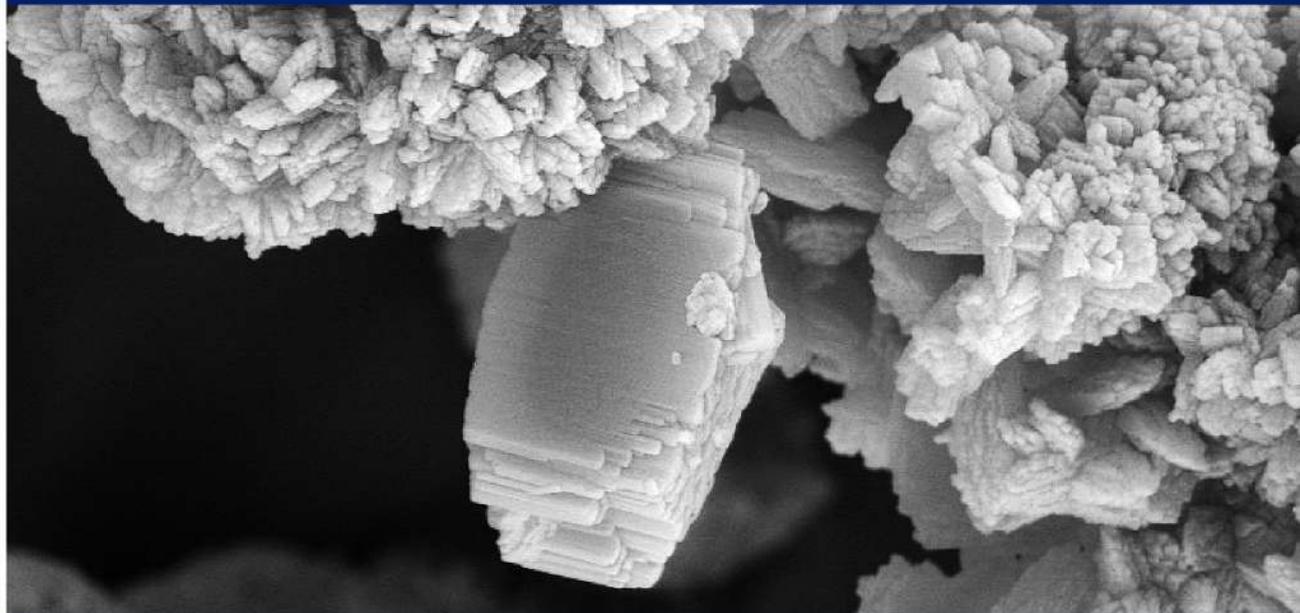


VISIÓN TECNOLOGICA



VOLUMEN 26
Número 1/ 2023



CUERPO EDITORIAL DE VISIÓN TECNOLÓGICA

EDITOR / Jowar Peña

EDITOR ADJUNTO / Yajaira Guillén

REVISIÓN DEL ESTILO EDITORIAL / José Vicente García

MIEMBROS DEL CUERPO EDITORIAL /

Jowar Peña
Mariana Toro
Ubaldo Salazar
Yajaira Guillén
Jorge Rojas
Ana Barrios
Juan Negrín
Zogehil Puentes
Blas Delgado
Eduardo González
Jacqueline Grobas
Meibert García
José Vicente García

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación anual, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

DISEÑO Y EDICIÓN / Karla López Quirós- PDVSA Intevep

DISEÑO DE PORTADA / Karla López Quirós - PDVSA Intevep

FOTOGRAFÍAS / Fotos de autores

IMPRESIÓN / Artes gráficas PDVSA Intevep

© 2023, PDVSA Intevep

Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor.

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

ISSN 1315-0855

NOTA DEL EDITOR

“Refinación e Industrialización” es el tema en el cual se desarrolla este volumen de la revista Visión Tecnológica. El lector tendrá la oportunidad a través de ocho artículos técnicos científicos, de conocer la potencialidad que tiene PDVSA Intevep en las áreas de Asistencia Técnica Especializada e Investigación y Desarrollo.

La independencia y soberanía tecnológica empleando materia prima nacional se ve reflejada en la producción de soportes base alúmina usando licor madre de digestión de CVG Bauxilum, tema desarrollado en el primer artículo. En el segundo artículo se presenta la síntesis y caracterización de óxidos de estaño, antimonio y bismuto que pueden ser empleados como trampas de metales contaminantes de los catalizadores usados en uno de los procesos principales del área de refinación como lo es el craqueo catalítico fluidizado.

Los catalizadores empleados en los procesos de refinación usan como base a las zeolitas debido a las propiedades que estas presentan, por lo que los procesos de tratamiento para su modificación de acuerdo con cada una de las necesidades, han sido mejorados. Por tal motivo, en el tercer artículo se detalla la modificación ácida de la zeolita ST5 mediante impregnación de metales por exceso de solución. Los sólidos preparados requieren ser caracterizados, por lo que las técnicas empleadas para ello juegan un rol importante como herramienta de control. En el cuarto artículo se presenta una alternativa para la caracterización superficial de sitios ácidos en catalizadores sólidos a través del uso de las titulaciones potenciométricas.

En el quinto artículo se presenta la potencialidad que tiene PDVSA Intevep en el desarrollo de catalizadores tipo zeolitas MFI modificadas para el craqueo catalítico de corrientes parafínicas C_5-C_8 . No solo en el área de desarrollo de catalizadores PDVSA Intevep tiene experiencia, también en la caracterización de ligantes asfálticos y agregados y por ello, el sexto artículo describe la modificación de asfaltos con aditivos no convencionales para su aplicación en pavimentos.

La mejora de los productos terminados del proceso de refinación, así como el diseño de los recipientes para el almacenamiento son temas de interés. Por tal razón, el séptimo y octavo artículo presentan una revisión sobre las mejoras en lubricidad de diésel ultra bajo azufre por mezclas con biodiésel y un dimensionamiento de tanques atmosféricos desde el punto de vista del diseño de procesos.

Los temas desarrollados en cada artículo de este volumen evidencian la potencialidad de PDVSA Intevep en el área de Refinación e Industrialización, lo que ha permitido apoyar al desarrollo de nuestro Sistema Nacional de Refinación.

Jowar Peña



VISIÓN TECNOLÓGICA

- 7** **PRODUCCIÓN DE SOPORTES BASE ALÚMINA USANDO LICOR MADRE DE DIGESTIÓN DE CVG BAUXILUM: UNA SOLUCIÓN TECNOLÓGICA PARA PREPARAR CATALIZADORES Y ADSORBENTES**
PRODUCTION OF ALUMINUM-BASED SUPPORTS BY USING DIGESTION MOTHER LIQUOR FROM CVG BAUXILUM: A TECHNOLOGICAL SOLUTION TO PREPARE CATALYST AND ADSORBENTS
 Ángel Rivas, Javier Hernández, Edgar López, Alí Jamal, Tomás Oropeza y Blas Delgado
- 16** **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE ESTAÑO, ANTIMONIO Y BISMUTO PARA SER USADOS COMO TRAMPAS DE METALES EN CATALIZADORES DE FCC**
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL OXIDES OF TIN, ANTIMONY AND BISMUTH TO BE USED AS METAL TRAPS IN FCC CATALYSTS
 Reyna Chaive, Zogehil Puentes y Blas Delgado
- 26** **MODIFICACIÓN ÁCIDA DE LA ZEOLITA ST5 MEDIANTE IMPREGNACIÓN DE METALES POR EXCESO DE SOLUCIÓN**
ST5 ZEOLITE ACID MODIFICATION THROUGH METALS IMPREGNATION BY EXCESS SOLUTION
 Wilson González, Reyna Chaive y Yajaira Guillén
- 36** **TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS: UNA ALTERNATIVA PARA LA CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE SITIOS ÁCIDOS EN CATALIZADORES SÓLIDOS**
POTENTIOMETRIC TITRATIONS: AN ALTERNATIVE FOR THE CHARACTERIZATION OF ACID SITES ON SOLID CATALYST SURFACES
 Erich Salazar, Reyna Chaive, Ángel Rivas y Aleizandre Chirinos
- 45** **CRAQUEO CATALÍTICO DE CORRIENTES PARAFÍNICAS C₅-C₈ EMPLEANDO ZEOLITAS MFI MODIFICADAS**
CATALYTIC CRACKING OF C₅-C₈ PARAFFIN STREAMS BY USING MODIFIED MFI ZEOLITES
 Carmen Segovia, Orly Rivas, Djamal Diaouadi y José Gutiérrez
- 57** **MODIFICACIÓN DE ASFALTOS CON ADITIVOS NO CONVENCIONALES PARA SU APLICACIÓN EN PAVIMENTOS**
MODIFICATION OF ASPHALTS BY USING NON-CONVENTIONAL ADDITIVES FOR APPLICATION ON ROADWAYS PAVEMENTS
 Ingrid Rojas, Lourdes Arias, Pablo Joskowicz, Carlos Villegas y Rubén Pérez
- 63** **REVISIÓN SOBRE LAS MEJORAS EN LUBRICIDAD DEL DIÉSEL ULTRA BAJO AZUFRE POR MEZCLAS CON BIODIÉSEL**
REVIEW ON IMPROVEMENTS ON ULTRA LOW SULFUR DIESEL LUBRICITY BY BLENDING WITH BIODIESEL
 Karolly Saavedra y Luis Jiménez
- 73** **DIMENSIONAMIENTO DE TANQUES ATMOSFÉRICOS DESDE EL PUNTO DE VISTA DEL DISEÑO DE PROCESOS**
SIZING OF ATMOSPHERIC TANKS FROM THE POINT OF VIEW OF PROCESS DESIGN
 Carlos Arias

TECNOLOGÍAS DE **ASFALTO**

RIPEMAC[®]

TECNOLOGÍA PDVSA

Tecnología de Mezclas Asfálticas en Caliente (MAC) para pavimentación de vías, especialmente diseñada para tráfico medio a alto. El diseño de estas mezclas incorpora hasta un 50% de materiales de desecho provenientes de las operaciones de perforación de pozos petroleros y escoria de acería provenientes de la industria siderúrgica.

INTEMUL[®]

TECNOLOGÍA PDVSA

Existen dos versiones: INTEMUL-L[®] e INTEMUL-R[®]. INTEMUL-L[®] es una emulsión asfáltica de rotura lenta, formulada para sellar e impermeabilizar el suelo en la capa base granular de pavimentos asfálticos, así como para el reciclado en frío *in situ* en la rehabilitación de vías. Por otra parte, INTEMUL-R[®] es una emulsión asfáltica de rotura rápida, formulada para ser utilizada como riego de adherencia entre la capa base y la capa de rodamiento en pavimentos asfálticos.

ASFEL[™]

TECNOLOGÍA PDVSA

Es un asfalto modificado con propiedades mejoradas, elaborado con polvo de neumáticos fuera de uso, el cual es empleado como material flexible para juntas de dilatación de puentes, sellado de grietas y bacheo en caliente de pavimentos.

Contácto | Información

Productos Tecnológicos:
productosint@pdvsa.com

Servicios Especializados:
pdvsaintevep@pdvsa.com

PRODUCCIÓN DE SOPORTES BASE ALÚMINA USANDO LICOR MADRE DE DIGESTIÓN DE CVG BAUXILUM: UNA SOLUCIÓN TECNOLÓGICA PARA PREPARAR CATALIZADORES Y ADSORBENTES
PRODUCTION OF ALUMINUM-BASED SUPPORTS BY USING DIGESTION MOTHER LIQUOR FROM CVG BAUXILUM: A TECHNOLOGICAL SOLUTION TO PREPARE CATALYST AND ADSORBENTS

Ángel Rivas *, Javier Hernández, Edgar López, Alí Jamal, Tomás Oropeza y Blas Delgado
PDVSA Intevep
*rivasabx@pdvsa.com

RESUMEN

El presente estudio abarca la síntesis del oxi-hidróxido de aluminio (AIOOH) en su fase Bohemita. Este sólido es precursor de la gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), material comúnmente utilizado en la preparación de soportes de catalizadores y adsorbentes para los procesos de hidrotratamiento (HDT) y craqueo catalítico fluidizado (FCC). La Bohemita se sintetizó a partir de licor madre de digestión, materia prima nacional proveniente del proceso Bayer de la Corporación Venezolana de Guayana (CVG Bauxilum), mediante neutralización con ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 20-30 % m/m). Los parámetros de síntesis (pH, temperatura y presión) fueron optimizados para producir Bohemita con alta pureza, cristalinidad y características físicas similares a las reportadas para el producto comercial. Los soportes γ -alúmina preparados conservan las propiedades fisicoquímicas de la Bohemita sintetizada y poseen las propiedades texturales requeridas para la formulación de catalizadores (área superficial $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro $> 0,40 \text{ cc/g}$ y diámetro de poro $> 70 \text{ \AA}$). La ruta sintética propuesta para la producción de Bohemita y γ -alúmina demuestra la factibilidad de obtención de la cantidad de soporte necesario para realizar las evaluaciones comerciales de los catalizadores desarrollados por PDVSA Intevep utilizando la infraestructura existente.

Palabras claves: Bohemita, Alúmina, Soportes catalíticos, Catalizadores, Escalamiento.

ABSTRACT

A study on aluminum oxy-hydroxide (AIOOH) synthesis in Boehmite phase is presented. This solid is precursor of gamma-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), a material commonly employed as catalyst and absorber supports in hydrotreating (HDT) and fluid catalytic cracking (FCC) processes. Boehmite was synthesized from digestion mother liquor, a national raw material from the Bayer process of Corporación Venezolana de Guayana (CVG Bauxilum) by using neutralization with sulfuric acid (H_2SO_4 , 20-30 % m/m). Synthesis parameters (pH, temperature and pressure) were optimized in order to produce high purity Boehmite, with crystallinity and physical properties similar to those reported for the commercial product. The obtained γ -alumina supports preserve physicochemical properties of the starting Boehmite and textural properties (surface area $>200 \text{ m}^2/\text{g}$, porous volume $>0,4 \text{ cc/g}$ and porous diameter $> 70 \text{ \AA}$) required for catalyst formulations. Finally, the proposed synthetic pathway for Boehmite and γ -alumina production shows the possibility to prepare enough amount of support to perform a commercial evaluation of catalysts developed by PDVSA Intevep, by using current facilities.

Keywords: Boehmite, Alumina, Catalysts support, Catalysts, Scaling-up.

INTRODUCCIÓN

Desde la década de los años 80, en PDVSA Intevep se han desarrollado soportes de alúmina para la síntesis de catalizadores heterogéneos empleando materia prima importada (fuentes de aluminio tales como: NaAlO_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Se ha logrado escalar el proceso de producción, obteniéndose la reproducibilidad de los catalizadores comerciales en cuanto a las propiedades texturales y cristalinas de los soportes sintetizados. El método de precipitación y tratamiento hidrotérmico fue comúnmente aplicado para estas síntesis. En el año 2006, en la búsqueda de la soberanía tecnológica, se iniciaron las investigaciones para la preparación de soportes de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a partir de materia prima nacional (MPN), sintetizando el oxi-hidróxido de aluminio (AlOOH), en su fase Bohemita, empleando una corriente con un alto contenido de aluminato de sodio (NaAlO_2) conocida como licor madre de digestión (LMD), proveniente del proceso Bayer utilizado en la Corporación Venezolana de Guayana (CVG Bauxilum). Estos estudios han tenido como premisa el control del área específica superficial y la porosidad del material obtenido mediante el tratamiento hidrotérmico de la fase precursora (Romero *et al.* 2005, 2006; Zambrano *et al.* 2008).

Hasta la fecha, los ensayos de síntesis de Bohemita han permitido evaluar las propiedades fisicoquímicas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su empleo como soporte de los catalizadores de hidroprocesos actualmente desarrollados en PDVSA Intevep. Estos sólidos han demostrado excelente reproducibilidad y actividad catalítica en su desempeño en las escalas de laboratorio, banco y piloto. Recientemente, los esfuerzos han sido dirigidos al escalamiento de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, controlando el área superficial y la porosidad con la finalidad de establecer un esquema de proceso a escala piloto que permita preparar los catalizadores de hidroprocesos en las cantidades requeridas (semi-industrial) para realizar pruebas de factibilidad comercial. Esto permitirá demostrar la competitividad y desempeño de los catalizadores desarrollados en PDVSA Intevep y en un futuro cercano poder disminuir las erogaciones de divisas (16.000 – 26.000 \$/ton) por concepto de compra de catalizadores para el Sistema de Refinación Nacional (SNR).

