iniciarse el calentamiento a 500°C. Este es visible en el indicador de nivel del tanque de separación y su aparición ocurre coincide con el color anaranjado del agua condensada.

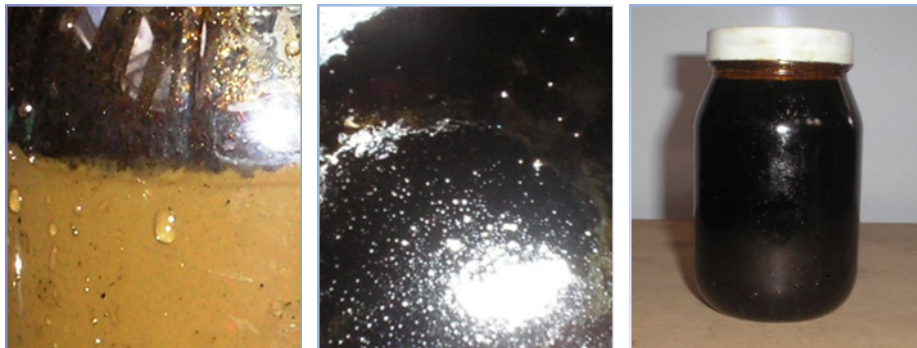


Figura 21. Alquitrán y aceite ligero producido. A la izquierda indicador de nivel.

4.2.3 Gas de Carbón

Inmediatamente después de formarse el alquitrán se presionó el tanque y el reactor porque se inició la acumulación de gases. Cuando se presenta una elevación de presión simultáneamente en el reactor y en tanque hay generación de gases de carbón.

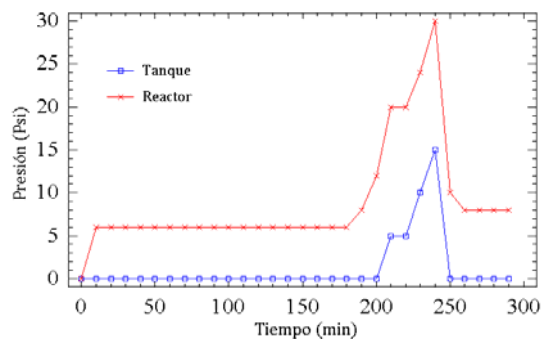


Figura 22. Presión en el reactor y en el tanque de almacenamiento para la primera prueba.

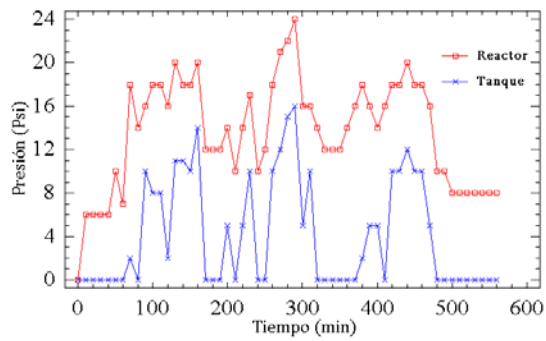


Figura 23. Presión en el reactor y en el tanque de almacenamiento para la segunda prueba.



Figura 24. Llama producida por los gases del carbón.

La cantidad de gas de carbón producido se calculó como la diferencia entre la masa total de gas (hallada con la presión, temperatura, volumen y composición promedio del gas (véase sección 4.5) tanto del tanque de separación como del reactor) y la masa de vapor sobrecalentado en el reactor antes de la generación del gas.

El resultado de las pruebas de calentamiento del carbón Pescaderito se resume a continuación.

	Primer Prueba		Segunda Prueba	
	Masa (g)	%Peso	Masa (g)	%Peso
Semicoque	4323	88,33	4635	86,20
Aceite Ligero	89,7	1,83	243,6	4,53
Alquitrán	6,6	0,13	53,7	1,00
Gas de Carbón	69,2	1,41	127,73	2,38
Pérdidas de Masa	405,4	8,28	316,97	5,89
Total	4894	100	5377	100

Tabla 14. Rendimiento de los Productos obtenidos.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS SÓLIDOS

4.3.1 Apariencia

En las dos pruebas, el producto sólido obtenido es más poroso que el carbón original, incrementando su porosidad conforme aumenta el tiempo de calentamiento. Igualmente su color pasa de un negro mate del carbón a uno negro brillante para la prueba de menor tiempo de calentamiento. Para la segunda prueba el material resultante tiene un aspecto negro grisáceo porque posee un mayor grado de carbonización.

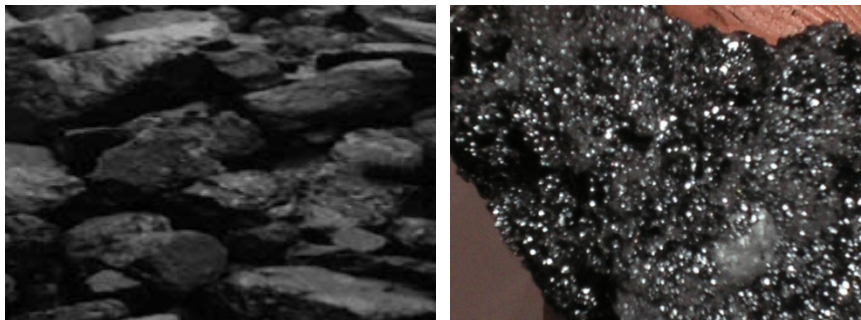


Figura 25. Comparación entre la apariencia del carbón (izquierda) y la del combustible obtenido en la primera prueba (derecha).



Figura 26. Comparación entre la apariencia de los productos de la primera (izquierda) y la segunda prueba (derecha).

4.3.2 Tamaño de Partícula

El producto sólido tiene un tamaño diferente al del carbón alimentado porque el tornillo muele la carga y el carbón sufre un proceso de aglomeramiento conforme alcanza el estado meta-plástico produciendo gran variedad de tamaños, inclusive partículas con diámetros mayores a 3350 μm . Pero el carbón sometido a calentamiento en la segunda prueba, tiene un mayor grado de aglomeramiento pues presenta un mayor diámetro de partícula.

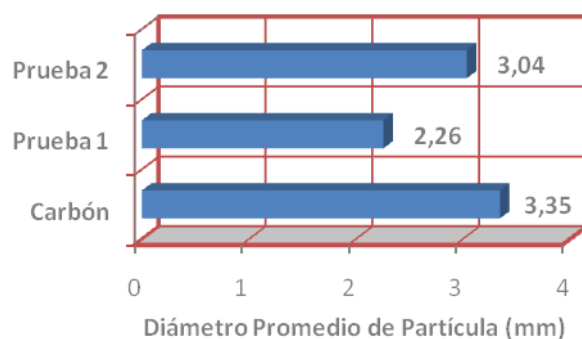


Figura 27. Comparación de los diámetros medio de partícula de los productos sólidos obtenidos.

4.3.3 Análisis Próximo

De acuerdo a su contenido de carbón fijo ambos productos sólidos se les llama comúnmente semicoque. En este caso el semicoque de la primer prueba tiene un contenido inferior de carbón fijo al de la segunda siendo un semicoque de baja calidad. Por otro lado el contenido de carbón fijo del segundo lo clasifica como un semicoque de uso industrial pues tiene un contenido de volátiles menor al 10%⁷.

	Prueba 1	Prueba 2
%Humedad	0,98	1,02
%Cenizas	10,02	10,09
%Material Volátil	13,71	9,66
%Carbón Fijo	75,29	80,23

Tabla 15. Análisis próximo de los semicoques.

Como podrá notarse, en la segunda prueba se consiguió la mayor recuperación de material volátil.

4.3.4 Análisis Térmicos

El comportamiento pirolítico del combustible obtenido en la primera prueba es similar al carbón Pescaderito con la presencia de tres picos definiendo las mismas regiones explicadas anteriormente. Sin embargo, existe una gran diferencia que resulta por el cambio brusco entre la pirolisis primaria y la secundaria que le ocurre al semicoque como se ve por la superposición de los dos picos en el DTG. Además existe una disminución en la velocidad del desprendimiento de volátiles por la disminución del material volátil y un aumento punto final de pirolisis (por el aumento en el contenido de carbón fijo).