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

Síntesis y tratamiento hidrotérmico a escala piloto

La Bohemita se obtiene en un proceso en dos etapas. En la primera, la Bohemita se precipita de acuerdo con la Ecuación 1 y el producto se trata hidrotérmicamente a presión autógena. En la segunda etapa, el sólido obtenido se somete a una serie de lavados por centrifugación para eliminar el Na_2SO_4 presente en el producto, además de otros posibles contaminantes.



En la Figura 1 se muestra el esquema del procedimiento empleado en la síntesis de Bohemita y obtención del soporte gamma alúmina. Inicialmente, el reactor de síntesis (100 L) se carga con una solución de ácido sulfúrico (20-35 % m/m) y luego se añade lentamente la solución de LMD de manera continua, manteniendo la mezcla en agitación mecánica constante (300 rpm). La Tabla 1 muestra algunas características fisicoquímicas del LMD. El pH de la mezcla se controla inicialmente cada cinco (5) minutos y posteriormente cada minuto, una vez que es alcanzado un valor de pH entre 4 y 5 unidades, evitando cambios bruscos de pH. La reacción de neutralización es continua hasta alcanzar el pH final deseado entre 8,5 y 10. Seguidamente, el producto de reacción es sometido a un tratamiento hidrotérmico (THT) a 180°C a presión autógena por 3 h. Finalmente, la suspensión se

filtra por centrifugación para obtener el producto sólido. El sólido se lava con agua desionizada en caliente (40-50 °C) hasta la eliminación del Na_2SO_4 (la presencia de sulfatos se determina utilizando una solución de BaCl_2 al 5 % m/m). Se calcularon los rendimientos de reacción y se determinaron las propiedades texturales y estructurales de la Bohemita.

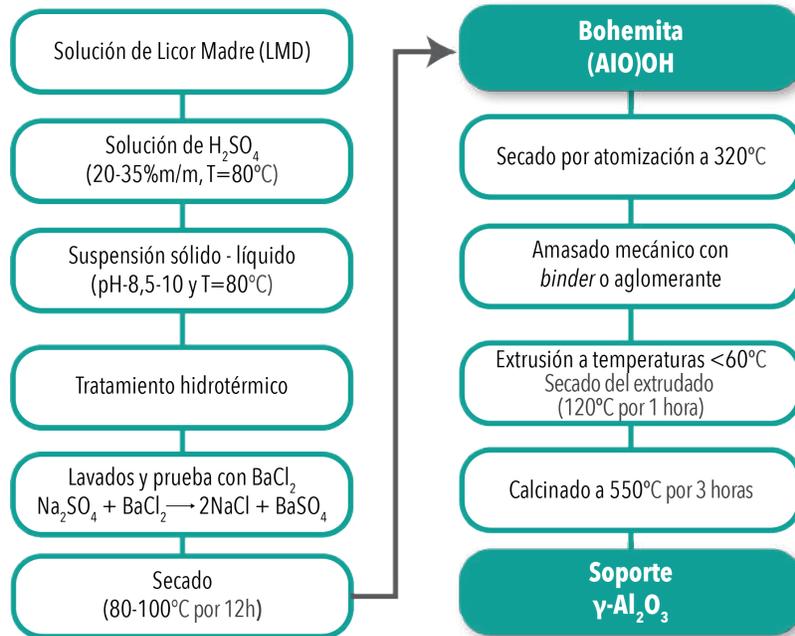


Figura 1. Esquema del procedimiento empleado en la síntesis de la Bohemita y el soporte gamma alúmina

Posteriormente, se realizan los siguientes pasos: i) secado por atomización a 320°C a una velocidad de 10 kg/h, ii) amasado mecánico hasta obtener una pasta homogénea con un rango de humedad entre 40-50 % m/m mediante peptizado con una solución de HNO_3 al 3 % m/m, iii) extrusión a una velocidad entre 3 y 5 kg/h y temperaturas menores a 60°C, iv) secado del producto extrudado a 120 °C por 1 hora, y finalmente, v) calcinado a 550 °C por 3 horas para la obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El producto final se caracterizó por difracción de rayos X para comprobar la obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sus propiedades texturales y estructurales también se determinaron (rendimientos: Bohemita/LMD=13,3 % m/m y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /LMD=11,3 % m/m a una concentración de aluminio del 6 % m/m, y Bohemita/LMD=17,8 % m/m y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /LMD=15,3 % m/m a una concentración de aluminio del 8 % m/m).

Tabla 1. Características fisicoquímicas del LMD empleado en la síntesis de Bohemita

Característica	Valores
[Al ³⁺] LMD	6-8 % m/m
[Na ⁺] LMD	12-15 % m/m
[Fe ³⁺] LMD	<100 ppm
[Ca ²⁺] LMD	<100 ppm
[P ³⁺] LMD	<100 ppm
[S ²⁺] LMD	230 ppm
Densidad	0,98 g/mL
Color	Marrón-rojizo de apariencia cristalina
pH	>14

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades texturales

La Figura 2a muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para las transiciones de los sólidos Bohemita y γ -alúmina. La presencia de isotermas tipo IV (clasificación IUPAC) para ambos casos indica la correspondencia con sólidos mesoporosos con ciclos anchos de histéresis tipo H2 que se traducen en un plato o meseta pronunciada. El cierre aproximado se ubica en una relación $P/P_0 = (0,5-0,6)$, la cual es característica de estructuras porosas que pueden presentar efecto de bloqueo de poros y cuanto mayor sea el bloqueo, más ancho será el lazo de histéresis. Estas características indican que los sólidos pueden estar constituidos por partículas cruzadas con canales cilíndricos o por agregados o conglomerados de partículas esféricas de tamaño y forma uniformes.

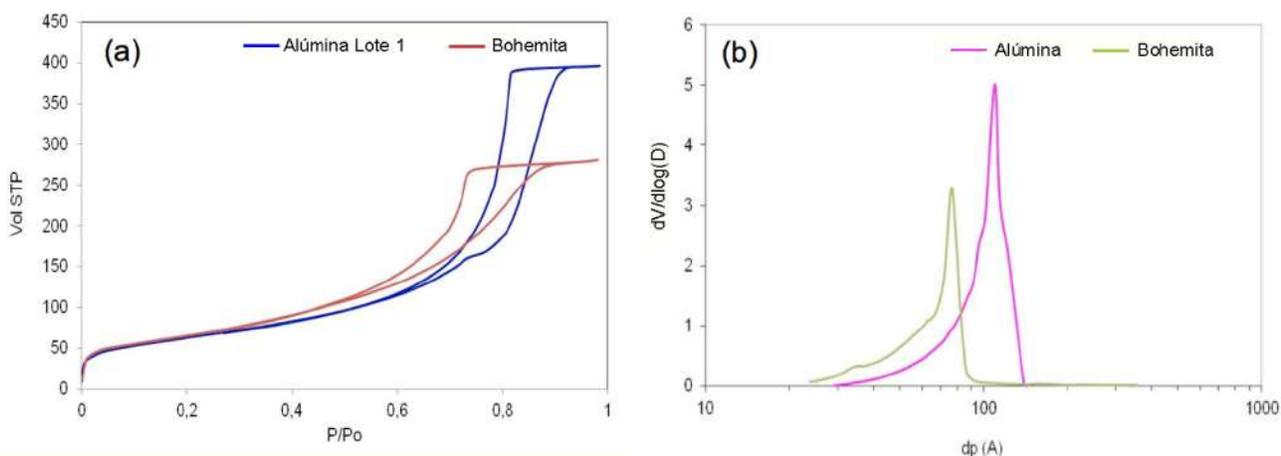


Figura 2. (a) Isotermas de adsorción-desorción (b) Distribución de tamaños de poros por BJH de los sólidos obtenidos

En la Figura 2b se muestra la distribución monomodal de tamaños de poros empleando el método Barret, Joyner y Halenda (BJH) por desorción de N_2 de los sólidos en el rango de mesoporos. La mesoporosidad de la γ -alúmina se incrementa en comparación con la Bohemita (diámetros promedio de poros de 114 Å y 78 Å, respectivamente), tal y como ha sido reportado en la literatura (Kaneko 1994) (Leofanti *et al.* 1998) (IUPAC 1992).

Liu *et al.* (2017) afirman que las propiedades iniciales de la Bohemita se mantienen durante su transformación a alúminas de transición, por ejemplo: α - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3 . Por lo tanto, es posible producir una γ -alúmina con las propiedades y características deseadas controlando las propiedades iniciales de la Bohemita. La Tabla 2 muestra que el área específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de poro (V_p) y el diámetro de poro (D_p) varían ligeramente durante la transformación térmica a γ -alúmina, observándose una disminución del área BET y un incremento del V_p y D_p para la Bohemita. Adicionalmente, los valores de BET, V_p y D_p obtenidos en este trabajo son comparables con los valores reportados previamente por Romero *et al.* (2005) y Zambrano *et al.* (2008) para la síntesis de Bohemita empleando aluminato de sodio comercial, bajo condiciones de síntesis y THT similares (ver Tabla 2). Estos resultados comprueban que el LMD puede ser empleado como materia prima para la producción de soportes γ -alúmina, cuyas características son ideales para la síntesis y preparación de catalizadores (área superficial > 200 m^2/g , volumen de poro > 0,40 cm^3/g y diámetro de poro > 70 Å) (Tsai-Lin *et al.* 1997). Adicionalmente, el análisis de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) mostró que la

γ -alúmina obtenida posee una alta pureza (>99,8 %) con presencia de elementos como hierro y calcio en el rango de partes por millón (ppm).

Tabla 2. Propiedades texturales de la Bohemita y la γ -Alúmina

Material	S (BET, m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
Alúmina	227	0,61	114
Bohemita	238	0,43	78
MPI-1	271	0,51	58
MPI-2	233	0,53	69
MPI-3	176	0,56	102

MPI: Materia Prima Importada, T = (150 – 180) °C, t= 3h

Identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X

En la Figura 3 se muestra el difractograma del sólido sintetizado señalando los índices de Miller de los 4 máximos principales. Si bien desde el punto de vista de ordenamiento atómico se observa una baja cristalinidad, el sólido obtenido es el oxi-hidróxido de aluminio en su fase Bohemita de acuerdo con la base de datos cristalográficos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés).

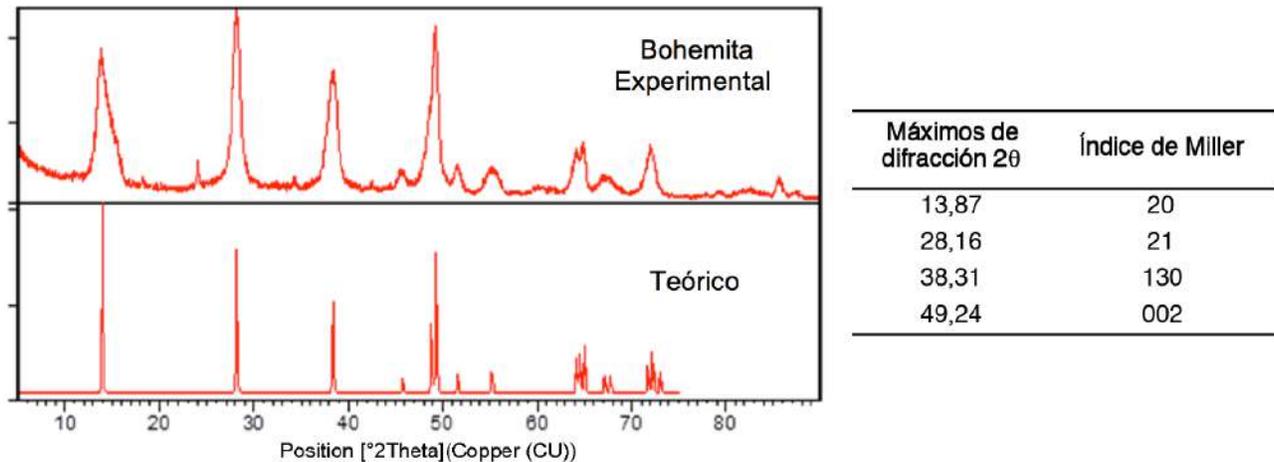


Figura 3. Difractogramas teórico (00-049-0133 del ICDD) y experimental del sólido Bohemita

La Figura 4 muestra el difractograma del producto final donde se identifican las reflexiones de una alúmina de transición con estructura cristalina tipo espinela que corresponde a la fase cristalina gamma alúmina (γ -Al₂O₃), de acuerdo con los datos cristalográficos del ICDD (Mendoza-Anaya 2003, ASTM 2008, Fillali 2015).

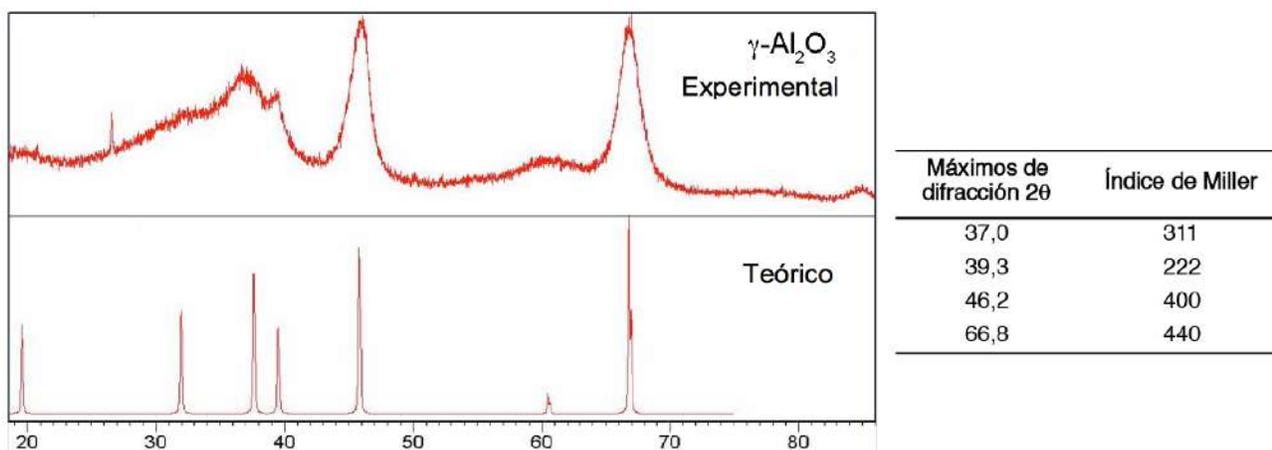


Figura 4. Difractogramas de DRX teórico (29-0063 del ICDD) y experimental de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Síntesis y THT de Bohemita

La síntesis de Bohemita depende de la capacidad de almacenamiento del producto de neutralización (2.000 kg/día). Asumiendo pérdidas menores al 1% m/m y concentraciones de Al^{+3} entre 6 y 8 % m/m en el LMD, el rendimiento teórico de Bohemita está entre el 8 y 10 % m/m por cada 100 kg de producto de síntesis. El esquema propuesto permite concentrar la suspensión de Bohemita, eliminando parcialmente por centrifugación las aguas madres de síntesis (entre 30 y 40 % m/m). Esto permite incrementar el porcentaje de sólidos entre 2 y 4 % m/m aproximadamente y disminuir la cantidad de lotes a procesar en la etapa de THT y el número de lavados del producto Bohemita. El THT de la suspensión de Bohemita constituye la etapa limitante del esquema de proceso. La capacidad actual es 100 kg de producto por lote con una duración de tres (3) horas de THT, temperatura entre 150 y 200°C y presiones de vapor en el reactor de 100 a 120 psi. La producción estimada por año sería de aproximadamente 80.000 kg de Bohemita tratada hidrotérmicamente a razón de 3 lotes por día en operación semicontinua. Los volúmenes de producto pueden ser incrementados con la puesta en funcionamiento un segundo reactor de THT.

Separación y lavado

El proceso se llevó a cabo por centrifugación, aplicando un flujo volumétrico con reciclo de alimentación de 10 kg/min, a una velocidad de centrifugación de 10.000 rpm y ciclos de descarga de la pasta húmeda cada 5 minutos. El tiempo para procesar un lote de 100 kg de suspensión de Bohemita es de alrededor de dos horas, efectuando hasta 6 lavados consecutivos con pérdidas menores al 5 % m/m de la suspensión. El flujo volumétrico de centrifugación puede ser ajustado hasta alcanzar un máximo de 60 kg/min de alimentación, permitiendo de esta manera disminuir los tiempos separación y lavado de suspensión de Bohemita. La cantidad de producto a procesar durante esta etapa del proceso solo está limitada por el volumen de producto con THT obtenido en la etapa previa.

Secado por atomización

El secado por atomización se llevó a cabo utilizando flujos volumétricos de suspensión de Bohemita de 20 kg/h con reciclo y aire comprimido de 40 ml/min. El contenido de sólidos en la suspensión fue de 10 % m/m. La temperatura de secado osciló en el rango 320 y 350 °C con un tiempo de secado de 3 horas por cada 100 kg de alimentación. El secador por atomización puede operar a un flujo máximo de 60 kg/h de alimentación con un contenido de sólidos de hasta 40 % m/m, lo cual permitirá procesar hasta 25.000 kg de suspensión de Bohemita por mes.

Extrusión

Se empleó una pasta de Bohemita con un contenido de humedad del 40 % m/m. La pasta fue preparada en un equipo amasador de paletas mezclando Bohemita y solución de HNO_3 al 3 % m/m como agente peptizante. Seguidamente, la pasta es homogenizada varias veces pasando el producto por un equipo homogenizador de doble tornillo. Los extrudados tetralobados de 2 mm de diámetro por 1 cm de longitud se prepararon utilizando un flujo de alimentación de 5 kg/h en una extrusora de baja capacidad (flujo máximo 20 kg/h). Bajo estas condiciones es posible procesar 2.000 kg/mes de pasta para obtener aproximadamente 1.200 kg/mes de extrudados, sin embargo, para el proceso a mayor escala se empleará una extrusora con una capacidad máxima de 150 kg/h de producto que permitirá obtener aproximadamente 90 kg/h de extrudados, suficiente capacidad para procesar todo el producto obtenido en la etapa previa.

Secado y calcinación

Se llevó a cabo en un horno rotatorio con tres zonas de calentamiento que a lo largo de su eje alcanza una temperatura máxima de 600 °C y un flujo máximo de 5 kg/h. El proceso es realizado en dos etapas: i) la humedad del producto extrudado es eliminada a una temperatura de 120°C y un flujo másico entre 2 y 3 kg y ii) el producto de extrusión seco es calcinado a una temperatura de 350°C y un flujo másico entre 1 y 2 kg. Las condiciones de operación del horno rotatorio son ajustadas para alcanzar tiempos de residencia de 2 y 3 horas para el secado y la calcinación, respectivamente.

En general, es posible producir entre 6 y 8 ton de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por año (bajo operación semicontinua) y considerando un porcentaje de pérdidas menor al 10 % m/m en el proceso global. La producción de Bohemita estimada puede ser incrementada aplicando un proceso de operación continua o mediante la puesta en marcha de 1 o 2 trenes de reacción adicionales con decantadores centrífugos, lo cual duplicaría o triplicaría la capacidad de procesamiento en esta instalación.

Estimaciones de producción de Bohemita y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en escala piloto

En la Tabla 3 se presentan las estimaciones de producción de Bohemita y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que podrían prepararse en PDVSA Intevep.

Tabla 3. Estimaciones de producción de Bohemita y soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (kg/año) por etapa del proceso utilizando LMD con concentraciones de aluminio entre 6 y 8 % m/m

Etapa del proceso	Cantidad (kg/año)	
	6	8
Concentración de Al^{2+} en el LMD (%)		
Síntesis de Bohemita	115.566	115.566
Rendimiento a Bohemita (AlOOH)*	6.603	8.805
Concentración de la suspensión por centrifugación	79.278	79.278
THT de Bohemita	79.278	79.278
Lavado de Bohemita	54.384	54.384
Agua de lavado	118.917	118.917
Secado de Bohemita	5.938	7.998
Extrusión** de Bohemita	10.615	14.874
Calcinación*** de Bohemita	5.047	6.798
Total Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.795	6.458

*Valores estimados con base en $[\text{Al}^{3+}]$ en el LMD

**Valores estimados para un flujo de 5 kg/h de pasta de Bohemita al 40-45 % m/m de humedad.

***Depende del perfil de calcinación. Valor estimado con un flujo de 3 kg/h de extrudados

Las cifras de producción están calculadas en función de la concentración de aluminio presente en el LMD y las posibles pérdidas (entre el 2 y 5 % m/m) en cada etapa unitaria del proceso de producción de los soportes. Las estimaciones de producción del soporte γ -Al₂O₃ dependen de la operación unitaria, la capacidad de los equipos, el tiempo de procesamiento y las limitaciones en infraestructura. Como se mencionó anteriormente, el THT de bohemita constituye la etapa limitante del proceso de producción, debido a los bajos volúmenes de suspensión de bohemita que pueden ser sometidos a THT (100 kg de suspensión por lote de reacción) y el tiempo requerido para realizar cada THT (3 horas). Actualmente se realizan estudios para el uso de agentes generadores de porosidad que permitan disminuir los tiempos de la etapa de THT.

CONCLUSIONES

En este estudio se propuso una ruta de síntesis del oxi-hidróxido de aluminio en su fase Bohemita a partir del licor madre de digestión (LMD) obtenido del proceso Bayer de CVG Bauxilum para producir soporte γ -alúmina. Los soportes γ -alúmina preparados utilizando la Bohemita sintetizada presentan propiedades texturales y estructurales comparables con soportes comerciales. La metodología propuesta permite controlar las propiedades texturales del producto, permitiendo la producción de soportes γ -alúmina para diferentes aplicaciones. Las estimaciones de producción indican que es posible preparar 5.000 kg/año de soporte utilizando la infraestructura existente en PDVSA Intevep, y en corto plazo se podrían preparar las cantidades necesarias de catalizadores de hidroprocesos para pruebas de demostración comercial en el Sistema Nacional de Refinación Venezolano (SNR) si se realizan las adecuaciones pertinentes para optimizar el proceso de producción.

REFERENCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Platinum agglomeration by X-Ray Diffraction. UOP Method 905-08. No confidential, 2008.

FILLALI, L. Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional. Tesis Doctoral. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2015.

KANEKO, K. Determination of pore size and pore size distribution 1. Absorbents and catalysts, Journal of Membrane Science, Vol. 96, p. 59-89, 1994.

LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA G., y VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, Vol. 41, p. 207-219, 1998.

LIU, G., LI, Z., LI, X., QI, T., PENG, Z. y ZHOU, Q. Precipitation of spherical Bohemite from concentrated sodium aluminate solution by adding gibbsite as seed. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 24, p. 954-963, 2017.

ROMERO Y., MÁRMOL, A. y CASTELLANOS, D. Efecto del tipo de agente empleado para el ajuste del pH de precipitación sobre las propiedades texturales de γ -alúmina. Memorias del XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, p. 164, Gramado – Brasil, septiembre, 2006.

ROMERO Y., MÁRMOL, A. y CASTELLANOS, D. Estudio de las condiciones de síntesis y caracterización de alúminas y sus precursores, a partir de sulfato de aluminio y aluminato de sodio. Memorias del XVII Congreso Venezolano de Química, p. 113, Mérida – Venezuela, noviembre, 2005.

TSAI-LIN, H., HSEH-TSANG, L., CHUIN-TIH, Y. SHIANN, H. C., FONG-CHANG, S., LI-JEN, L. y

CHIEN, I. W. Electron microscopic studies on pore structure of alumina. *Applied Catalysis A: General*, Vol.158, p. 257-271, 1997.

UNIÓN INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA Y APLICADA (IUPAC), parte 3, Adsorción en sólidos mesoporosos, 1992.

ZAMBRANO, D., MÁRMOL, A., GONZÁLEZ, E. y LARA, E. Propiedades fisicoquímicas de alúminas obtenidas por precipitación de sulfato de amonio y aluminato de sodio con diferentes agentes neutralizantes. *Memorias del XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 200)*, p. 121, Málaga – España, junio, 2008.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE METALES DE ESTAÑO, ANTIMONIO Y BISMUTO PARA SER USADOS COMO TRAMPAS DE METALES EN CATALIZADORES DE FCC

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL OXIDES OF TIN, ANTIMONY AND BISMUTH TO BE USED AS METAL TRAPS IN FCC CATALYSTS

Reyna Chaive*, Zogehil Puentes, Blas Delgado
PDVSA Intevep
*chaiver@pdvsa.com

RESUMEN

En la presente investigación se muestra la síntesis y caracterización de los óxidos de estaño (IV), antimonio (III) y bismuto (III) que se usarán como posibles trampas de metales para catalizadores de FCC. La caracterización fisicoquímica mostró que las fases deseadas de cada uno de los sólidos sintetizados se lograron al emplear las metodologías propuestas como precipitación y química del estado sólido.

Palabras claves: Síntesis, Caracterización, Óxidos, Catalizador de FCC, Trampa para metales.

ABSTRACT

The present research shows the synthesis and characterization of tin (IV), antimony (III) and bismuth (III) oxides that will be used as possible metal traps for FCC catalysts. The physical and chemical characterization showed that the desired phases of each synthesized solids was achieved by using the proposed methodologies such as precipitation and solid state chemistry.

Keywords: *Synthesis, Characterization, Oxides, FCC Catalyst, Metal Trap.*

INTRODUCCIÓN

En la industria de refinación del petróleo, uno de los principales procesos es el craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés), un proceso que consiste en la ruptura de cadenas de hidrocarburos mediante el uso de un catalizador. Este catalizador está constituido principalmente por: zeolita, matriz y aglomerante y dependiendo del tipo de carga a procesar, se requiere el uso de trampas o pasivadores para metales, específicamente para níquel y vanadio.

La trampa de metal se define como aquella sustancia capaz de inmovilizar un contaminante metálico de manera que no pueda migrar dentro o entre las microesferas del catalizador de FCC. Un pasivador queda definido como aquella sustancia capaz de reducir la actividad de un metal indeseado durante el proceso de FCC. Sin embargo, en algunas publicaciones, se puede hablar de una trampa/pasivador, una sustancia que cumple las dos características.

En el presente trabajo se mostrará la síntesis y caracterización de óxidos metálicos que se pueden usar como trampas de metales para los catalizadores de FCC. En próximos trabajos se evaluará el efecto de estas trampas en presencia de los metales vanadio y níquel, los cuales pueden afectar los rendimientos a gasolina en el proceso de FCC.

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

Síntesis de óxidos de metales para las trampas

Para la preparación de los óxidos de metales para las trampas, se seleccionaron dos metodologías: (i) método de precipitación y (ii) química del estado sólido. Se prepararon óxidos de los metales: estaño, antimonio y bismuto, partiendo de diferentes fuentes precursoras. Las metodologías de preparación se muestran en las figuras 1 a la 3. Una vez obtenidos los óxidos, se caracterizaron mediante las técnicas: difracción de rayos X (DRX), área específica superficial (BET) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

i) Método de precipitación

Óxido de estaño (SnO_2)

La obtención del óxido de estaño (IV) SnO_2 se realizó según el método publicado por Hong-yang *et al.* (2012), con modificaciones del procedimiento. En la Figura 1 se reporta el esquema de síntesis empleado.

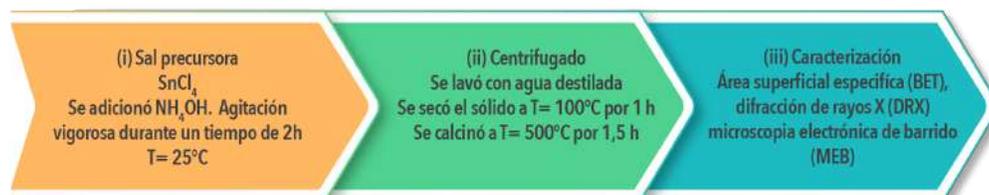


Figura 1. Esquema para la preparación del óxido de estaño

Óxido de antimonio (Sb_2O_3)

La obtención del óxido de antimonio (Sb_2O_3) se realizó según el método publicado por Ye *et al.* (2006), con modificaciones del procedimiento. El esquema de síntesis utilizado se presenta en la Figura 2.

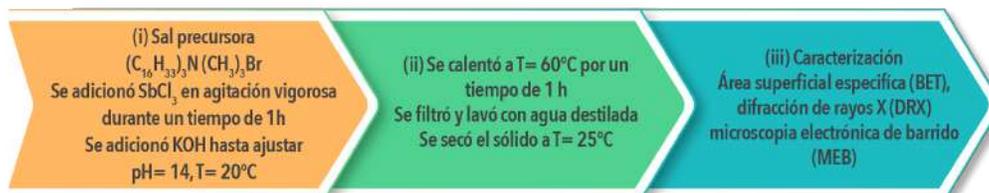


Figura 2. Esquema para la preparación del óxido de antimonio

ii) Química del estado sólido

Óxido de bismuto ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$)

El procedimiento seguido para obtener el óxido de bismuto, fue reportado por Oudghiri-Hassani (2015). El esquema de síntesis empleado se puede observar en la Figura 3.

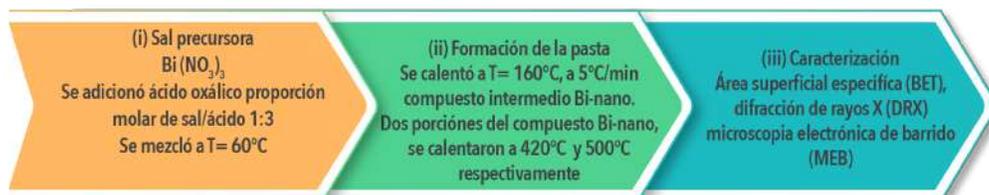


Figura 3. Esquema para la preparación del óxido de bismuto

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de óxidos de metales

Óxido de estaño (SnO₂)

Las modificaciones realizadas a la síntesis propuesta por Hong-yan *et al.* (2012) permitieron obtener el compuesto químico deseado mostrado en el difractograma de la Figura 4, donde se presenta la comparación entre los difractogramas de la muestra sintetizada (a) y el patrón de la fase cristalina (b) identificada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés). La síntesis de Hong-yan utiliza bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) como un surfactante con la finalidad de obtener nanopartículas del óxido de estaño. En el procedimiento empleado no se utilizó CTAB, sin embargo, el patrón de difracción obtenido es similar al que reporta Hong-yan *et al.* (2012), indicando que se obtuvo el compuesto deseado de SnO₂. Por otro lado, los máximos de difracción que se obtuvieron en el patrón de difracción de la muestra sintetizada infieren un bajo orden de cristalinidad y tamaños de dominio cristalinos bajos, confirmado con el cálculo del tamaño de “dominio cristalino”, considerando los máximos de difracción (picos) más significativos dentro del difractograma y aplicando la ecuación de Scherrer (Tabla 1). El valor promedio del dominio cristalino obtenido está alrededor de los 70 Å, lo que comprueba que en la síntesis se obtienen nanopartículas. Las reacciones involucradas en la síntesis son las siguientes:

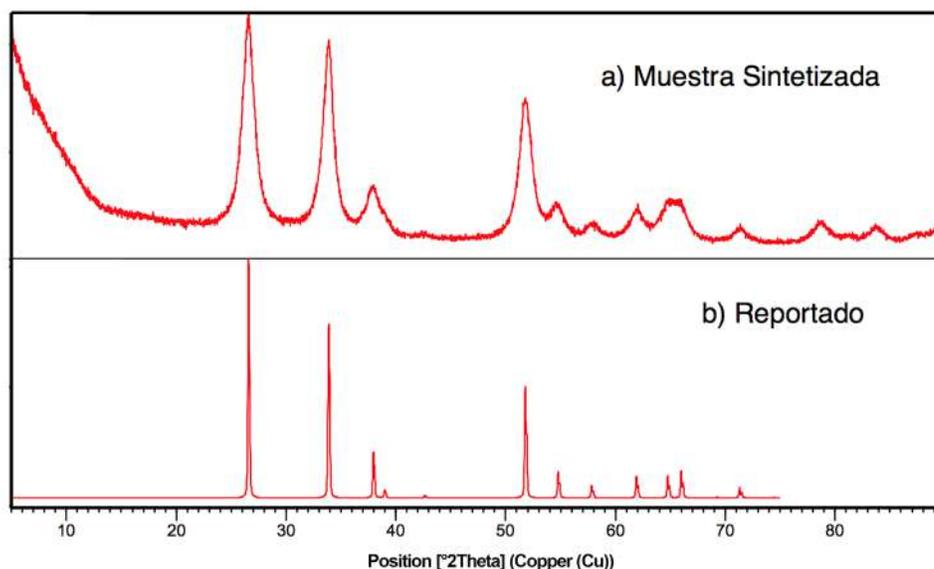
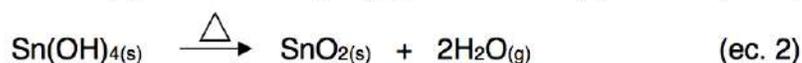
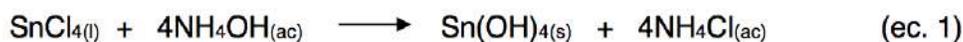


Figura 4. Difractograma del sólido sintetizado (a) y fase cristalina identificada ICDD 04-014-0193 (b)

Tabla 1. Tamaño del dominio cristalino del óxido de estaño (IV) SnO₂ a partir de la ecuación de Scherrer

Posición 2θ	τ (Å)
26,56°	64
33,82°	76
51,77°	69
Promedio	70

En la Figura 5 se presentan las isotermas de adsorción-desorción del SnO₂. Se puede observar que adsorbió poco nitrógeno a bajas presiones relativas, indicando que sólido el posee baja área específica superficial, incrementándose a presiones relativas altas donde la condensación capilar toma lugar. La isoterma es de tipo IV característico de los óxidos, presentado una histéresis de tipo H2 usualmente atribuida a materiales cuya boca y cuerpo de poro difieren en tamaño, tipo botella de tinta (boca más pequeña que el cuerpo del poro). En la Tabla 2 se resumen los valores de las propiedades texturales para el SnO₂ sintetizado.