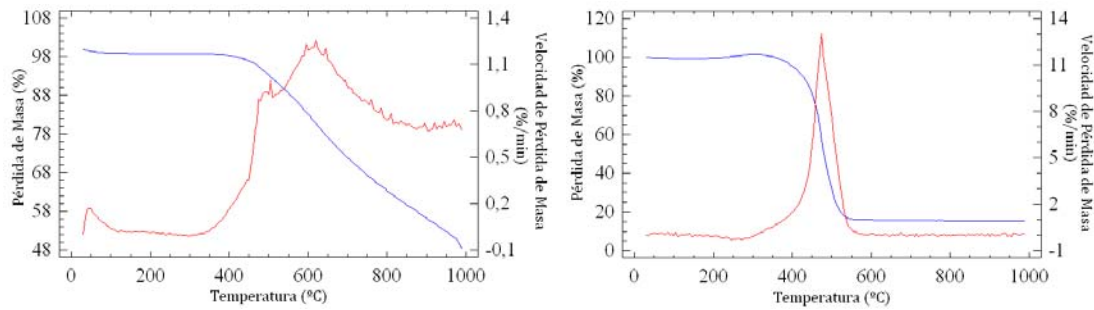


Figura 28. Curvas TGA y DTG para la pirolisis (derecha) y la combustión (izquierda) para el combustible obtenido en la primera prueba.

En cuanto a las propiedades de combustión del semicoque de la primera prueba, este tiene un comportamiento muy similar al del carbón, sólo que la velocidad de pérdida de masa disminuye (por la disminución del material volátil) y el contenido de cenizas aún más que para el carbón Pescaderito. No existe una disminución en la temperatura de ignición.

El semicoque obtenido en la segunda prueba tiene un comportamiento pirolítico muy particular que difiere notablemente a la del carbón Pescaderito. Nótese como en el DTG aparece una serie de picos muy seguidos en la región entre los 250-350°C probablemente resultantes de la absorción de nitrógeno primero y luego su posterior desorción. Estos fenómenos son provocados por el aumento en la microporosidad del carbón. De igual modo, no se observa el pico por encima de los 545°C característico de la pirolisis primaria carbón al parecer, sólo puede llevarse a cabo la pirolisis secundaria. En general, la velocidad de pérdida de masa disminuye (por la disminución en el material volátil) y aumenta el contenido de carbón fijo de manera más marcada que en el semicoque obtenido en la primera prueba.

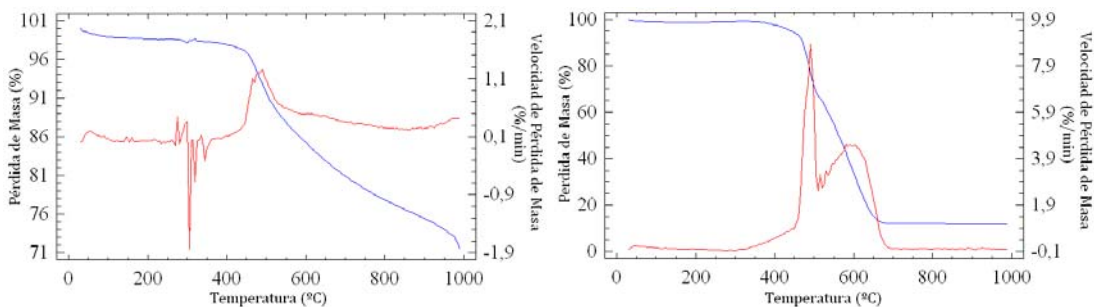


Figura 29. Curvas TGA y DTG para la pirolisis (derecha) y la combustión (izquierda) para el combustible obtenido en la segunda prueba.

En cuanto a la combustibilidad del semicoque obtenido en la segunda prueba, igualmente se observa una disminución de la velocidad de pérdida de masa por la disminución del material volátil y un aumento en el punto final por el aumento en el contenido de cenizas. Pero existen cuatro picos para la curva DTG. Los dos primeros corresponden a la pérdida de humedad y a la oxidación del combustible. En el tercer y cuarto pico ocurre la combustión del semicoque. El área bajo los picos indica un aumento en el poder calorífico; pero no hay una disminución de la temperatura de ignición.

El calor de reacción y el flujo de calor hallados en el DSC para el semicoque de la primera prueba disminuyeron casi hasta la mitad de los valores obtenidos para el carbón Pescaderito, pero las reacciones que lo genera siguen siendo predominantemente endotérmicas (pirolisis primaria¹¹). Esta reducción del calor de reacción y el flujo de calor es mayor aún para el semicoque de la segunda prueba pues estos valores se reducen a casi un tercio del calor de reacción y flujo de calor del carbón de Pescaderito hasta la temperatura de 380°C, pero por encima de esta temperatura las reacciones involucradas en la pirolisis son mayoritariamente exotérmicas difiriendo del comportamiento del carbón e indica el desarrollo de la pirolisis secundaria¹¹.

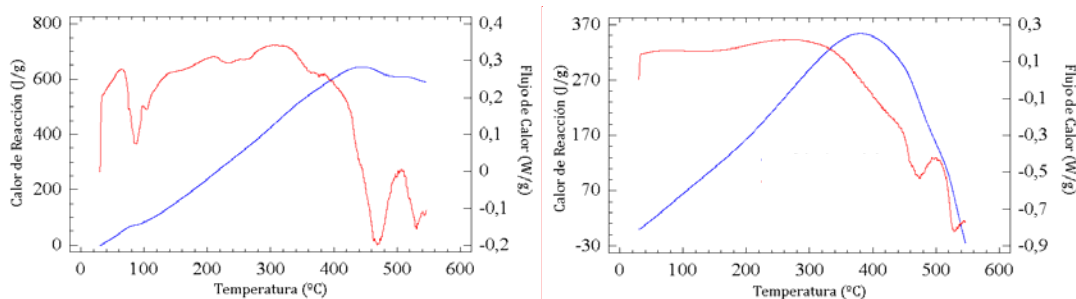


Figura 30. Curvas DSC de la pirolisis en nitrógeno de las muestras del semicoque de la primera prueba (derecha) y la segunda prueba (izquierda).

En el DSC el calor de combustión acumulado de los combustibles obtenidos son 21529 KJ/Kg (9256 Btu/lb) y 23279 KJ/Kg (10008 Btu/lb) para el semicoque de la primera y segunda prueba respectivamente. Esto significa que el poder calorífico del combustible se incremento en ambos casos y que el semicoque obtenido en la última prueba tiene mayor poder calorífico lo cual es condescendiente con su contenido de carbón fijo.

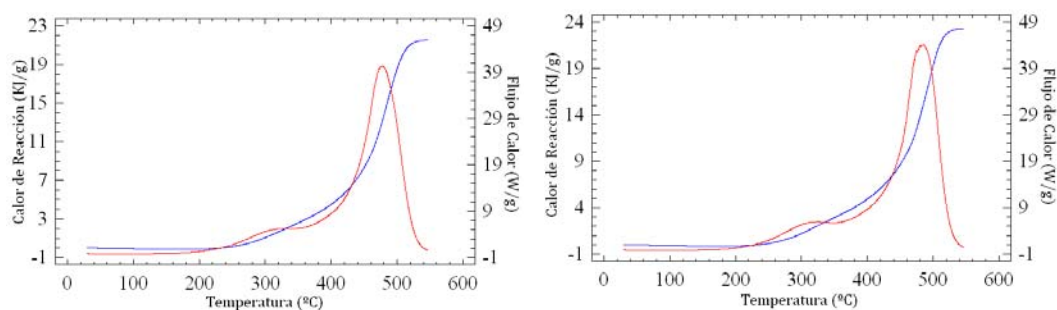


Figura 31. Análisis calorimétrico de la combustión de los semicoques de la primera (a la izquierda) y segunda (a la derecha) prueba.

REGIONES DE LA PIROLISIS	CARBÓN	SEMICOQUE PRIMER PRUEBA	SEMICOQUE SEGUNDA PRUEBA
Cantidad de Humedad Total ($T < 200^{\circ}\text{C}$)	1,63%	1,34	1,28
Región de Descomposición Activa (Pirolisis Primaria)	250-545°C	250-510°C	No posee
Región de Descomposición Secundaria (Pirolisis Secundaria)	545-990°C	510-990°C	395-990°C
TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE LA PIROLISIS			
Temperatura de Descomposición (T_d)	≈250°C	≈250°C	No posee
Temperatura de Descomposición Secundaria (T_s)	≈545°C	≈510°C	≈395°C
Temperatura de Velocidad Máxima de Pérdida de Masa (DTG)	≈465°C	≈620°C	≈490°C
Velocidad Máxima de Pérdida de Masa ($R_{\text{máx}}$) (DTG)	2,394 %/min	1,256%/min	1,259%/min
Máxima Pérdida de Masa ($M_{\text{máx}}$)	35,24%	48,17%	71,45%

Tabla 16. Regiones y temperaturas características de la pirolisis del carbón y los semicoques.

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS

4.4.1 Agua Condensada

El agua condensada durante el proceso tiene un pH promedio de 6.0 en ambas pruebas.

Compuesto	Prueba 1	Prueba 2
Sulfuro (mg/L)	14,65	19,69
Sulfito (mg/L)	3,97	5,98
Sulfatos (mg/L)	0,0375	0,0469

Tabla 17. Contenido de sulfuro, sulfatos y sulfitos en el agua condensada.