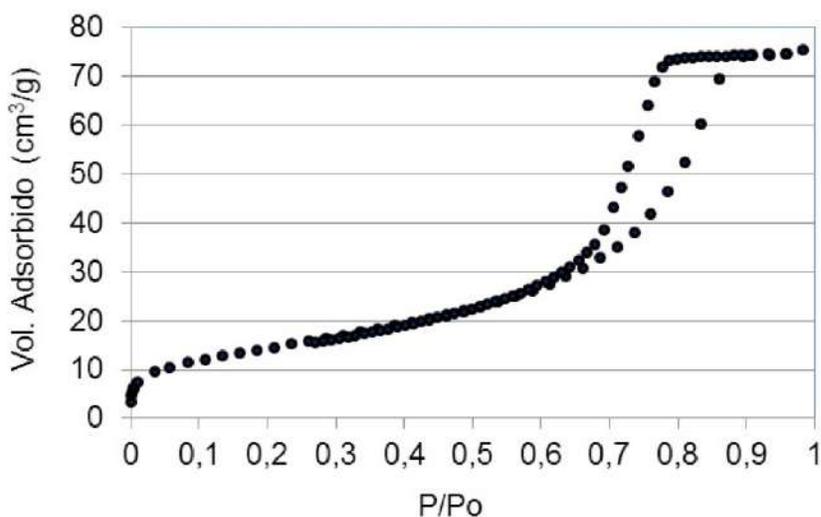


Figura 5. Isotermas de adsorción-desorción del SnO₂ del sólido SnO₂

Tabla 2. Propiedades texturales para el óxido de estaño (IV) SnO₂

Área superficial (BET) (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
59,12	54,22	0,10

En la Figura 6 se muestran las micrografías electrónicas de barrido (MEB) del SnO₂ sintetizado. De manera general, se observa que el óxido tiene una morfología irregular de diversos tamaños, que no superan los 50 μm y que parecen constituidos por conglomerados (unión de partículas) como se observa en la micrografía de alta resolución (Figura 6b). Esta sección de la muestra presenta material nanométrico cuya apariencia es tipo rugosa y que confirma los tamaños de dominio cristalino calculados.

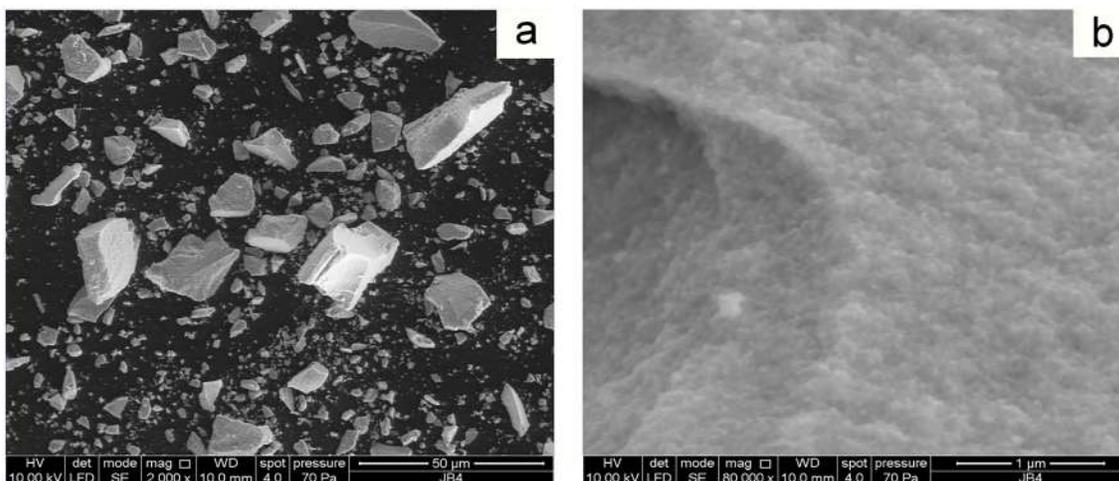


Figura 6. Micrografías del óxido de estaño (IV) SnO₂. a) Morfología irregular, b) conglomerados de partículas que constituyen el óxido

Óxido de antimonio (Sb₂O₃)

En la Figura 7 se compararon los difractogramas del sólido sintetizado (a) con los patrones teóricos de la fase cristalina ortorrómbica (b) y cúbica (c). Se determinó por esta comparación que la fase sintetizada corresponde a la fase ortorrómbica y no la cúbica como reporta Ye *et al.* (2006). Esta variación en el arreglo cristalino probablemente se debe a las modificaciones realizadas al método de síntesis, aunque es importante mencionar que la estructura cristalina ortorrómbica es la forma termodinámicamente estable a altas temperaturas (Jones *et al.* 1987). Por otra parte, no se detecta ninguna otra fase, según la búsqueda realizada en la base de datos cristalográfica del ICDD.

La reacción involucrada en la obtención del óxido de antimonio III se presenta a continuación:

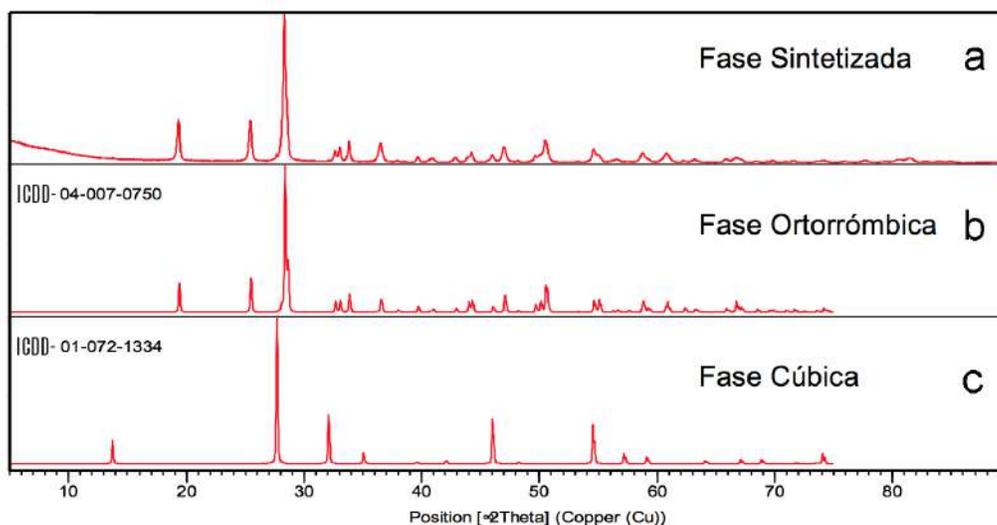
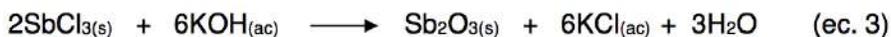


Figura 7. (a) Patrón de difracción del sólido experimental, (b) y (c) fases reportadas en la literatura consultada para el óxido de antimonio

En la Figura 8 se presenta la isoterma de adsorción-desorción obtenida para el óxido de antimonio (isoterma tipo III). Se observa en general que el material adsorbe poco nitrógeno y por ende presenta baja área específica. De acuerdo con las características de la isoterma, el material es macroporoso. En la Tabla 3 se resumen los valores de las propiedades texturales para el Sb_2O_3 sintetizado.

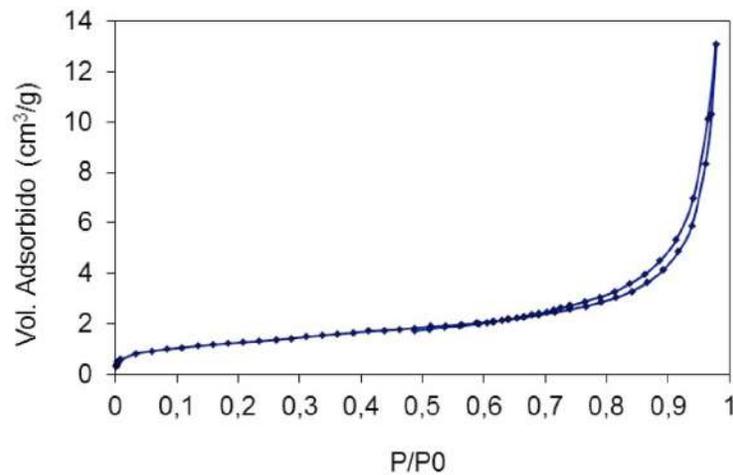


Figura 8. Isotermas de adsorción-desorción el sólido Sb_2O_3

Tabla 3. Propiedades texturales para el óxido de antimonio (III) Sb_2O_3

Área superficial (BET) (m^2 / g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3 / g)
4,50	138,00	0,02

En la Figura 9 se muestra el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el sólido Sb_2O_3 . Se puede observar que está compuesto por diversas formas de agregados de partículas dentro de los que se encuentran agregados con forma de husos de varillas o bastones y formas prismas rectangulares. El tamaño estimado para los cristales de óxido de antimonio a través de la ecuación de Scherrer es de 33 nm, sin embargo, en la micrografía se observa diversidad de tamaños para las diferentes formas presentes, lo que puede sugerir la presencia de agregados de partículas (Wang *et al.* 2009).

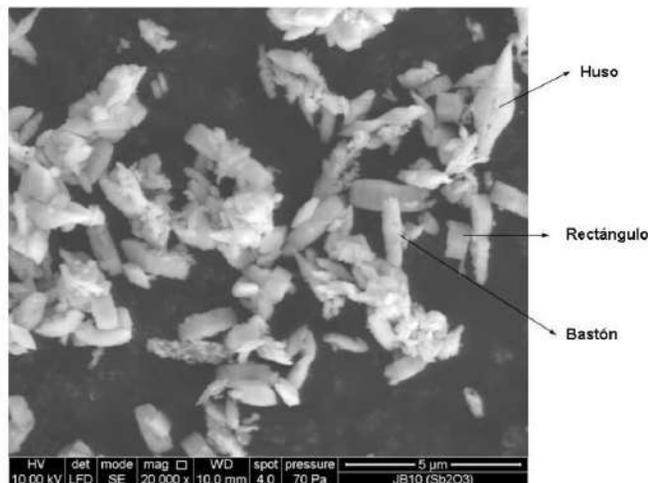
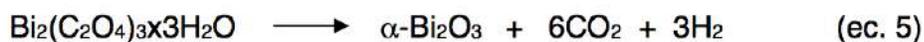


Figura 9. Micrografía del óxido de antimonio (III) Sb_2O_3 sintetizado

Óxido de Bismuto (α - Bi_2O_3)

La obtención del óxido de bismuto ocurre por reacción del estado sólido en pasos sucesivos que involucran: i) una temperatura de 160°C en atmósfera de aire (intermediario que la literatura menciona como un precursor de oxalato) y ii) otra que reportan entre 280 - 500°C para obtener el óxido de bismuto (α - Bi_2O_3) (Oudghiri-Hassani *et al.* 2015). Las reacciones involucradas se presentan a continuación:



Del intermediario obtenido a 160°C , se reservó una pequeña cantidad para caracterizarlo por DRX. El resto de la muestra fue separada en dos porciones, las cuales fueron calcinadas a 420°C y 500°C respectivamente.

En la Figura 10 se muestra el patrón de difracción de DRX. Se observa que el precursor de oxalato presenta una estructura similar al compuesto calcinado a 500°C , siendo este último el que presenta picos de difracción más intensos y definidos.

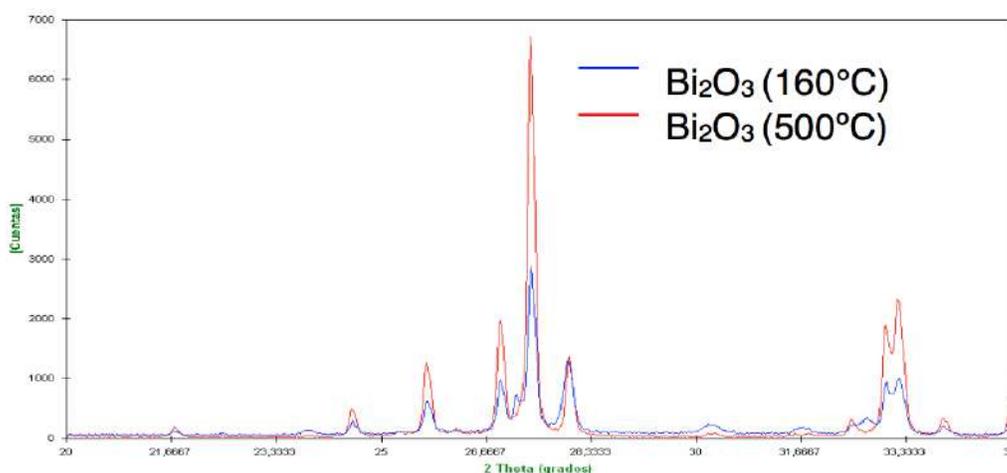


Figura 10. Difractogramas del compuesto intermedio de bismuto obtenido a 160°C comparado con el calcinado a 500°C en una región ampliada entre 20 a $35^\circ 2\theta$

A continuación se muestra el patrón de difracción de las muestras calcinadas a 420°C y 500°C . En la Figura 11a se indica que los patrones de difracción coinciden con la fase α - Bi_2O_3 reportada en la literatura consultada (Oudghiri-Hassani *et al.* 2015). Los patrones de difracción DRX que reporta la literatura se muestran en Figura 11b, observándose que la muestra calcinada a 500°C presenta picos más agudos, intensos y definidos. Esto evidencia que la temperatura de calcinación incrementa la cristalinidad del sólido.

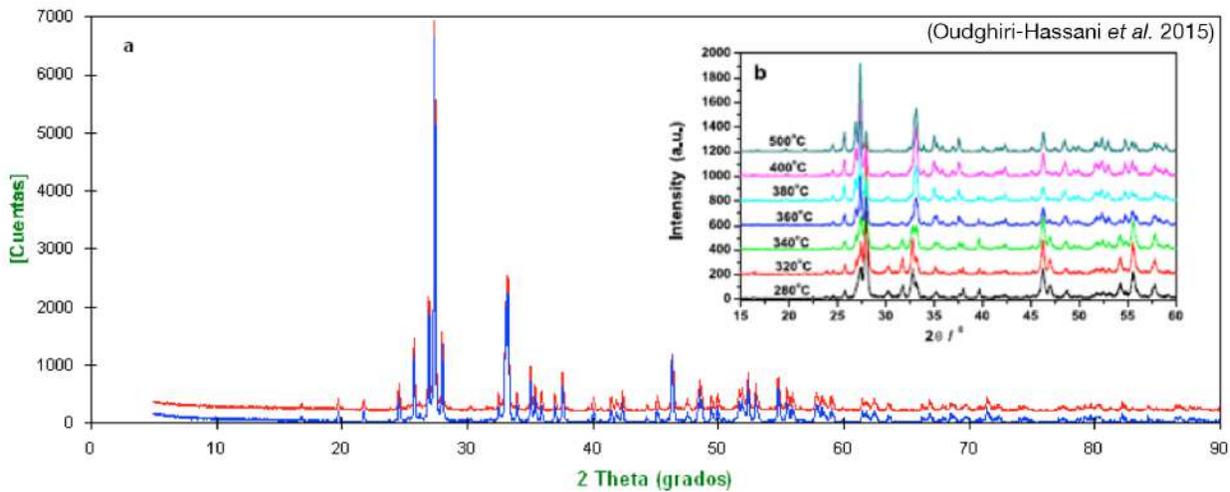


Figura 11. (a) Patrones de difracción de los sólidos obtenidos calcinados a diferentes temperaturas α - Bi_2O_3 (420°C) y α - Bi_2O_3 (500°C) (b) Patrones de difracción reportados en la literatura consultada Fase reportada α - Bi_2O_3

El óxido de bismuto tiene seis polimorfismos: α (monoclínico), β (tetragonal), γ (cúbico, bcc), δ (cúbico, fcc), ϵ (ortorrómbico) y ω (triclínico). α - Bi_2O_3 y δ Bi_2O_3 son las fases más estables, mientras que las otras fases son metaestables a altas temperaturas. La fase termodinámicamente más estable es la α - Bi_2O_3 en un rango de temperatura de 25°C a 730°C. Por encima de 730°C el α - Bi_2O_3 se transforma en δ Bi_2O_3 (Jalalah *et al.* 2015). Es importante considerar esta información, tomando en cuenta que estas trampas se incorporarán al catalizador de FCC y que en el regenerador pueden estar expuestas a temperaturas cercanas o por encima de los 730°C, ocasionando una posible modificación de la fase del óxido de bismuto.

El material calcinado a 500°C se caracterizó por área específica y por MEB. En la Figura 12, se presenta la isoterma de adsorción del Bi_2O_3 sintetizado. Se observa una isoterma de tipo II, característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos con baja adsorción de nitrógeno. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/Po), luego aumenta lineal y finalmente se vuelve convexa.

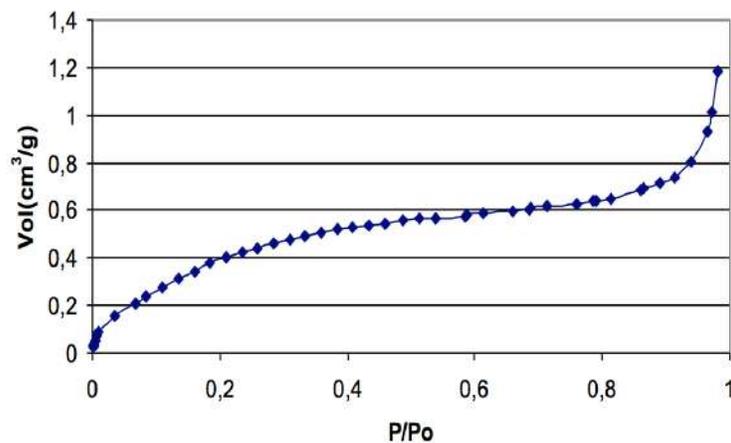


Figura 12. Isotherma de adsorción del sólido Bi_2O_3

En la Figura 13 se muestra el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) para el óxido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. El sólido presenta principalmente dos tipos de morfologías que corresponden a esferas con grietas, (Figura 13a) y superficies irregulares con poros visibles, similares a estructuras tipo esponja (Figura 13b ampliación de la micrografía). Morfologías similares a las mostradas en la Figura 13b se obtienen cuando se hace reaccionar nitrato de bismuto con glicol a 500°C (Dai *et al.* 2014), adicionalmente, se observan filamentos sobre la superficie del material que no constituye una morfología predominante.

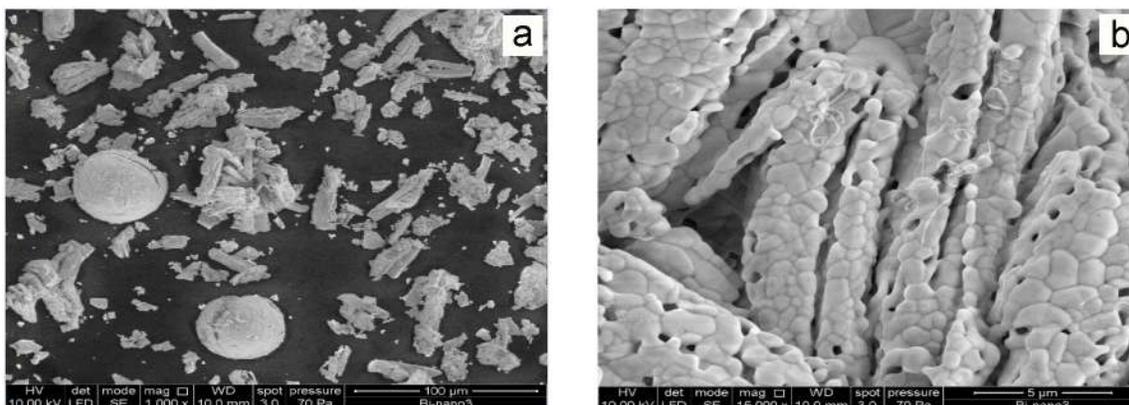


Figura 13. Micrografías de la muestra $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. a) Visión general de la muestra b) ampliación a la morfología predominante

CONCLUSIONES

Las metodologías propuestas para la síntesis de óxidos de estaño (Sn), antimonio (Sb) y bismuto (Bi) permitieron obtener fases puras de acuerdo con la caracterización realizada. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas coinciden con los reportados en la literatura, así se garantiza la presencia de los óxidos esperados para ser usados como trampas de metales. Las isotermas de adsorción son de tipo IV para el óxido de estaño, tipo III para el óxido de antimonio y tipo II para el óxido de bismuto, característica de sólidos no porosos o macroporosos con baja adsorción de nitrógeno, por ende presentan baja área específica, típico de los óxidos. Las micrografías MEB indican diferentes morfologías para cada óxido: el caso del óxido de estaño está conformado por conglomerados (unión de partículas) irregulares y de diversos tamaños, el óxido de antimonio está compuesto por diversas formas de agregados de partículas dentro de los que se encuentran agregados con forma de husos, varillas o bastones y formas prismas rectangulares y el óxido de bismuto presenta principalmente dos tipos de morfologías que corresponden a esferas con grietas y superficies irregulares con poros visibles, similares a estructuras tipo esponja. En el caso del óxido de estaño se pueden obtener tamaños nanométricos sin el uso de surfactantes.

REFERENCIAS

- DAI, G., LIU, S. y LIANG, Y. A simple preparation of carbón doped porous Bi_2O_3 with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 608, p. 44-48, 2014.
- HONG-YAN, X., DE-LIANG, C. y BING-QIANG, C. Effect of nanoparticle size on gas-sensing properties of tin dioxide sensors. *Chemical research in chinese universities*, Vol. 28, p. 1086-1090, 2012.
- JALAJAH, M., FAISAL, M., BOUZID, H., PARK, J., AL-SAYARI, S. e ISMAIL, A comparative study on

photocatalytic performances of crystalline α - and β - Bi_2O_3 nanoparticles under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 30, p. 183-189, 2015.

JONES, S.A., FENERTY, J. y PEARCE, J. The enantiotropic phase transition of antimony (III) oxide. *Thermochimica Acta*, Vol. 114, p. 61-66, 1987.

OUZGHIRI-HASSANI, H., RAKASS, S., AL-WADAANI, F.T., AL-GHAMDI, K.J., OMER, A., MESSALI, M. y ABOUDI, M. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α - Bi_2O_3 nanoparticles. *Journal of Taibah University for Science*, Vol. 9, p. 508-512, 2015.

YE, C., WANG, G., KONG, M. y ZHANG, L. Controlled Synthesis of Sb_2O_3 Nanoparticles, Nanowires, and Nanoribbons. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2006, p. 1-5, 2006.

WANG, D., YANHONG, Z., SONG, C. y SHAO, M. Phase and morphology controllable synthesis of Sb_2O_3 microcrystals. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, p. 3948-3953, 2009.

MODIFICACIÓN ÁCIDA DE LA ZEOLITA ST5 MEDIANTE IMPREGNACIÓN DE METALES POR EXCESO DE SOLUCIÓN ACID MODIFICATION OF ST5 ZEOLITE THROUGH IMPREGNATION OF METALS BY EXCESS SOLUTION

Wilson González, Reyna Chaive*, Yajaira Guillén

*PDVSA Intevep

*chaiver@pdvsa.com

RESUMEN

Se describe el efecto de diferentes metales en las propiedades físicas y químicas de la zeolita ST5. Se efectuó un intercambio iónico entre la zeolita sódica ST5 y una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3). Posteriormente, el sólido fue tratado con soluciones de sales de cobre, níquel, hierro, zinc y cobalto por separado y finalmente calcinado. Los resultados demostraron que el método de impregnación efectivamente incorporó los metales a cada muestra. Los sólidos poseen características de aglomerados de partículas en forma de repollos y granos alargados, todas morfologías propias del material MFI. Cuantitativamente, se obtuvieron modificaciones en las áreas específicas BET, externa y microporosa, así como en el volumen microporoso de los productos, asociados a la naturaleza y a la cantidad del metal empleado durante el proceso de impregnación. En cuanto a la acidez, se comprobó que los productos poseen acidez fuerte y débil en su superficie, siendo el sólido impregnado con la sal de zinc el que presentó más acidez, en contraste con el resto de las sales. Se constató, de acuerdo al porcentaje de reducibilidad, que la zeolita impregnada con cobre presenta mayor fase metálica, lo cual podría tener algún efecto en la modificación de la acidez del soporte.

Palabras claves: MFI, Zeolita, Impregnación, Acidez, ST5.

ABSTRACT

The effect of different metals on physical and chemical properties of zeolite ST5 is described. An ion exchange was carried out between sodium zeolite ST5 and a ammonium nitrate (NH_4NO_3). Subsequently, the solid was treated with salt solutions of copper, nickel, iron, zinc and cobalt separately and finally calcined. The results demonstrated that the impregnation method effectively incorporated various metals into each sample. The solids present characteristics of particle agglomerates in form of cabbage and elongated grains, all of them typical morphologies of the MFI material. Quantitatively, variations in the specific BET were obtained, external and microporous areas, as well as in the microporous volume of products, associated with the nature and quantity of the metal used during the impregnation process. Regarding acidity, it was found that the products have strong and weak acidity on their surface, the zinc salt impregnated solid being the one showing higher acidity when comparing to the remaining salts. It was found, according to the reducibility percentage, that the cooper impregnated zeolite presents greater metallic phase that could have some effect on the modification of the acidity of the support.

Keywords: MFI, Zeolite, Impregnation, Acidity, ST5.

INTRODUCCIÓN

La estructura MFI posee propiedades catalíticas de interés para diferentes procesos dentro y fuera de la industria petrolera. Parte de este interés surge por las bondades que ofrece su estructura en cuanto a tamaño de poro, alta área específica, resistencia hidrotérmica, acidez, entre otras. Por otro

lado, variando sus propiedades superficiales, se abre un abanico de potenciales aplicaciones para dichos materiales, lo cual puede impactar en el desarrollo tecnológico del país, tomando en cuenta además, que la comercialización de los mismos podría significar un incremento en las finanzas de la industria petrolera venezolana. Actualmente, existen estudios asociados a la obtención de materiales MFI modificados con diversos metales (López 2018). PDVSA Intevep cuenta con un sólido denominado ST5 (estructura MFI) de relación molar Si/Al igual a 10 (Martínez 1992), en el cual, la modificación de las propiedades ácidas mediante impregnación de diversos metales en exceso de solución no ha sido ampliamente reportada y los productos obtenidos pueden ser de gran utilidad para las reacciones químicas que se llevan a cabo en los procesos de refinación tales como la hidrogenación y deshidrogenación.

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

La metodología para modificar la acidez característica de la zeolita denominada ST5 consistió en emplear, por separado, un óxido de metal de transición del primer período de la Tabla Periódica: Hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) y zinc (Zn). Inicialmente, se sometió la zeolita sódica a dos intercambios sucesivos con una solución de nitrato de amonio (NH_4NO_3) 1,5 M mediante reflujo durante 2 horas a 70 °C con agitación constante y filtración intermedia. Concluido este tiempo, la zeolita intercambiada se filtró por succión, se lavó hasta pH neutro y se secó en una estufa a 120 °C durante toda la noche. Consecutivamente, este sólido se mezcló con una solución que contenía aproximadamente 1 % p/p de metal disuelto y fue llevada a un proceso de evaporación a presión reducida a 100 °C empleando para ello un rotaevaporador. Finalmente, el sólido se secó y calcinó de acuerdo con el perfil de temperatura mostrado en la Figura 1.

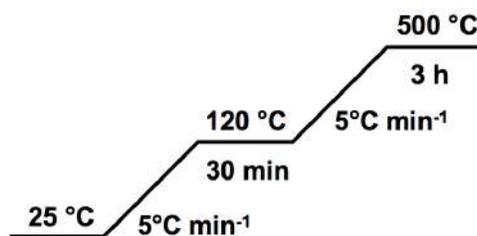


Figura 1. Perfil de temperatura empleado para la calcinación de las zeolitas impregnadas

Se realizó el estudio de las fases cristalinas y la composición de metales de los productos empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP/OES). Por otro lado, se determinó el área específica con la adsorción-desorción de moléculas de N_2 a través del empleo del modelo Brunauer Emmett Teller (BET) (Rouquerol *et al.* 2014). El análisis de las propiedades morfológicas se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido (MEB) y la distribución de acidez con la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD- NH_3); mientras que las fases reducibles de hierro, cobre y níquel, así como de la interacción metal-soporte fueron obtenidas por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante ICP/OES se determinó el contenido de silicio (Si), aluminio (Al), sodio (Na) y el porcentaje de metal incorporado en cada una de las zeolitas impregnadas. La relación molar Si/Al calculada para cada muestra se encuentra entre 9-13 (Tabla 1). Al comparar los porcentajes de sodio de la zeolita inicial con las zeolitas impregnadas, así como la intercambiada con la solución de nitrato de amonio, se evidencia que el intercambio previo con amonio logra extraer satisfactoriamente este ión, permaneciendo una cantidad relativamente minoritaria en los sólidos. Sin embargo la concentración

de las sales empleadas para esta impregnación poseen pureza al 99 % por lo que contienen 1 % de impurezas que pueden tener iones sodio y al evaporar el solvente, es posible que se haya concentrado este elemento en los sólidos, siendo mayor para el caso de la zeolita impregnada con hierro. Los resultados en cuanto al contenido de metal demostraron que el método de impregnación por exceso de solución empleado incorporó a cada muestra aproximadamente 1 % p/p del metal de interés.

Tabla 1. Análisis mediante ICP/OES de las zeolitas ST5-Na, ST5H⁺ y aquellas impregnadas con diferentes metales

Muestra	Si (%p/p)	Al (%p/p)	Si/Al molar	Na ppm	Me (%p/p)
ST5-Na	33,90	3,45	11,41	24200	-
ST5H ⁺	38,00	2,90	12,64	530	-
ST5-FeH ⁺	35,00	3,52	9,59	730	1,25
ST5-CoH ⁺	37,00	2,95	12,09	630	1,15
ST5-NiH ⁺	33,00	3,32	9,58	510	1,94
ST5-CuH ⁺	36,00	3,50	9,92	560	1,20
ST5-ZnH ⁺	35,00	3,62	9,32	520	0,85

En la Tabla 2 se muestran las masas teóricas y experimentales de las sales empleadas para impregnar los sólidos con 1 % p/p de los metales en estudio. Para el níquel la masa experimental resultó un poco mayor a la teórica, por ende, se observa un incremento en la cantidad de metal incorporado cercano al 2 % cuando se compara con el resto de los metales bajo estudio.