Como era de esperarse, el contenido de compuestos azufrados inorgánicos en el agua es mayor en la segunda prueba. Cabe mencionar que el tratamiento con soluciones alcalinas de las aguas residuales las descoloriza, lo que indica la presencia de nitratos y nitritos en ellas.

4.4.2 Aceite Ligero y Alquitrán

En el crudo obtenido se observó la formación de dos fases. A la fase más densa se le llamó alquitrán y a la liviana aceite ligero¹⁰.

La densidad del aceite ligero aumenta mientras la densidad del alquitrán disminuye con el tiempo de reacción si se mantiene la temperatura constante a 500°C debido al aumento en compuestos más pesados.

	Prueba 1	Prueba 2
Densidad (g/mL)	1,042	1,053
Densidad relativa	0,9724	0,9830
°API	14,02	12,44

Tabla 18. Densidades del aceite ligero.

	Prueba 1	Prueba 2
Densidad (g/mL)	1,0875	1,091
Densidad relativa	1,089	1.093
°API	-1.56	-2.04

Tabla 19. Densidades del alquitrán.

En un proceso de recuperación de volátiles y producción de coque se requieren temperaturas y tiempos más altos de operación pero la composición del aceite ligero y el alquitrán va ser similar a la conseguida en la segunda prueba (Tabla 20).

En cuanto al contenido de humedad el aceite ligero tiene un 0,83 %V/V y para el alquitrán este valor es de 0,52% V/V.

Si se comparan los cortes de destilación con los valores reportados en la literatura para la pirolisis con nitrógeno, parece que la pirolisis con vapor favorece la aparición de compuestos aromáticos y alifáticos líquidos más livianos^{10, 31}.

Fracción	Temperatura (°C)	Aceite Ligero (%Peso)	Alquitrán (%Peso)
Benzol	100-170	28,64	17,69
Carbólico	171-230	20,18	11,31
Creosota	231-270	16,14	8,42
Antraceno Ligero	271-320	15,13	6,35
Antraceno Pesado	321-380	9,48	4,9
Residuo	Mayor a 380	10,43	51,33
Total		100	100

Tabla 20. Fracciones en base húmeda del aceite ligero y alquitrán de la segunda prueba.

4.5 CARACTERIZACIÓN DEL GAS DE CARBÓN

Ya que en la segunda prueba se obtuvieron mejores resultados en la calidad del semicoque obtenido, se analizaron las muestras de gas dando como resultado los valores mostrados en la tabla 21.

Componente	%V/V
Metano	95,01
Dióxido de Carbono	1,78
Monóxido de Carbono	0,84
Oxígeno	1,30
Hidrocarburos diferentes al metano	0,02
Sulfuro de Hidrógeno	0,01
Otros Compuestos	1,04

Tabla 21. Composición Promedio de los gases del carbón.

Con su composición promedio se puede calcular un poder calorífico en condiciones estándar de 34557 MJ/M^{318} si se toma como poder calorífico de los hidrocarburos el del metano y se desprecia el poder calorífico de los compuestos no identificados.

CONCLUSIONES

El proceso de pirolisis de carbones metalúrgicos montado en el laboratorio de operaciones unitarias da comienzo al desarrollo de nuevas oportunidades tecnológicas para la utilización eficiente de la coquización del carbón gracias a la recuperación del material volátil. Además permite superar algunos inconvenientes de los procesos actuales de manufactura del coque tal como la infiltración de aire, el calentamiento localizado y el templado al igual que el control de la temperatura final lo que mejorará la calidad del coque resultante.

Indirectamente la recuperación del material volátil contribuye a la disminución de las emisiones contaminantes de CO, CO₂, SO_x, NO_x, H₂S, hollín e hidrocarburos generados en la pirolisis del carbón porque todos ellos pueden ser recuperados en vez de ser enviados a la atmósfera como ocurre en los procesos actuales de fabricación.

En el estudio de la pirolisis primaria con vapor hasta una temperatura final de 500°C del carbón metalúrgico de la mina Pescaderito (18,14% de material volátil) presentó el mayor porcentaje de recuperación de volátiles la operación isotérmica durante 440 minutos a una presión de 60 psi y utilizando un flujo promedio de vapor de 15,78 Kg/h. Para estas condiciones los porcentajes de semicoque, aceite ligero, alquitrán y gas de carbón son 86,20%, 4,43%, 1,00% y 2,38% respectivamente. Este semicoque tiene un contenido de material volátil del 9,66%, cenizas del 10,09%, humedad del 1,02% y carbón fijo del 80,23% y un poder calorífico de 23279 KJ/Kg (10008 Btu/lb). Este producto sólido si es sometido a un proceso de calentamiento más intenso atravesará por los mecanismos fisicoquímicos de la pirolisis secundaria.

El máximo porcentaje obtenido de aceite ligero y alquitrán es muy cercano al que se podrá conseguir operando a temperaturas más altas como las necesarias para producir coque, porque a la temperatura escogida se eliminan la mayor parte de los productos líquidos. El gas de carbón tiene un buen poder calorífico haciéndolo útil como combustible de uso doméstico o industrial.

RECOMENDACIONES

Este proyecto es solo el inicio del estudio de la pirolisis con vapor de carbones por tanto, falta por investigar las propiedades de los productos sólidos obtenidos al efectuar cambios en el tipo de carbón, el tamaño de partícula, la temperatura, la velocidad de calentamiento, la presión, el tiempo y el flujo de vapor de operación.

Si se desea obtener coque metalúrgico se debe aumentar la temperatura final de pirolisis por encima de los 545°C. Esto implicará la construcción de un nuevo reactor hecho de materiales resistentes a las altas temperaturas y a la abrasión del coque formado. El incremento de la temperatura aumentará la producción de gas de carbón

La determinación de la composición química tanto del aceite ligero como del alquitrán permitirá el desarrollo de procesos para su aprovechamiento industrial. Además si se disminuye la concentración de ácido sulfhídrico presente en el gas de carbón se admitirá su uso industrial como combustible y para tal fin, se necesitará realizar investigaciones complementarias.

El estudio económico de esta nueva alternativa tecnológica sumado a la investigación de otros nuevos procesos para la carbonización de carbones coquizables permitirá seleccionar el más viable y adecuado para los carbones colombianos.

BIBLIOGRAFIA

1. Annual Book of ASTM Standards, Section 5: Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, vol. 05.05 (1996).
2. ARENILLAS A., RUBIERA F., PEVIDA, C. y PIS J.J. Comparison of Different Methods for Predicting Coal Devolatilization Kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 685-701, 2000.
3. BERKOWIST, N. *Coal Science and Technology. The Chemistry of Coal*. Elsevier, New York. 1985.
4. CEIYLAN K., KARACA H. Y ÖNAL Y. Thermogravimetric Analysis of Pretreated Turkish Lignite's. *Fuel*, Volumen 78, 1109-1116, 1999.
5. ECSC Project No. 7220, EB/833. *The Development of a Small Scale Technique for Assessing the Carbonization Behavior of Coking Charges*. European Committee. 1990.
6. ELDER J.P. y HARRIS M.B. Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry of Kentucky Bituminous Coals. *Fuel*, 63, 262-267, 1984.
7. GENTRY, M. F. *The Technology of Low Temperature Carbonization*. The Williams & Wilkins Co. Baltimore. 1928.
8. HILDING, Tobias. *Evolution of Coke Properties while Descending through a Blast Furnace*. Luleå University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences. Suecia. 2005.
9. HILLEBRAND, W.F. *Applied Inorganic Analysis*. Segunda Edición. Editorial John Wiley & Sons, New York. 1963.

10. HOWARD, H. C. Chemistry of Coal Utilization Supplementary Volume (ed. Lowry, H. H.). Editorial Wiley. Nueva York. 1963.
11. HOWARD, J. B. Chemistry of Coal Utilization; Elliott, M. A. Editorial Wiley: New York, 1981.
12. JÜNTGEN H. Research for Future in situ Conversion of Coal. Fuel, vol. 66. 443-449. 1987.
13. KARATEPE, N. y KÜÇÜKBAYRAK S. Proximate Analysis of Some Turkish Lignite's by Thermogravimetry. Thermochemica Acta, 213, 147-150. 1993.
14. KÖK, M.V., ÖZBAŞ, E., KARACAN, O. y HIÇYİMAZ C. Effect of Particle Size on Coal Pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 45, 103-110, 1998.
15. KOLTHOFF, I.M., MEEHAN, E.J., SANDELL, E.B. y BRUCKENSTEIN, S. Quantitative Chemical Analysis, Cuarta Edición. Macmillan Co., New York, 1969.
16. LEVENSPIEL, O. Flujo de Fluidos en Intercambio de Calor. Reverté S.A. España: 1993.
17. MAYORAL, M.C. Different Approaches to Proximate Analysis by Thermogravimetry Analysis. Thermochemica Acta, 370(1-2), 91-97. 2001.
18. MILLS, F. Anthony. Transferencia de Calor. Mc Graw Hill. 1994
19. MIURA, Y. The Science of Coke-Making Technology and Its Development in Japan. Ninth Carbonization Science Lecture. The Coke Oven Managers. Year-Book, 292, London, UK 1978.
20. ÖZİŞİC, Necati M. Basic Heat Transfer. Editorial Mc Graw Hill Inc. USA. 1975.
21. SENA. Prototipo de Horno para la Reconversión Industrial. Boletín del Centro Nacional Minero. 2006. 1-7.

22. SERIO, A.M., HAMBLEN, G.D. MARKHAM, R.J. y SOLOMON R.P. Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory. *Energy & Fuels*, Volumen 1, 138-152. 1997.
23. VAN DER VELDEN, B. McMaster Cokemaking Course. Hamilton, Canadá. Vol. 22. 2003.
24. VANDER, T. Coke Quality Improvement Possibilities and Limitations in Proceedings of the 3rd European Ironmaking Congress, Gent, Belgium, 1996.
25. VAN WYLEN, Gordon. Fundamentos de Termodinámica. 2ª Edición.
26. www.chemicalogic.com.
27. www.dane.gov.co.
28. www.intracen.org.
29. XIONG Y.H., T.Y. JIANG, y X.H. ZOU. Automatic Proximate Analyzer of Coal Based on Isothermal Thermogravimetric Analysis (TGA) with twin-furnace. *Thermochimica Acta*, 408(1-2), 97-101. 2003.
30. YOUNG-CHEOL, B. y SUNGSU L. Thermal Analysis Study on Kinetics and Heats of Carbonization Reaction for the Imported Coking Coals. *Hwakaw Konghaw*, Vol 41, N°4, 530-536. 2003.
31. ZULIFQUAR, A. D., MUHAMMED, I.D. Fractional Distillation of Indigenous Coal Tar. *Quaid-E-Awam University Journal of Engineering, Science & Technology*. Volume 1. 2000.

APÉNDICE A

INTRODUCCIÓN A LOS MECANISMOS FISICOQUÍMICOS DE LA PIROLISIS DEL CARBÓN

El carbón es una roca orgánica constituida por macromoléculas de alto peso molecular, en la cual las estructuras básicas aromáticas están unidas por puentes alifáticos u otro tipo de enlaces. Su naturaleza no es completamente aromática, se incrementa con el rango y varía entre un 40% a un 100%¹².

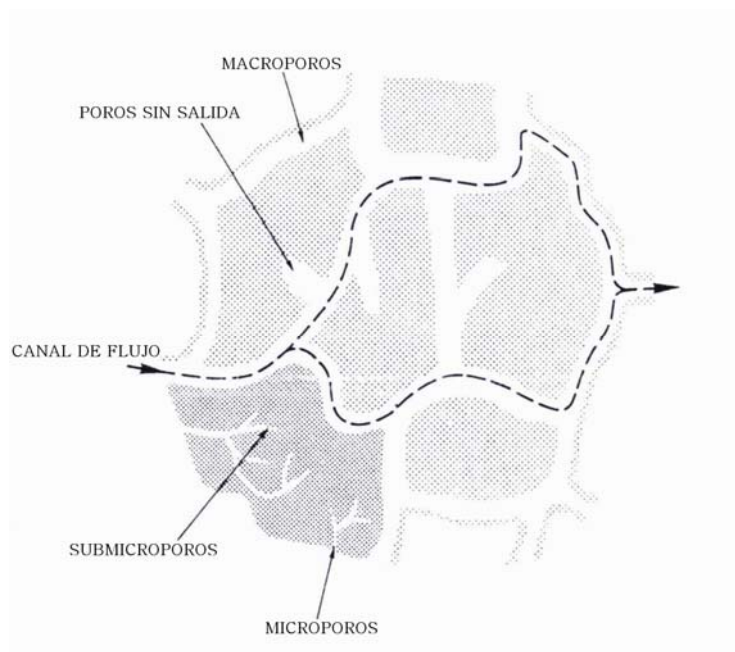


Figura 1A. Estructura porosa para un carbón metalúrgico¹².

El carbón no es un material homogéneo, pero está compuesto por componentes simples llamados macerales, que pueden caracterizarse por microscopía. El grupo maceral más común es el de las vitrinitas. Los carbones también contienen componentes minerales, los cuales pueden estar finamente distribuidos en la materia orgánica o pueden consistir de partículas o áreas entre las fisuras más grandes del material orgánico. Para cada grupo maceral se han propuesto diferentes estructuras orgánicas que lo representan^{10, 11}.

La configuración espacial de las macromoléculas que constituyen al carbón lo convierte en un sistema ramificado de poros muy finos convenientes para el flujo de gases durante la pirolisis. La pirolisis del carbón ha sido estudiada ampliamente durante muchos años con el fin de dilucidar los mecanismos físicos y químicos que tienen lugar. Para ello se han empleado diferentes métodos instrumentales como el análisis termogravimétrico, la calorimetría, la cromatografía, la resonancia magnética nuclear y la espectrometría entre otras¹².

Estas investigaciones pueden resumirse y describirse en términos de etapas, tal como se muestra en la figura 2A²².

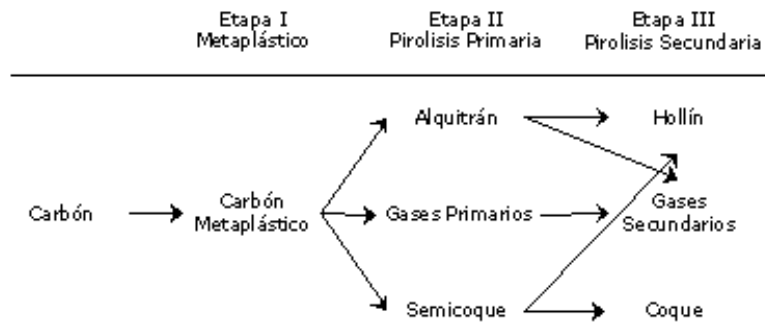


Figura 2A. Etapas de la pirolisis del carbón

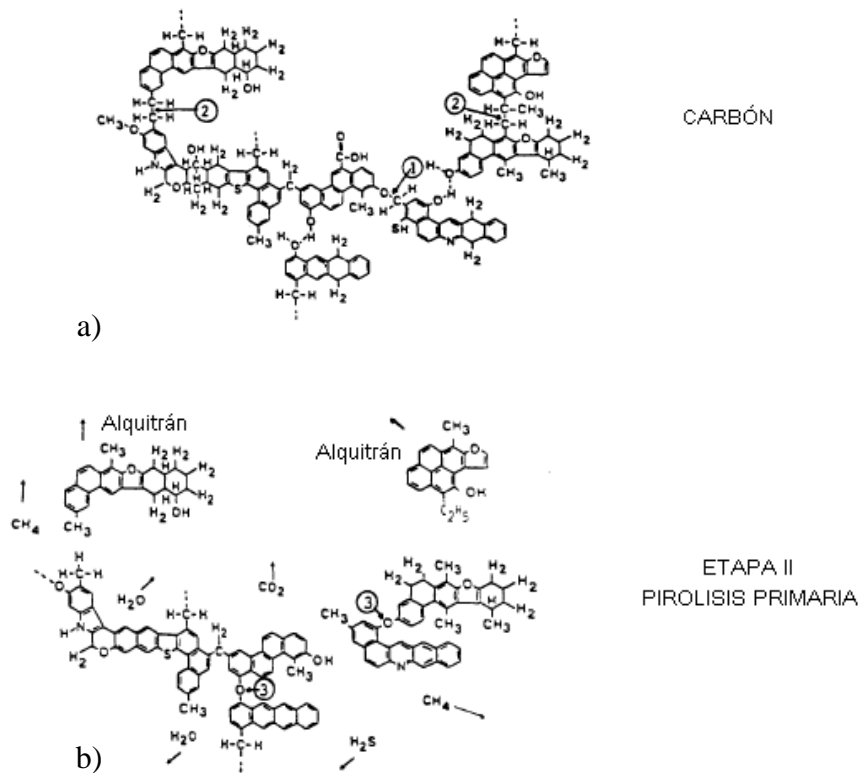
Durante la etapa I, el carbón puede sufrir algunas reacciones de rompimiento de enlaces y la reducción de algunos puentes de hidrógeno que pueden conducir a la fusión del carbón.

En la etapa II., además de continuar el rompimiento de enlaces débiles, empieza la ruptura de los enlaces intermoleculares llevando a la producción de alquitranes y gases primarios (gases alifáticos, CH₄, y H₂O).