Tabla 2. Masas teóricas y experimentales de las sales empleadas para la impregnación de la zeolita ST5NH₄⁺

	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Masa teórica (g)	0,72	0,50	0,49	0,38	0,37
Masa experimental (g)	0,82	0,50	0,63	0,38	0,39

El conjunto de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las zeolitas impregnadas con diferentes metales presentan a presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0,2$) “un codo” que refleja la formación de una monocapa de moléculas de nitrógeno en las paredes del poro. A presiones relativas por encima de 0,2 (final de la zona cóncava) se evidencia el inicio de una región cuasi-lineal que usualmente representa la formación completa de la monocapa e inicio de la formación de multicapas. La forma de las isotermas en todo el rango de presión relativa es característica del tipo IIB. Una vez los poros están totalmente llenos se alcanza la condensación capilar y la adsorción continúa sobre la superficie externa, para luego iniciar el proceso de desorción mostrando una histéresis. En lo específico, se observa un lazo de histéresis del tipo H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Rouquerol *et al.* 2014, Thommes *et al.* 2015), atribuidos a la existencia de aglomerados de partículas que pueden poseer forma de rendijas (Figura 2).

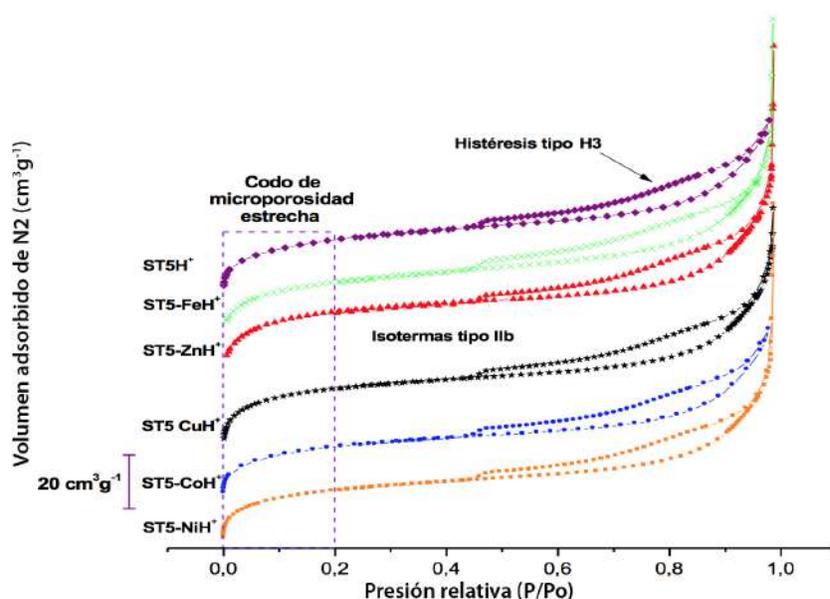


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para las zeolitas ST5H⁺ impregnadas con diferentes metales

Luego de realizar el tratamiento con NH₄NO₃ y obtener la zeolita ST5H⁺, las áreas específicas BET y externa aumentan respecto a la zeolita sin tratar, lo cual puede ser atribuido a la remoción de los iones Na⁺ de la estructura cristalina y la generación de aluminio extra red lábil más accesible, de acuerdo con la disminución del área microporosa y del volumen microporoso, lo que sugiere que se desarrolló mesoporosidad en los sólidos atribuida adicionalmente al tratamiento térmico, es decir, a la calcinación a la que fue sometida la zeolita ST5H⁺ (Tabla 3). Por otro lado, al estar presente los metales en las muestras intercambiadas (como óxidos o como cationes de compensación) hay una disminución del área BET en comparación a la muestra protónica ST5H⁺ sin cambios significativos del área microporosa, con excepción de la ST5-ZnH⁺. Se ha reportado que al intercambiar una zeolita amónica MFI de relación Si/Al 25 con cobalto, utilizando un método de exceso de solución, no se modifica el área ni el diámetro de poro (Resini 2003). Probablemente el método empleado para la obtención de los materiales expuestos a lo largo de este trabajo se encuentra afectado por aquellos elementos que durante el tratamiento hidrotérmico se logran remover, pero que por la evaporación del agua, quedan ocluidos en los poros o en la superficie.

Tabla 3. Propiedades texturales de las zeolitas ST5H⁺ impregnadas con diferentes metales

Muestra	Área BET (m ² /g)	Área micro. (m ² /g)	Área ext. (m ² /g)	Vol. micro. (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
ST5-Na	402	356	46	0,1309	-
ST5H ⁺	440	337	103	0,1228	30
ST5-FeH ⁺	371	337	34	0,1310	29
ST5-CoH ⁺	366	326	40	0,1226	28
ST5-NiH ⁺	346	318	28	0,1241	32
ST5-CuH ⁺	364	335	29	0,1307	25
ST5-ZnH ⁺	421	393	28	0,1518	27

Los productos presentaron diversas morfologías propias del material MFI: repollos, granos más alargados como agregados en estos repollos y cristales esferulíticos (Figura 3). Estas morfologías pueden estar ordenadas de tal manera que formen rendijas en la estructura de los sólidos, lo que es consistente con los resultados obtenidos mediante adsorción-desorción de moléculas de nitrógeno mostrados en la Figura 2. Es importante mencionar que en las zonas observadas no se evidencian morfologías adicionales que puedan ser atribuidas a óxidos de los metales incorporados, por lo que se infiere que la impregnación con sales de diferentes metales no ocasionó modificaciones en la forma de los agregados cristalinos respecto al material de referencia ST5H⁺, Figura 3(A).

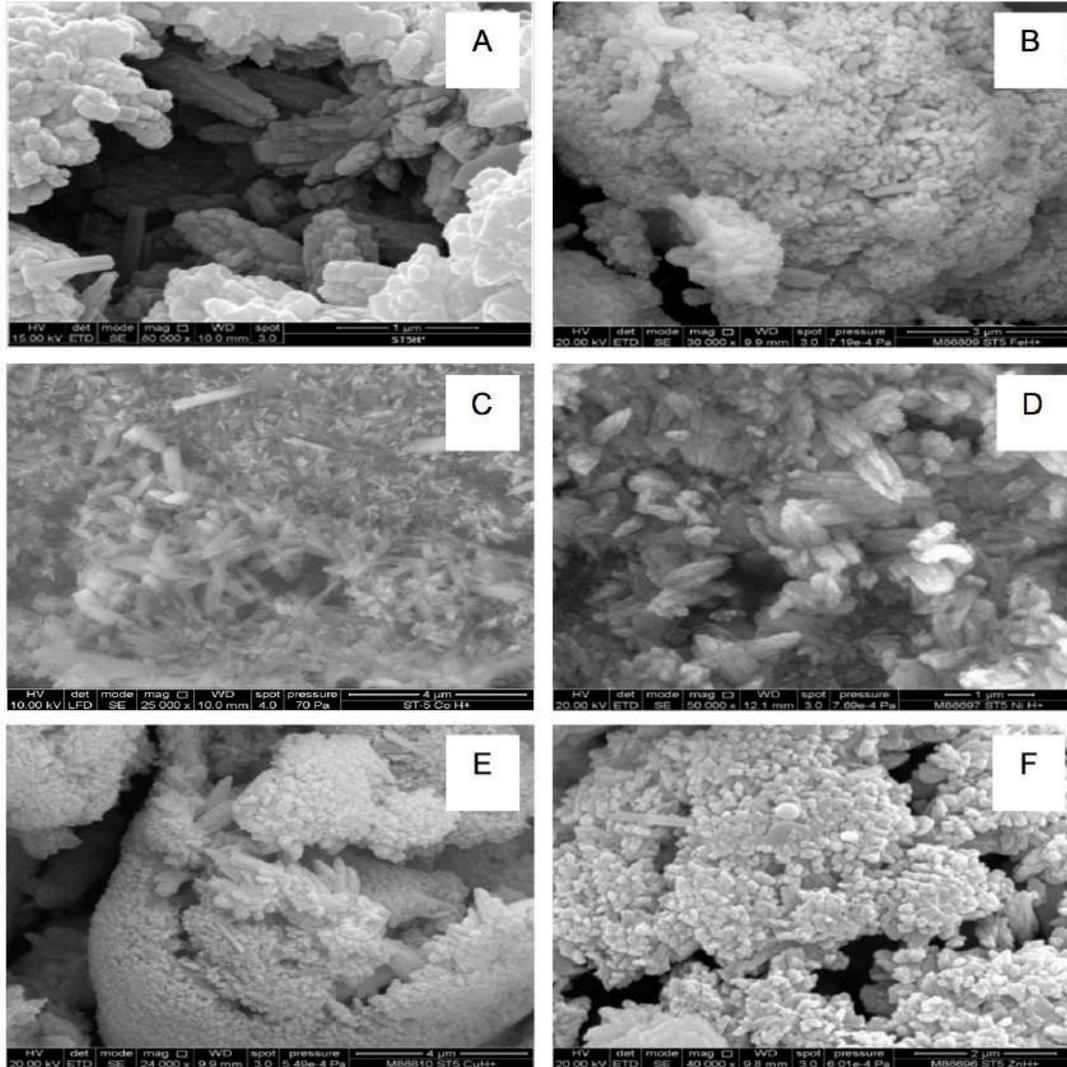


Figura 3. Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos ST5H⁺ (A), ST5 impregnados con hierro (B), cobalto (C), níquel (D), cobre (E) y zinc (F)

En los difractogramas obtenidos para los sólidos se observan máximos de difracción atribuidos a una estructura MFI (Figura 4). No se evidencia la aparición de máximos adicionales que puedan corresponder a óxidos de los metales incorporados al comparar con ST5H⁺ sin metal.

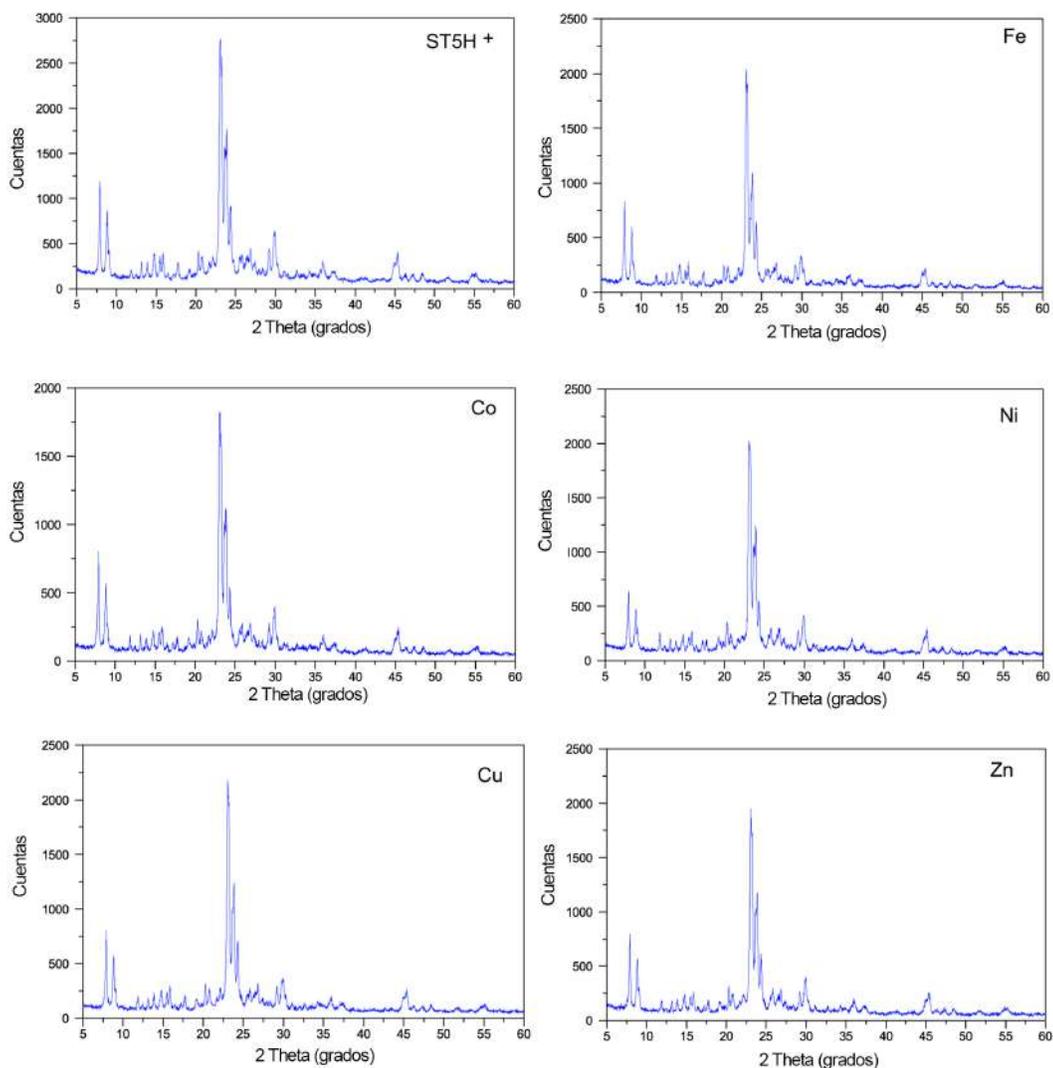


Figura 4. Difractogramas obtenidos para las muestras ST5H⁺, ST5 impregnadas con sales de hierro, cobalto, níquel, cobre y zinc

La caracterización de la acidez superficial de las zeolitas se realizó mediante el empleo de desorción a temperatura programada de amoníaco (Niwa *et al.* 2005, Suzuki *et al.* 2007). Las señales de los perfiles obtenidos para todos los productos se encuentran normalizadas con respecto al contenido de metal de cada sólido analizado (Figura 5). Estas señales presentaron problemas difusionales, los cuales pueden ser atribuidos a inconvenientes con el detector de conductividad térmica (TCD) del equipo, al contenido de metal impregnado y a la cantidad de muestra utilizada. Para este análisis, el porcentaje de metal impregnado resultó ser muy bajo respecto a lo reportado en la literatura, por lo que se utilizó mayor masa de muestra de lo habitual para que el TCD detectara las señales correspondientes. El empleo de gran cantidad de muestra presenta como desventaja un lecho alto, originando problemas difusionales que afectaron la calidad de los perfiles obtenidos. Adicionalmente, la presencia de microporos en la superficie de la ST5 dificultan la adsorción del NH₃ una vez que las primeras moléculas del adsorbato o las partículas metálicas incorporadas se ubican en la entrada de algunos poros, impidiendo así la accesibilidad a lo largo de todo el volumen disponible, por lo que la zeolita no adsorbe la cantidad suficiente de la molécula sonda, lo cual es más evidente para el caso

Ni el cual presenta 1,94 % p/p en comparación al 1,2 % p/p que presenta la serie estudiada. Por lo antes expuesto, no se reportan datos cuantitativos relacionados con la determinación de acidez de los materiales sin que esto ponga en duda las comparaciones cualitativas que se presentan más adelante.