Durante la etapa III., el semicoque libera gases secundarios, principalmente CO e H₂, mientras sufre la condensación de sus anillos que influirá en la reactividad del semicoque hacia la gasificación o la pirolisis, ya que los átomos de carbón externos se pueden o no transformar en sitios activos. Los alquitranes pueden craquear para formar hollín, coque y gases, y los gases pueden descomponerse en gases más ligeros y hollín. Las reacciones de gasificación

involucran a especies oxigenadas e hidrogenadas y pueden ocurrir a pesar de favorecerse la pirolisis²².

La estructura hipotética de la figura 3A. representa la composición física y química de los grupos químicos y funcionales de un carbón bituminoso. Consiste de estructuras aromáticas e hidro-aromáticas unidas por puentes alifáticos. Durante la pirolisis, los puentes más delicados, marcados como 1 y 2 en la figura 3A a), se rompen fragmentando la molécula (despolimerización). Los fragmentos sustraen hidrógeno de las estructuras hidro-aromáticas o alifáticas, de esta forma incrementa su concentración de hidrógeno aromático. Estos fragmentos serán liberados como alquitrán, si pueden vaporizar bajo las condiciones a las que se lleva la pirolisis²².



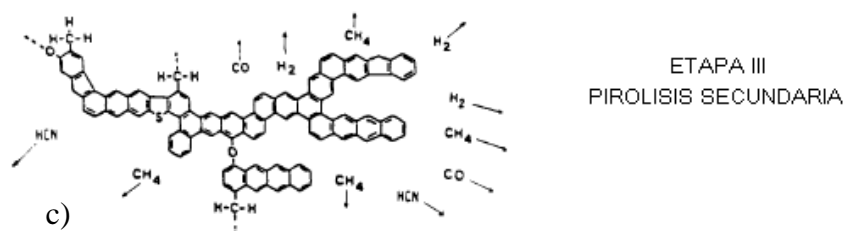


Figura 3A. Moléculas hipotéticas de la transformación del carbón durante las etapas de pirolisis.

Los otros eventos que ocurren durante la pirolisis primaria son la descomposición de los grupos funcionales para liberar CO_2 , gases alifáticos ligeros, CH_4 y H_2O . La liberación de CH_4 , CO_2 , y H_2O puede producir re-polimerizaciones, el CH_4 se produce por reacciones de sustitución por la liberación de los grupos metil de las moléculas, el CO_2 aparece por la condensación de dos grupos OH para conseguir un enlace entre ellos (marcado como 3 en la figura 3A b). El rompimiento de los enlaces cruzados es importante para determinar la cantidad de alquitrán liberado y las propiedades viscoelásticas del carbón. La relación entre los enlaces cruzados, la desaparición de los grupos funcionales, las propiedades del semicoque y el coque, el desarrollo de alquitranes y la producción de gas no serán discutidas aún.

El fin de la pirolisis primaria ocurre cuando el donador de hidrógeno de los hidroaromáticos o alifáticos está agotado. Durante la pirolisis secundaria (Figura 3A c)) hay una producción adicional de metano (de los grupos metilo), HCN desde los componentes nitrogenados, CO de otros enlaces e H_2 de la condensación de los anillos.

APÉNDICE B
COMPOSICIÓN TÍPICA DE UN ACEITE CRUDO DE CARBÓN

Compound	CAS No.	UN No.	Wt %	OSHA-PEL (ppm)	ACGIH-TLV (ppm)	LD50 Species-Route (mg/kg)	LC50 Species-Route (mg/kg)
Acenaphthene	83-32-9		0.05 -1.05	NE	NE	NE	NE
Acenaphthylene	208-96-8		1.8 - 2.0	NE	NE	NE	NE
Ammonia	7664-41-7	1005	0.38	50	25 STEL - 35	350 (rat/oral)	4230 ppm (mouse/inh)
@ Anthracene	120-12-7		0.75 -1.9	0.2*	NE	430 (mouse/LP.)	NE
@ Benzene	71-43-2	1114	0.06 - 0.29	1 STEL - 5	0.5 STEL - 2.5	4700 (mouse/oral)	9980 ppm (mouse/Inh.)
@ Benzo(a)Anthracene	56-55-3		0.52 - 1.2	NE	NE	NE	NE
@ Benzo (a)Pyrene	50-32-8		0.48 - 1.9	0.2*	NE	50 (rat/S.C)	NE
@ Benzo(b)Fluoranthene	205-99-2		0.4 - 2.6	NE	NE	NE	NE
Benzo(ghi)perylene	191-24-2		0.39	NE	NE	NE	NE
@ Benzo (k)fluoranthene	207-08-9		0.76	NE	NE	NE	NE
Carbazole	86-74-8		0.4 - 0.6	NE	NE	200 (mouse/LP.)	NE
Chrysene	218-01-9		0.5 - 1.3	0.2*	NE	NE	NE
o-Cresol	95-48-7	2076	0.16 - 0.25	5	5	168 (mouse/LP.)	NE
m-Cresol	108-39-4	2076	0.45	5	5	344 (mouse/oral)	179 (mouse/Inh)
p-Cresol	106-44-5	2076	0.27 - 0.50	5	5	25 (mouse/LP.)	NE
@ Dibenz (a,h) Anthracene	53-70-3		0.14	NE	NE	NE	NE
@ Dibenzofuran	132-64-9		1.1	NE	NE	NE	NE
Ethylbenzene	100-41-4		0.0017 - 0.02	100	100 STEL -125	3500 (rat/oral)	NE
Fluoranthene	206-44-0		1.4 - 3.5	NE	NE	100 (mouse/LV.)	NE
Fluorene	86-73-7		0.64 - 1.7	NE	NE	2000 (mouse/LP.)	NE
High Boiling Tar Acids			0.83	NE	NE	NE	NE
Indene	95-13-6		0.35 - 0.90	NE	10	NE	NE
@ Indeno (1,2,3-cd)pyrene	193-39-5		0.43	NE	NE	NE	NE
Medium-Soft Pitch	65996-93-2		63.5	0.2*	0.2*	NE	NE
a-Methylnaphthalene	90-12-0		0.31 - 0.65	NE	NE	1840 (rat/oral)	NE
B-Methylnaphthalene	91-57-6		0.61 - 1.5	NE	NE	1630 (rat/oral)	NE
Naphtha	8030-30-6	2553	0.97	100	NE	NE	NE
@ Naphthalene	91-20-3	1334	3.0 - 11	10	10 STEL -15	150 (mouse/LP.)	NE
@ Phenanthrene	85-01-8		2.6 - 5.1	0.2*	NE	700 (mouse/LP.)	NE
Phenol	108-95-2	1671	0.45 - 0.76	5	5	180 (mouse/LP.)	177 (mouse/Inh)
Pyrene	129-00-0		1.3 - 2.5	0.2*	NE	514 (mouse/LP.)	170 (mouse/Inh)
Styrene	100-42-5		0.02 - 0.04	100 Ceiling - 200 Peak - 600	20 STEL - 40	316 (mouse/oral)	24 gm/m ³ (rat/Inh)
Tar Bases			2.08	NE	NE	NE	NE
Toluene	108-88-3	1294	0.04 - 0.25	200 Ceiling - 300 Peak - 500	50	1126 (mouse/LP.)	5320 (mouse/Inh)
2,4-Xylenol	105-67-9		0.14	NE	NE	183 (mouse/LP.)	NE
Xylenols	1300-71-67	2261	0.04 - 0.36	100	100 STEL - 150	NE	NE

* Expresados en mg/m³. Pertenecen a la fracción soluble en benceno.
Fuente: Catálogo de Productos de la ISG Burns Harbor, Inc.

APÉNDICE C
CÁLCULO DE LA LONGITUD DEL SOBRECALENTADOR

Se realizó considerando la temperatura promedio entre la temperatura del vapor sobrecalentado (500°C) y la temperatura del vapor saturado (131°C a 40 psi) para estimar las propiedades del vapor en el sobrecalentador.

Densidad	$\rho = 0,4149 \frac{kg}{m^3}$
Viscosidad	$\mu = 2,030 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$
Prandtl	$Pr = 0,933$
Conductividad Térmica del Vapor	$k_v = 0,047925 W/(mK)$

Tabla C1. Propiedades del Vapor a 315,5°C.

Con base a estos valores se resumen en la siguiente tabla los cálculos realizados teniendo en cuenta que el flujo de vapor se tomó como 35 Kg/h y el diámetro del sobrecalentador como 2 pulgadas.

Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho v D_i}{\mu} = 12009,81$
Factor de Fricción	$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2 \log(Re \sqrt{f}) - 0,8$ para $Re > 4000$ $f = 0,032$
Número de Nusselt	$Nu_D = \frac{\left(\frac{f}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12,7\left(\frac{f}{8}\right)^{1/2}(Pr^{2/3} - 1)} = 43,235$ para $3000 < Re < 10^6$
Coefficiente de Convección Interno	$h_f = \frac{Nu_D k_v}{D_i} = 40,788 \frac{W}{m^2 K}$

Coeficiente Global de Transferencia de Calor	$\frac{1}{UA} = \frac{1}{2\pi \cdot r_i \cdot l \cdot h_v} + \frac{\text{Ln}\left(\frac{r_o}{r_i}\right)}{2\pi \cdot k_a \cdot l}$ $UA = 6,3434 \cdot l$
Longitud del Sobrecalentador	$\frac{T_{s,v} - T_{e,v}}{T_o - T_{e,v}} = 1 - e^{\frac{-UA}{\dot{m}_v \cdot c_{p_v}}}$ $l = 1,88 \text{ m} \approx 1,9 \text{ m}$

Tabla C2. Resultados para el cálculo de la longitud del sobrecalentador¹⁸.

$T_{s,v}$ y $T_{e,v}$ corresponden a la temperatura del vapor a la entrada y salida de sobrecalentador. T_o corresponde a la temperatura en la pared del sobrecalentador (800°C).

APÉNDICE D
CÁLCULO DEL ESPESOR DE ASLANTE PARA LOS SOBRECALENTADORES



Figura D1. Aislante de fibra de cerámica.

El cálculo del espesor de aislante necesario para los sobrecalentadores se realizó utilizando las ecuaciones básicas de transferencia de calor por convección libre para cilindros huecos horizontales²⁰:

a) Flujo de calor

$$Q = \frac{T_{Resistencias} - T_{Ambiente}}{R_{Total}}$$

b) Balance de Energía

$$\frac{T_{Resistencias} - T_{Arenas}}{\frac{1}{2\pi L k_{Arenas}} \ln \left[\frac{r_{Arenas}}{r_{Resistencias}} \right]} = \frac{T_{Arenas} - T_{Aislante}}{\frac{1}{2\pi L k_{Aislante}} \ln \left[\frac{r_{Aislante}}{r_{Arenas}} \right]} = \frac{T_{Aislante} - T_{Ambiente}}{\frac{1}{2\pi L h_{Ambiente}}}$$

c) Resistencia Térmica Total

$$R_{Total} = \frac{1}{2\pi L k_{Arenas}} \ln \left[\frac{r_{Arenas}}{r_{Resistencias}} \right] + \frac{1}{2\pi L k_{Aislante}} \ln \left[\frac{r_{Aislante}}{r_{Arenas}} \right] + \frac{1}{2\pi L h_{Ambiente}}$$

d) Coeficiente de Convección ($10^4 < Gr_L Pr < 10^9$)

$$h_{Ambiente} = 1,32 \left[\frac{T_{Aislante} - T_{Ambiente}}{L} \right]^{1/4}$$

Con base a estas ecuaciones y en las condiciones de la tabla D1 se encuentran los resultados de la tabla D2.

T en la pared de las resistencias (°C)	800
T del aire (°C)	27
Espesor de la arena (m)	0,0508
Conductividad térmica de la arena (W/m K)	0,582
Diámetro de las resistencias (m)	0,0658
Longitud del sobrecalentador (m)	1,9
Conductividad del aislante (W/m K)	0,05
Espesor manta cerámica (m)	0,03

Tabla D1. Datos para el cálculo del espesor de aislante.

Número de vueltas de aislante	Espesor (m)	Q (J/s)	T
1	0,03	974,856804	168,679187
2	0,06	656,098548	117,713691
3	0,09	518,561237	96,0185592
4	0,12	442,458229	81,2339186
5	0,15	392,490989	72,0620019
6	0,18	358,142676	63,2998277
7	0,21	330,686353	60,0836633
8	0,24	309,757057	56,4405275

Tabla D2. Resultados de los cálculos.

Por tanto, el espesor de aislante debe ser de 21 cm y para ello se necesitan 7 vueltas del aislante si se desea una temperatura en la superficie menor de sobrecalentador de 60°C. Esta temperatura se escogió por cuestiones de seguridad.

APÉNDICE E

CÁLCULO DEL ESPESOR DEL AISLANTE PARA EL REACTOR

El aislante escogido para aislar el reactor fue lana de vidrio pues la temperatura en el reactor no iba a superar los 500°C. El cálculo se realizó empleando el programa ECOWIN green suministrado por Fiberglass Colombia S.A.



Figura E1. Aislante de lana de vidrio.
Fuente: www.fiberglasscolombia.com

En la siguiente tabla se resumen los datos de entrada al programa y en la tabla F2 se muestran los resultados entregados por el programa.

Temperatura ambiente °C	26
Temperatura de operación (°C)	500
Emisividad	0,5
Velocidad del viento	nula
Diámetro nominal (in)	6
Orientación	horizontal

Tabla F1. Datos de entrada para el programa ECOWIN green.

Espesor recomendado (in)	6,5
Temperatura superficial (°C)	29,52
Calor disipado aún con aislamiento (W/m)	174,26
Calor disipado con la superficie desnuda (W/m)	11.010,02
Eficiencia de aislamiento	98,42

Tabla E2. Resultados entregados por el programa ECOWIN green.

Tuberías Servicio en Caliente

Borrar Datos Imprimir Regresar Calcular

Datos de Entrada

Temp Ambiente	26	°C [0 a 45]
Temp Operación	500	°C [50 a 510]
Emisividad	0.5	?
Velocidad Viento	Nula	?
Diametro Nominal	6	Pulg.
Orientación	Horizontal	

Grados Centigrados Fahrenheit

Resultados Recomendados

Espesor Recomendado :	6,5	Pulgadas
Temperatura Superficial :	29,52	°C

Calculo de Pérdidas

Qa = Calor Disipado aún con aislamiento 174,23 Watt/Metro.

Qd = Calor Disipado con la superficie desnuda 11.010,02 Watt/Metro.

Eficiencia del aislamiento = 98,42 %

Cálculo Económico

Espesores	Temp. Sup.	Qa	Qd	Ef. Aislam
0"	500	11.010,02	11.010,02	0
0.5"	62,24	853,97	11.010,02	92,24
1"	49,07	573,32	11.010,02	94,79
1.5"	42,55	441,92	11.010,02	95,99
2"	38,70	365,48	11.010,02	96,68
2.5"	36,19	315,50	11.010,02	97,13
3"	34,43	280,10	11.010,02	97,46
3.5"	33,14	253,63	11.010,02	97,70
4"	32,17	233,17	11.010,02	97,88
4.5"	31,40	216,76	11.010,02	98,03
5"	30,78	203,19	11.010,02	98,15
5.5"	30,28	192,02	11.010,02	98,26
6"	29,87	182,45	11.010,02	98,34
6.5"	29,52	174,23	11.010,02	98,42

Figura E2. Programa ECOWIN green.

APÉNDICE F

PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO PARA PLATINA DE ORIFICIO CON TOMAS EN LA BRIDA

1. El diámetro D a la temperatura del fluido es:

$$D = D_0 [1 + H \cdot 10^5 (t - t_0)]$$

Siendo

D = diámetro a la temperatura de paso del fluido en mm

D₀ = diámetro medido a la temperatura ambiente en mm

H = coeficiente de dilatación de la tubería en mm/m

t-t₀ = diferencia de temperaturas entre la del fluido y la ambiente en °C

2. Número de Reynolds, $Re_D = \frac{1,2732 \cdot 10^6 \cdot Q_m}{\mu \cdot D}$

Con Q_m = Caudal de diseño kg/s

μ = viscosidad absoluta en cP (centipoises) en condiciones de servicio.

3. Se calcula un valor aproximado de β de acuerdo con la formula:

$$\beta = \left[\frac{Q_m^2}{4,6 \cdot 10^{-10} \cdot D^4 \cdot PD \cdot \rho + Q_m^2} \right]^{0,25}$$

Con: PD = presión diferencial en bar

ρ = densidad del fluido en kg/m³ en condiciones de servicio

Se comprueba que el valor del Re_D este dentro de los limites requeridos.

En la siguiente tabla se proporcionan los valores máximos que puede tener la rugosidad relativa k/D de la tubería, para una distancia de 10 diámetros de tubería aguas arriba de la placa de orificio, para satisfacer la norma ISO.

B	0,3	0,32	0,34	0,36	0,38	0,4	0,45	0,50	0,60	0,70	0,75
$k/D \cdot 10^4$	25	18,1	12,9	10	10	10	10	10	10	10	10

Si $k/D \cdot 10^4$ es < 10 no hay limite para el valor de β .

4. A partir del valor anterior de β se calcula el factor de expansión ε (en los líquidos es 1).

$$\varepsilon = 1 - (0,41 + 0,35 \cdot \beta^4) \cdot \frac{PD}{P1 \cdot \kappa}$$

Siendo

$P1$ = Presión del fluido aguas arriba de la placa en bar

κ = Coeficiente isentrópico, relación de los calores específicos a presión y volumen constante respectivamente.