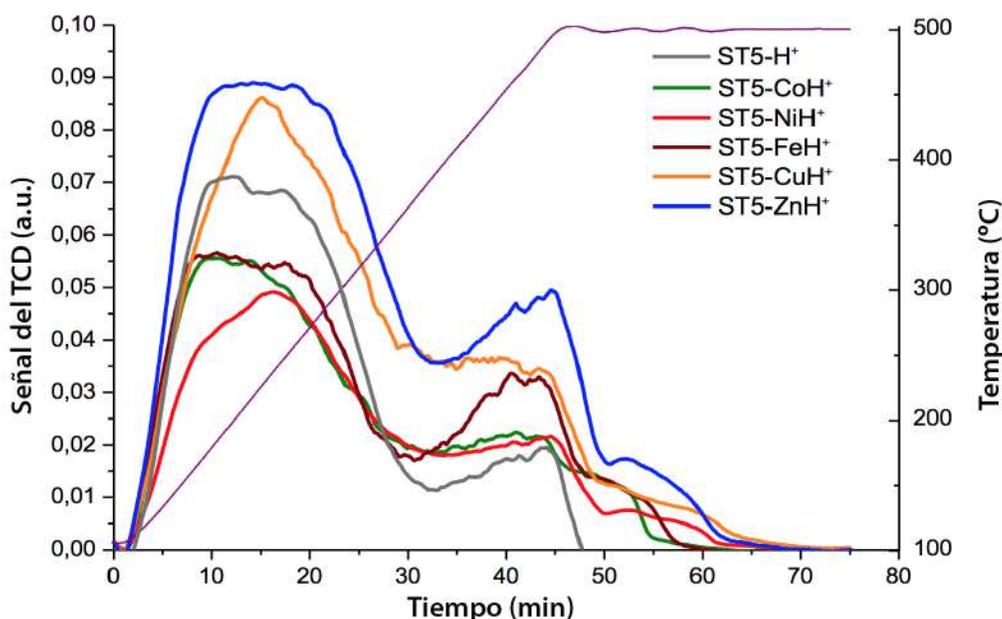


Figura 5. Espectros de desorción de amoníaco a temperatura programada de las zeolitas ST5 impregnadas con diferentes metales

De acuerdo a lo observado en la Figura 5, se evidencia que todas las muestras presentan acidez superficial. De manera general, las muestras poseen una distribución de la acidez en dos grupos. Para los sólidos impregnados con las soluciones de zinc y cobre se obtuvieron dos picos de mayor tamaño a una temperatura entre 210 y 300 °C y un segundo pico cercano a 460 °C. Los picos que se reflejan a menor temperatura están asociados a la acidez débil del material y aquellos que se evidencian a mayor temperatura, a la acidez fuerte en las muestras (Suzuki *et al.* 2007, Katada *et al.* 2014). Por su parte, las muestras impregnadas con hierro, cobre y níquel evidenciaron picos de menor tamaño. Cualitativamente, se denota una modificación de la acidez de los materiales luego de la impregnación de los metales, tanto de la acidez débil como para fuerte y total. Esta modificación se podría establecer de manera decreciente según la acidez total en el siguiente orden: ST5-ZnH⁺ > ST5-CuH⁺ > ST5-H⁺ > ST5-FeH⁺ > ST5-CoH⁺ > ST5-NiH⁺, siendo los sólidos impregnados con zinc y cobre aquellos que poseen una acidez fuerte, superior a la zeolita protónica.

Por otro lado, se obtuvieron los perfiles de reducción de las muestras impregnadas con sales de hierro, níquel y cobre (Figura 6). De manera similar a lo expuesto para el caso del análisis de TPD, las dificultades difusionales que se presentan pueden deberse a la concentración de metal empleado, no obstante, se puede obtener información relevante aún siendo el contenido de los metales entre 1,2 y 1,9 % p/p.

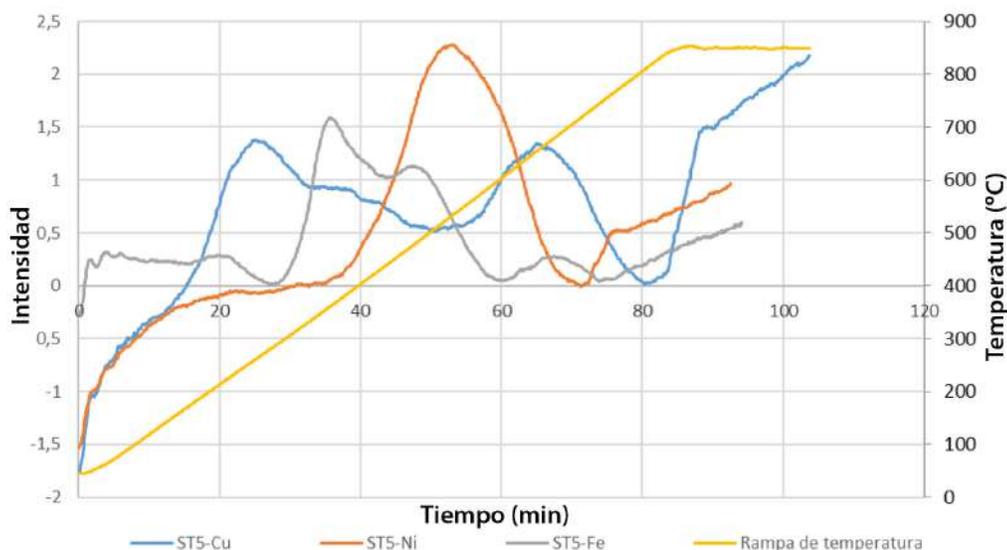
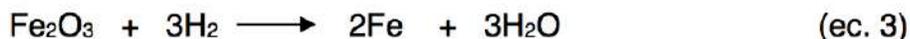
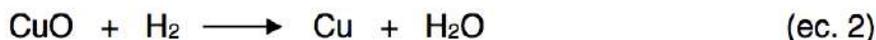
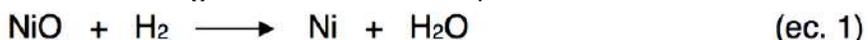


Figura 6. Perfil de reducción de las zeolitas ST5H⁺ impregnadas con diferentes metales

La reducción de la muestra ocurrió de manera completa y se reporta el porcentaje de reducibilidad, según la estequiometría de las siguientes ecuaciones químicas:



Aunque las especies antes mencionadas pueden no ser las únicas posibles, se asume que estas eran las presentes en las muestras de acuerdo a lo observado en el análisis físico de los sólidos. El material impregnado con cobre presentaba coloración azul y para el hierro, se evidenció coloración rojiza características atribuidas generalmente al Cu^{+2} y Fe^{+3} respectivamente.

El porcentaje de reducibilidad fue determinado para los productos tratados con sales de Cu, Fe y Ni (Hoang *et al.* 2011, Gentry *et al.* 1979, Arnoldy y Moulini 1985) se muestra en la Tabla 4. Los resultados demostraron que aumenta según el metal de la sal empleada para la impregnación de la siguiente manera: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe}$, por lo que en la muestra que fue impregnada con cobre hay mayor reducibilidad y acidez del soporte. Para el caso del Cu, el resultado se encuentra acorde con la determinación de acidez obtenida en esta investigación, no obstante para el caso del Ni del cual se esperaba una reducibilidad intermedia al comparar el óxido NiO respecto al CuO o al Fe_2O_3 , es el que muestra cualitativamente la menor acidez determinada por el TPD- NH_3 , con un máximo definido a 550 °C, por lo cual se estima que la muestra con níquel, por su mayor contenido metálico respecto a la serie estudiada, tiene la menor capacidad de dispersión en la superficie de la ST5, lo cual facilita su reducibilidad, caso contrario para el hierro, que según el perfil obtenido pareciera comportarse como catión de compensación, ya que sólo un 39 % aproximadamente logra reducirse a Fe^0 .

Tabla 4. Porcentaje de reducibilidad de algunos de los sólidos impregnados con distintos metales

Muestra	Porcentaje de reducibilidad
ST5-CuH ⁺	81,81
ST5-FeH ⁺	38,96
ST5-NiH ⁺	69,12

El hierro tiene menor porcentaje de reducibilidad que el resto de los metales, lo que puede ser atribuido a que presentó mayor interacción con el soporte en comparación con los otros. Se podría inferir que a menor porcentaje de reducibilidad hay mayor interacción con el soporte como en el caso del hierro y que de haber alguna modificación de la acidez por la presencia de los metales, estaría contribuyendo en mayor proporción el cobre seguidamente el níquel y finalmente el hierro.

CONCLUSIONES

El intercambio de la zeolita ST5 amónica con disoluciones de sales de metales de cobre, hierro, níquel, cobalto y zinc permite la impregnación de metales en la superficie del sólido, incorporándose alrededor de 1 % p/p de metal. Los productos obtenidos poseen características de aglomerados de partículas cuya morfología es típica del material MFI, presentando principalmente repollos y granos más alargados como agregados en estos repollos y en menor proporción cristales esferulíticos. La acidez superficial de los sólidos es principalmente débil con cierto grado de fuerza, siendo zinc y cobre los metales de transición que producen mayor acidez en los sólidos. En cuanto al porcentaje de reducibilidad obtenido para tres muestras de zeolitas ST5H⁺ el orden encontrado fue Cu > Ni > Fe, por lo cual en el sólido impregnado con cobre hay más fase metálica disponible.

REFERENCIAS

ARNOLDY, P. y MOULININ J. Temperature-Programmed reduction of CoO/Al₂O₃ Catalysts. Journal of Catalysis, Vol. 93, p. 38-54, 1985.

GENTRY, J., HURST, W. y JONES, A. Temperature programmed reduction of copper ions in zeolites. Journal of Chemical Society, Vol. 1, p. 1688-1699, 1979.

KATADA, N., TAMAGAWA, H. y NIWA, M. Quantitative analysis of acidic OH groups in zeolite by ammonia IRMS-TPD and DFT: Application to BEA. Catalysis Today, Vol. 226, p. 37-46, 2014.

HOANG, D.L., HANH, D., JANA, E., SCHNEIDER, M., JOERG, R., MANFRED, R. y ANDREAS, M. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite Y and SAPO-5. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 184, p. 1915-1923, 2011.

LOPEZ, C., BRIKGI, M., GARCÍA, A. y GARCÍA, L. Efecto del tratamiento térmico e hidrotérmico sobre la actividad catalítica de zeolitas MFI intercambiadas con níquel para la transformación de etileno. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 18, N° 1, p. 289-301, 2018.

MARTÍNEZ, N.P., LUJANO, J.A., ÁLVARES, N., MACHADO, F. y LÓPEZ, C.M. U.S. Patent N° 5,254,327, 1993.

NIWA, M., NISHIKAWA, S. y KATADA, N. IRMS-TPD of ammonia for characterization of acid site in

s-zeolite. Microporous and mesoporous materials, p. 105-112, 2005.

RESINI, C. Selective catalytic reduction of NO_x by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: Characterization and catalytic activity. *Journal of Catalysis*, Vol. 214, p. 179-190, 2003.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., LLEWELLYN, P. y MAURIN, G. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. 2th ed. Francia: Academic Press, p. 45-181, 2014.

SUZUKI, K., NODA T., KATADA, N. y NIWA M. IRMS-TPD of ammonia: Direct and individual measurement of Bronsted acidity in zeolites and its relationship with the catalytic cracking activity. *Journal of Catalysis*, Vol. 250, p. 151-160, 2007.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A., OLIVIER, J., REINOSO, F., ROUQUEROL, J. y SING, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, p. 8-18, 2015.

TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS: UNA ALTERNATIVA PARA LA CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE SITIOS ÁCIDOS EN CATALIZADORES SÓLIDOS
POTENTIOMETRIC TITRATIONS: AN ALTERNATIVE FOR THE CHARACTERIZATION OF ACID SITES ON SOLID CATALYST SURFACES

Erich Salazar^a, Reyna Chaive^b, Ángel Rivas^{b*} y Aleizandre Chirinos^b

^aIndependiente, ^bPDVSA Intevep

*rivasabx@pdvsa.com

RESUMEN

Se describe una metodología para la determinación de sitios ácidos mediante titulaciones potenciométricas para la caracterización superficial de sitios ácidos de catalizadores sólidos. Se describe el procedimiento y las variables que afectan las respuestas de las titulaciones, así como la forma de obtener información de las titulaciones (máxima fuerza ácida, número total de sitios ácidos y tipo de sitio ácido). Las titulaciones se realizan en un sistema que consiste en un sólido en polvo disperso en un solvente no-acuoso, el cual se titula con una solución de n-butilamina en el mismo solvente. El curso de la titulación es seguido potenciométricamente por la diferencia de potencial entre un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia inmerso en la suspensión. La magnitud de la señal potenciométrica corresponde a la fuerza ácida. Cuando se titula con n-butilamina en acetonitrilo se obtiene la suma de los sitios ácidos Brönsted y Lewis.

Palabras claves: Titulaciones potenciométricas, catalizadores, caracterización, acidez.

ABSTRACT

A methodology for the determination of acid sites by applying potentiometric titrations characterizing acid sites on solid catalyst surfaces is described. Procedure and variables affecting titration response are described, as well as the way to obtain information about titrations (maximum acid strength, total number of acid sites and acid site type). Titrations were performed with a system containing a powder of a solid dispersed in a non-aqueous solvent, by using n-buthylamine as a titrant solution in the same solvent. Titration progress was followed potentiometrically by the couple signal between glass and reference electrodes immersed in the suspension. The potentiometric signal magnitude corresponds to acid strength. The sum of Brönsted y Lewis acids sites is then obtained when n-buthylamine/acetonitrile is used as titrant.

Keywords: Potentiometric titrations, Catalyts, Characterization, Acidity.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las correlaciones entre la actividad, la selectividad catalítica y las propiedades ácidas de la superficie de un catalizador (cantidad, fuerza y tipo, Brönsted o Lewis) permite la identificación de los mejores catalizadores en un proceso determinado. Por lo tanto, la acidez superficial ha sido objeto de gran interés en la industria, principalmente en las de procesamiento de petróleo. Varios métodos han sido reportados para la determinación de la acidez, desde titulaciones hasta sistemas espectroscópicos (Tanabe 1971, Goldstein 1968, Deeba y Keith 1979).

Dentro de los métodos más reportados o convencionales para la caracterización de sólidos porosos se encuentran: i) Adsorción de piridina seguida por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), técnica que permite discriminar sitios ácidos Brønsted y Lewis. Sin embargo, cuando los catalizadores son oscuros o cuando se oscurecen durante el tratamiento previo, no pueden ser analizados por esta técnica porque no son capaces de transmitir la luz (generalmente catalizadores gastados o que contienen metales). Adicionalmente, la cuantificación requiere de un sistema experimental especial de una celda para vacío y de un montaje y tratamiento previo largo. Es importante mencionar que dado el tamaño del adsorbato (piridina) su acceso a poros pequeños es restringido. ii) Desorción térmica: conocida también como desorción a temperatura programada (TPD, por sus siglas en inglés), este método generalmente ofrece información acerca de la fuerza y cantidad de los sitios ácidos. Normalmente se utiliza amoníaco como adsorbato cuando el interés está centrado en los sitios ácidos. La desventaja del método está centrada en la interpretación del perfil de temperatura obtenido, principalmente porque depende de las condiciones experimentales (flujo del gas, cantidad de muestra, fenómenos cinéticos como readsorción, difusión lenta, entre otros) (Rodríguez-González *et al.* 2007). iii) Métodos calorimétricos basados en el calor de adsorción de bases sobre superficies ácidas en función del recubrimiento. Esto permite cuantificar fuerza y cantidad de sitios ácidos. Nuevamente, la interpretación de los resultados requiere cierto cuidado porque ha sido reportado que dos zeolitas presenten igual calor de adsorción aún cuando ambos sólidos presentan diferentes comportamientos frente a un test catalítico (Parrillo *et al.* 1995). Las titulaciones potenciométricas para determinar sitios ácidos se han utilizado desde los años 60 (Goldstein 1968) como una alternativa para analizar catalizadores coloreados (Cid y Pecchi 1985).

El sistema físico consiste en un sólido en polvo disperso en un solvente no-acuoso que se titula con una solución titulante en el mismo solvente no-acuoso y el curso de la titulación es seguido potenciométricamente por la diferencia de potencial de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia (calomel o Ag/AgCl) inmerso en la suspensión. La magnitud de la señal potenciométrica corresponde a la fuerza ácida (Goldstein 1968). Cuando se titula con n-butilamina en acetonitrilo se obtiene la suma de los sitios ácidos Brønsted y Lewis, dado que el aceptor del par de electrones y el donador de protones en la superficie pueden reaccionar con el par de electrones del agente titulante, como con la amina para formar un enlace coordinado (Tanabe 1971). Se probaron como solventes benceno, iso-octano y acetonitrilo. Se seleccionó el acetonitrilo porque elimina el problema de la adsorción irreversible de la n-butilamina (Deeba y Keith 1979).

Cada técnica dirigida a la determinación de la acidez posee sus limitaciones inherentes. Los resultados de la titulación mediante n-butilamina, por ejemplo, pueden tener dependencia con el tamaño del poro del catalizador, la concentración del titulante y el tiempo de equilibrio (Deeba y Keith 1979). En las titulaciones potenciométricas, las medidas de potencial provienen de varias fuentes, por ejemplo, si el electrodo es de vidrio y el electrodo de referencia de calomel, las fuentes se deben a (Clark *et al.* 1960): i) El potencial estándar del electrodo de referencia, ii) el potencial de unión líquida que ocurre entre la solución acuosa de KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión en el solvente no-acuoso fuera del electrodo, iii) la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio que separa la dispersión en el solvente no-acuoso y la solución acuosa amortiguadora dentro del electrodo, iv) el potencial de sensibilidad entre el electrodo de vidrio y la interfase del electrodo de referencia. Como (i) permanece constante durante el experimento y (iv) responde directamente a (iii), el efecto de (ii) y (iii), son los que producen la curva potenciométrica. Ahora, el efecto de (ii), si estuviese presente, no cambia apreciablemente durante la titulación, así que la adición de la solución titulante a un sólido disperso que no es ácido, o al solvente no acuoso, no cambiaría el potencial del electrodo hasta cierto punto. Por lo tanto, la aparición del potencial en el electrodo es determinado principalmente por el ambiente ácido en el exterior de la membrana del electrodo de vidrio que está sumergido en las partículas de acidez superficial de los sólidos (Clark *et al.* 1960).