5. Se calcula el coeficiente de descarga C según la formula:

$$C = 0,5959 + 0,312 \cdot \beta^{2,1} - 0,184 \cdot \beta^8 + 0,0029 \cdot \beta^{2,5} \left(\frac{10^6}{Re_D} \right)^{0,75} + \left(\frac{2,286}{D} \right) \cdot \frac{\beta^4}{1 - \beta^4} \cdot \left(\frac{0,85598}{D} \right) \cdot \beta^3$$

Si el diámetro D a la temperatura de paso del fluido es menor o igual a 58,615 mm,

entonces el coeficiente 2,286 que afecta al término $\frac{\beta^4}{1 - \beta^4}$ cambia a 0,039.

6. A continuación se calcula un nuevo valor de β mediante la formula siguiente, en la que F_s es un factor de corrección que se utiliza cuando el fluido es vapor de agua (líquido y gas $F_s = 1$) con un contenido de humedad $W1\%$:

$$F_s = 1 + 0,0074 \cdot W1. \text{ Esta formula se limita para } W1\% \leq 5\%$$

$$\beta^2 = \frac{2847,05 \cdot Q_m}{D^2 \cdot \varepsilon \cdot C \cdot F_s} \cdot \sqrt{\frac{1 - \beta^4}{PD \cdot \rho}}$$

Con el valor calculado de β , se repiten los cálculos de los puntos 4 a 6, hasta que el valor obtenido de β se aproxima a la centésima.

7. El diámetro del orificio a la temperatura de servicio del fluido es: $d = \beta \cdot D$

8. El diámetro del orificio a mecanizar, siendo H el coeficiente de dilatación de la placa, es:

$$d_m = \frac{d}{1 + H \cdot (t - t_0)}$$

APÉNDICE G

INSTALACIÓN DE LOS EQUIPOS EN EL LABORATORIO DE OPUS

Con la participación de los integrantes de los tres proyectos de grado responsables del diseño de los equipos necesarios para el sistema de calentamiento se llevó a cabo el montaje y algunas pruebas de la planta piloto.

La planta consta de una válvula diafragma, la platina de orificio, los sobrecalentadores, el reactor, dos condensadores y el tanque de separación.



Figura 10. Diferentes vistas de la planta piloto.

APÉNDICE H

PROTOCOLO DE OPERACIÓN DE LA PLANTA PILOTO

El procedimiento experimental se divide en 3 partes:

- Pre-encendido del Reactor
- Encendido del Reactor
- Apagado del Reactor

1. Pre-encendido del Reactor

Este consiste en:

- Encendido de la caldera
- Asegurarse que las válvulas de diafragma y la de purga del reactor estén cerradas.
- Cargar el reactor con 5 Kg. de carbón

2. Encendido del Reactor

Comprende los siguientes pasos:

- Ajustar la presión de entrada al sobrecalentador con la válvula de diafragma hasta un valor de 60 psi. La válvula de salida del vapor debe estar totalmente abierta.
- Abrir las válvulas de alimentación de agua para los condensadores.
- Acomodar el flujo de vapor a 15 Kg/h usando la válvula de globo de tal forma que la caída de presión en el manómetro sea de 1,5 cm. Las tres válvulas de entrada al reactor deben estar totalmente abiertas.

- Encendido del sobrecalentador a 150°C ajustando la temperatura de las resistencias sumergibles para que mantengan una temperatura de 110°C en el vapor que ingresa al reactor.
- Aumentar en 100°C cada 10 min. la temperatura del vapor acoplado simultáneamente las resistencias sumergibles hasta alcanzar el valor deseado. La temperatura final del vapor debe ser de 500°C.
- Anotar las temperaturas del vapor a la salida del sobrecalentador, de las resistencias sumergibles y el reactor cada 10 minutos.
- Cuadrar el flujo del tanque de separación de vez en cuando para evitar la sobrepresión en este. Debe hacerse con cuidado, para prevenir que el tanque se desocupe.
- Tomar muestras de gas y condensados. En el caso del gas cuando el tanque de separación cuando este presionado. Para los condensados cada 30 minutos.
- Observar si el posible el nivel de alquitrán.

3. Apagado del Reactor

- Después de completar el tiempo de operación se da por terminada la prueba.
- Apagar las resistencias eléctricas.
- Suspender el flujo de vapor hacia las resistencias eléctricas.
- Cerrar las válvulas de agua de los condensadores.
- Alimentar con vapor saturado el reactor hasta alcanzar una temperatura en el reactor de 110°C.
- Sacar la carga de semicoque del reactor.
- Pesar la carga de semicoque.
- Limpieza del reactor con vapor.

APÉNDICE I

DATOS EXPERIMENTALES DE LA OPERACIÓN EN LA PLANTA PILOTO

El flujo de vapor no se mantuvo constante, porque este varía con los cambios en la carga de la caldera y las presiones en el reactor y el tanque de separación.

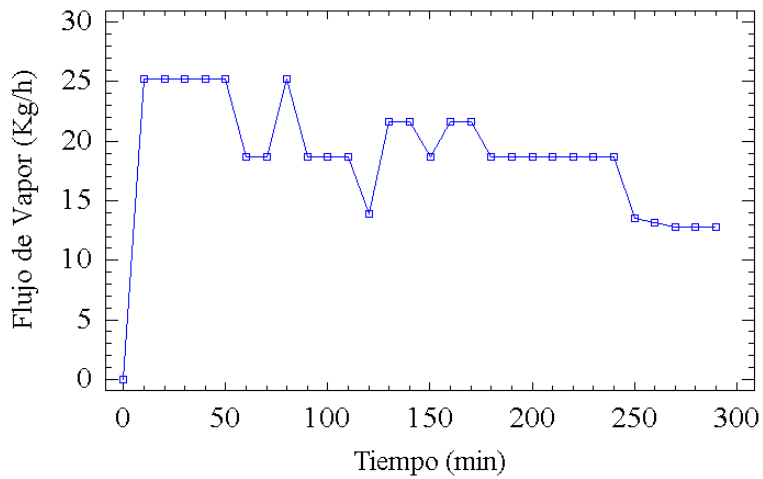


Figura G1. Flujos de vapor para la primera prueba.

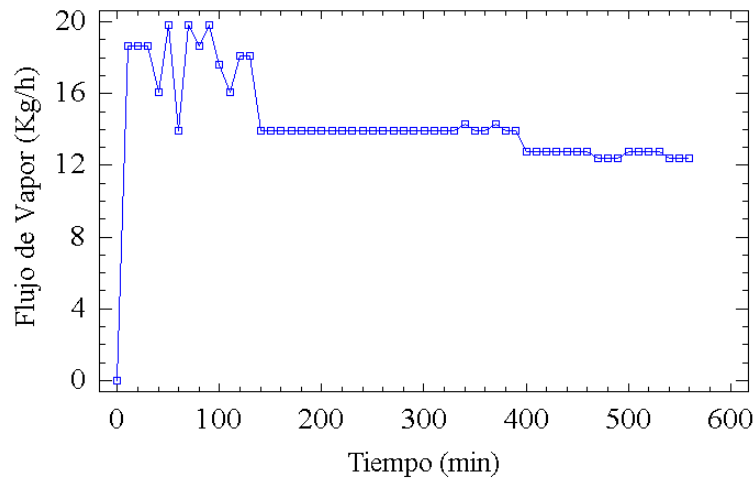


Figura G2. Flujos de vapor para la segunda prueba.

El caso de la temperatura las más importantes son la temperatura del vapor sobrecalentado, el reactor y los gases arrastrados por el vapor en el reactor. La temperatura del vapor se

mantiene en el punto de control. La temperatura del reactor tiende a aumentar indefinidamente pero con los tiempos de operación no se acercó al equilibrio térmico con el vapor porque el flujo de vapor es pequeño en comparación con la masa a calentar. Siendo este proceso, un sistema de calentamiento indirecto, el propósito del tratamiento térmico es que el carbón este en contacto con el vapor caliente y nunca el de calentar el reactor a 500°C.

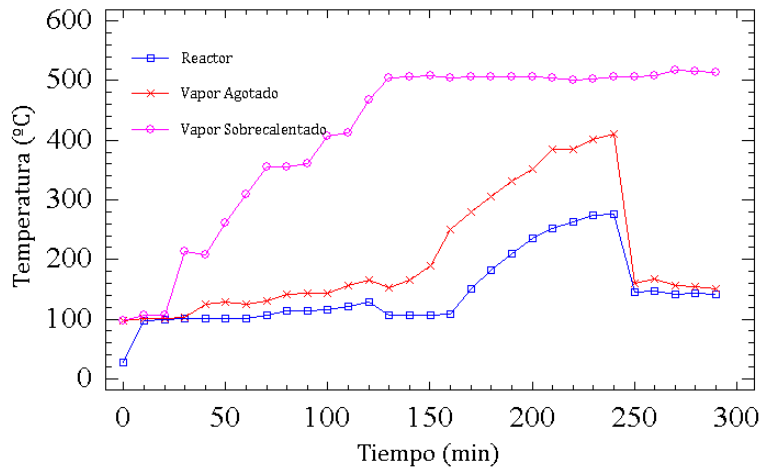


Figura G3. Temperaturas del vapor, el reactor y los gases que salen del reactor para la primera prueba.

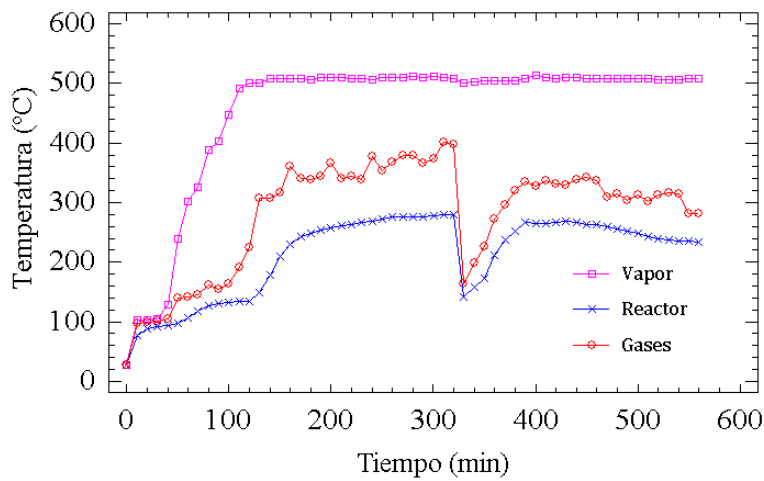


Figura G4. Temperaturas del vapor, el reactor y los gases que salen del reactor para la segunda prueba.

APÉNDICE J
CONSUMO ENÉRGÉTICO Y BALANCES DE ENERGÍA

Con base a los datos tomados durante la experimentación se pueden realizar la energía gastada tanto por la caldera como por las resistencias eléctricas. El cálculo de la energía disipada por las resistencias se calculó al observarse que las resistencias se mantienen encendidas en promedio 13 segundos y se apagan en promedio durante 8 segundos cuando se esta en operación.

CONSUMO DE GAS NATURAL		
	Primer Prueba	Segunda Prueba
Condición inicial	52577,29	52618,13
Condición Final	52618,13	52689,97
Consumo de Gas (m ³)	40,84	71,84
Poder Calorifico (MJ/m ³)	39,009	
Energía Gastada (MJ/m ³)	1593,13	2802,41
Precio (\$/m ³)	737,13	
Costo (\$)	78271,41	137684,09

Tabla H1. Costos de operación de la caldera para la experimentación.

CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA		
	Primer Prueba	Segunda Prueba
Tiempo de la Prueba (min)	290	560
Potencia Eléctrica (KW)	15,6	
Energía Gastada (KWh)	46,67	90,13
Precio Unitario (KWh)	283,05	
Costo (\$)	15854,03	30614,69

Tabla H2. Costos de operación de los sobrecalentadores para la experimentación.

CONSUMO ENÉRGÉTICO		
	Primer Prueba	Segunda Prueba
Total de Energía Consumida(MJ)	1761,16	2970,44
Costo Total (\$)	94125,45	168298,78

Tabla H3. Costos de totales de operación para la experimentación.

Los costos de operación de la planta piloto se calcularon con los precios unitarios del gas natural y la energía eléctrica del mes de febrero de 2007 multiplicados por el factor 2,6 para el gas natural y 1,2 para la energía eléctrica.

Los costos de operación son altos porque:

- La caldera tiene una capacidad para generar vapor superior a la requerida en el procesamiento del carbón.
- El alto precio del gas natural y la energía eléctrica.

Sin embargo, en un procesamiento a mayor escala se hace necesario producir vapor a partir de la combustión de hullas o carbones ligníticos lo que reducirá los costos de operación.

En base a las temperaturas y el tiempo de operación se pueden realizar balances de energía en los sobrecalentadores, en el reactor y en el condensador. Para el primer caso se ha supuesto que el vapor ingresa a los sobrecalentadores con una presión constante de 60 psi y saturado al 87% con vapor. En el reactor ingresa a una presión de 60 psi y los gases salen a la presión del reactor. Las entalpías de los gases y los condensados se supusieron iguales a las del vapor y el agua líquida respectivamente²⁶, pues el contenido de agua en los gases que salen del reactor es superior a la de los líquidos y gases extraídos del carbón.

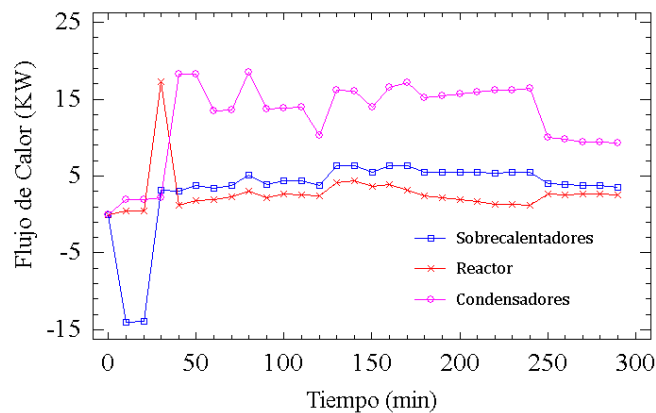


Figura H1. Flujos de calor contra tiempo para la primera prueba.

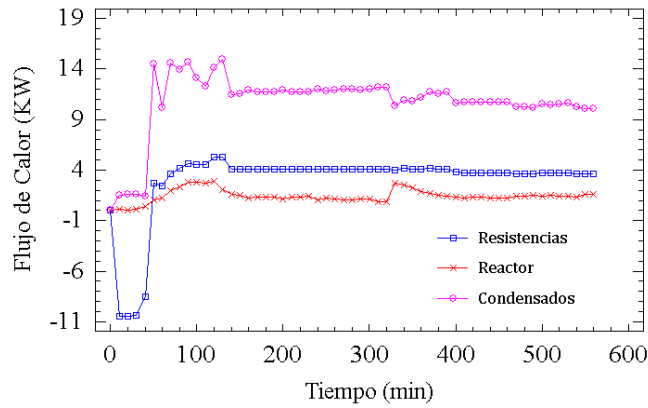


Figura H2. Flujos de calor contra tiempo para la segunda prueba.

El calor es el área bajo la curva de flujo de calor contra tiempo. En el caso de las resistencias se proporciona energía al vapor. Mientras en el reactor y los condensadores se retira calor al vapor.

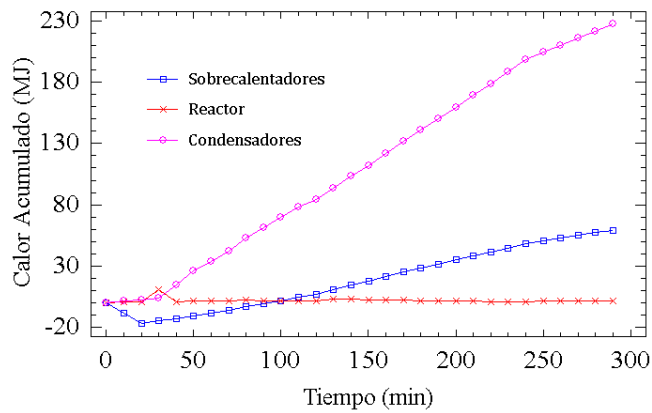


Figura H3. Balances de energía para la primera prueba

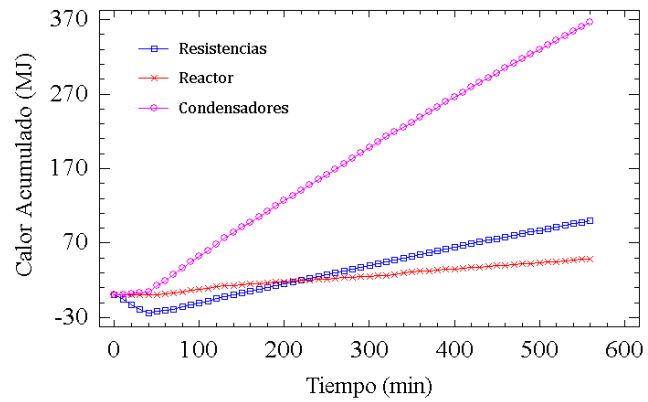


Figura H4. Balances de energía para la segunda prueba.