Una desventaja de las titulaciones potenciométricas con respecto a los métodos más reportados radica principalmente en el medio de reacción. Mientras que este último se realiza en fase líquida, los métodos más utilizados se efectúan en fase gas, medio en el ocurren las reacciones de craqueo. Sin embargo, cuando se estudia una serie de sólidos a los que se les ha efectuado alguna modificación, cuando las muestras son coloreadas o cuando el tiempo de respuesta impera, el método potenciométrico se convierte en un método rápido, eficiente y de bajo costo, recomendable para conocer de forma expedita la acidez total, incluso como ensayo preliminar antes de realizar ensayos más costosos (García y Robles 2008).

Este documento presenta un estudio para la determinación de sitios ácidos en sólidos porosos utilizados en el craqueo catalítico, empleando como método la titulación potenciométrica con n-butilamina, cuya practicidad lo hace accesible a cualquier laboratorio de caracterización fisicoquímica. Es importante destacar que aunque el método no es muy reciente, su uso para la caracterización de catalizadores de FCC ha sido muy poco reportada en la literatura.

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

Acidez total. Titulación con n-butilamina (n-BTA)

Se realizó el procedimiento mostrado en las figuras 1 y 2. Los catalizadores empleados en la determinación de la acidez provienen de una unidad de FCC del Sistema de Nacional Refinación (SNR), catalizador comercial fresco y catalizador gastado.

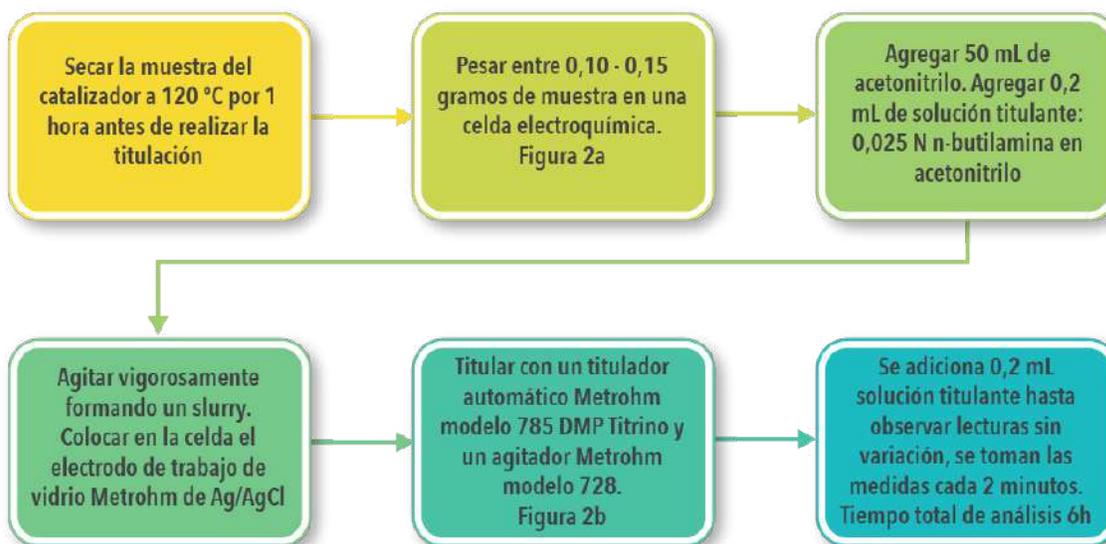


Figura 1. Esquema seguido para la determinación de la acidez total por titulación con n-butilamina de las muestras analizadas

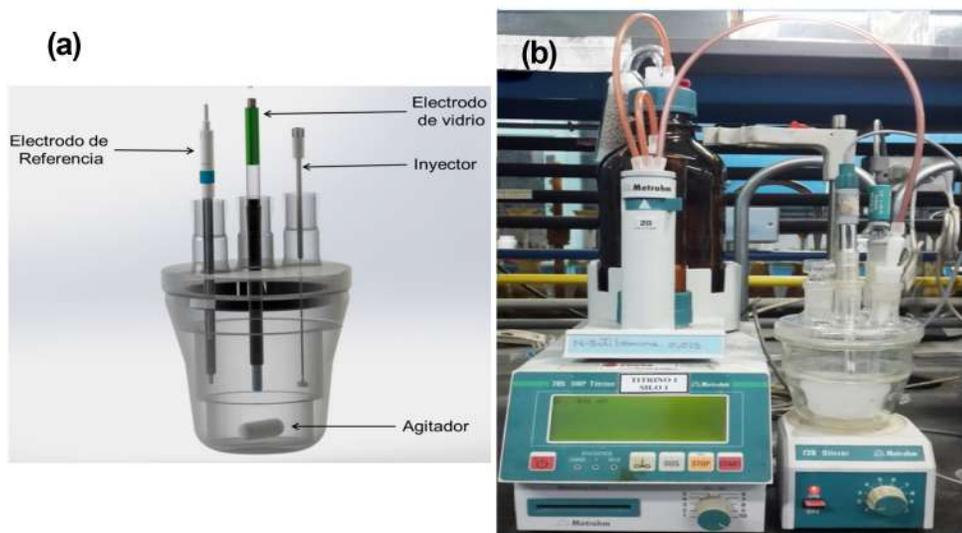


Figura 2. a) Celda electroquímica para análisis de las titulaciones potenciométricas. b) Sistema de titulaciones automáticas

El procedimiento original establece una agitación durante tres (3) horas antes de la toma de la primera medida, sin embargo, este tiempo de equilibrio no afecta la medida inicial; por lo tanto, el tiempo se optimizó a 10 minutos, tiempo suficiente para formar el *slurry* entre el catalizador sólido y el solvente. Una vez que se coloca el sólido en contacto con el acetonitrilo, se mide el potencial, la primera medida con el potenciómetro corresponde a la máxima fuerza ácida (MFA) de la muestra y el rango donde la meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (NTSA) expresado en equivalentes de n-BTA por g de sólido. Luego, cada 2 minutos se agrega 0,2 mL de n-BTA (0,025 N) hasta llegar a un potencial cercano a -55mV o hasta observar que al añadir el agente titulante no existe variación del potencial (± 2 mV, punto final de la titulación). Esto permite construir la curva de titulación. Luego, utilizando el software del equipo o cualquier herramienta gráfica (Excel, Origin, entre otras), se posiciona en cada uno de los potenciales indicados en la Tabla 1. Algunos autores (García y Robles 2008, García *et al.* 2010, Escobar 2011) establecen intervalos para el tipo de sitio ácido en función del potencial, de acuerdo al tipo de electrodo utilizado. En este caso, fue un electrodo de Ag/AgCl, entonces se toma como referencia los potenciales: 145mV, 45mV, -55mV y se determina el volumen de agente titulante añadido. Este volumen se correlaciona con los μ moles o mmoles y se normaliza considerando la masa de la muestra. En la Tabla 1 se resumen los cuatro tipos de sitios ácidos para los dos electrodos de referencia utilizados frecuentemente y utilizando un electrodo de vidrio.

Tabla 1. Tipo de sitios ácidos en función del potencial obtenido

Tipo de sitio ácido	E (mV) vs Calomel _{saturado}	E (mV) vs Ag/AgCl (KCl _{saturado})
Muy fuerte	>100	>145
Fuerte	0 < E < 100	45 < E < 145
Débil	-100 < E < 0	-55 < E < 45
Muy Débil	< -100	< -55

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Acidez total - Titulación con n-butilamina (n-BTA)

Se realizó un blanco titulando el acetonitrilo (solvente) con n-BTA en agitación y ausencia de catalizador y posteriormente se añadió el catalizador comparándose ambas titulaciones. En la Figura 3 se observa que no existe efecto significativo del blanco sobre la respuesta de una titulación de un catalizador fresco de FCC ($\text{Si}/\text{Al} = 3,25$, $\text{RE}_2\text{O}_3 = 3,71\%$ p área BET= $342 \text{ m}^2/\text{g}$).



Figura 3. Comparación entre la titulación potenciométrica del blanco (acetonitrilo) respecto a la respuesta en presencia de un catalizador

El procedimiento original propone dejar el catalizador por tres (3) horas en agitación para alcanzar el equilibrio. Con el fin de verificar la importancia de este factor (tiempo) se realizaron titulaciones para un mismo catalizador sin alcanzar el equilibrio (excepto algunos minutos en agitación hasta obtener el slurry) y con tres (3) horas de agitación. En la Figura 4 se observa que la diferencia entre los puntos de equivalencia obtenidos de la primera derivada de las curvas (no mostradas), es de apenas $6 \mu\text{eq}/\text{g}$ (1% de variación) de lo cual se infiere que no hay una diferencia significativa en la respuesta obtenida.

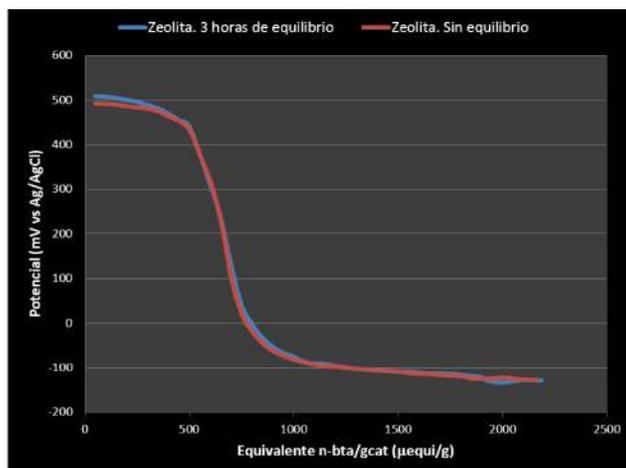


Figura 4. Efecto del tiempo de equilibrio sobre la determinación de acidez total por titulación potenciométrica

Una vez establecidas las condiciones experimentales, se determinó el error por repetibilidad de las medidas, realizando la medición por triplicado de una muestra de zeolita tipo MFI de relación Si/Al=10, sintetizada en nuestro laboratorio en su forma ácida (acidez total de 3,39 mequi/g). Se midió el punto de cambio drástico de pendiente en la primera derivada (Figura 5) y se calculó la desviación estándar, obteniéndose un 5% de error relativo.

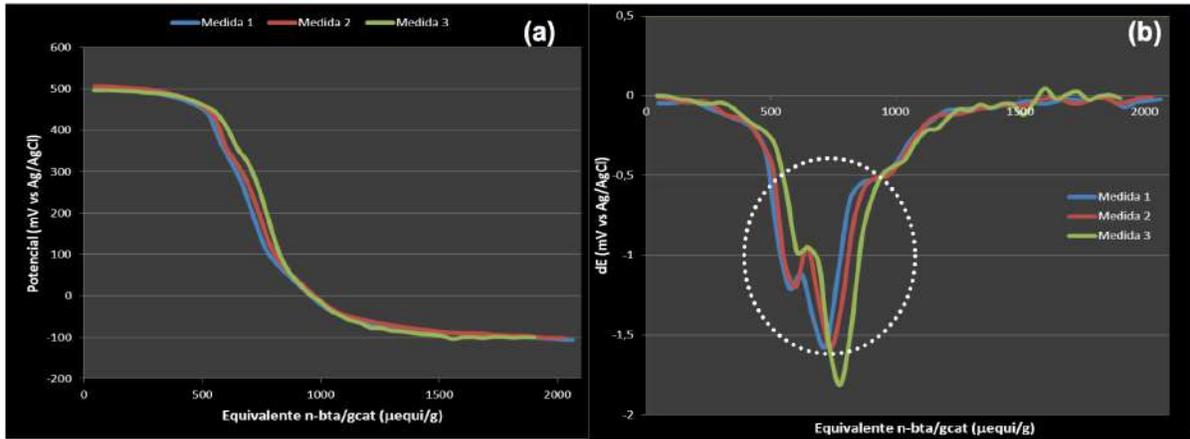


Figura 5. (a) Titulación potenciométrica por triplicado de muestra de zeolita tipo MFI. (b) Primera derivada de las titulaciones potenciométricas. Se resaltan picos analizados para la determinación del error experimental

Por otra parte, se realizó la titulación de un catalizador gastado de una unidad de FCC (Si/Al = 13,08; RE₂O₃ = 2,26 %p área BET = 142 m²/g) para verificar la disminución de la cantidad de sitios ácidos activos en relación con un catalizador fresco. En la Figura 6 se observa que el catalizador gastado muestra un número menor en la máxima fuerza ácida (MFA) de 22 mV contra Ag/AgCl, con respecto al catalizador fresco con un valor de 492 mV contra Ag/AgCl. Adicionalmente, el catalizador gastado tiene valores de potencial por debajo de cero, lo que significa que sólo tiene sitios ácidos débiles y muy débiles (ver Tabla 2), destacándose la pérdida total de los sitios ácidos fuertes producto del número de ciclos a los que ha estado sometido durante el proceso.

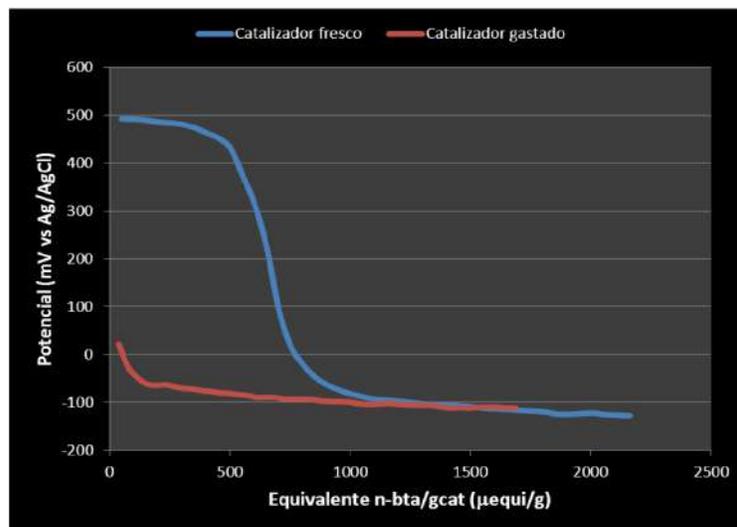


Figura 6. Diferencias entre titulaciones potenciométricas de un catalizador fresco y un catalizador gastado

Tabla 2. Tipo de sitios ácidos en función del potencial obtenido para a) un catalizador fresco y b) un catalizador gastado de un proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC)

	Catalizador Fresco	Catalizador Gastado
Masa (g)	0,1042	0,1302
Número total de sitios ácidos ($\mu\text{eq/g}$ de cat)	1823,4	1465,4
Muy fuerte ($\mu\text{eq/g}$ de cat)	698,4	0
Fuerte ($\mu\text{eq/g}$ de cat)	126,0	0
Débil ($\mu\text{eq/g}$ de cat)	252,9	97,5
Muy débil ($\mu\text{eq/g}$ de cat)	746,2	1367,9

CONCLUSIONES

Las titulaciones potenciométricas con n-BTA constituyen una técnica de rápida y fácil aplicación que permite evaluar la acidez total y máxima fuerza ácida en catalizadores heterogéneos o una serie de ellos. El método presenta una repetibilidad adecuada en términos del error relativo entre determinaciones de una misma muestra. Para los catalizadores evaluados, el tiempo de equilibrio de tres horas previo a la titulación no influyó en la respuesta, por lo que puede ser obviado, disminuyendo los tiempos de análisis. Con este tipo de técnica se pueden evaluar catalizadores o sólidos oscuros cuya determinación por métodos espectroscópicos está limitada.

REFERENCIAS

CID, R. y PECCHI, G. Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. *Applied Catalysis*, Vol. 14, p. 15–21, 1985.

CLARK, R., BALLOU, E. y BARTH, R. The relation of catalyst acidity to the electrode potential recorded in an automatic titration. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 23, p. 189–195, 1960.

DEEBA, M. y KEITH, H. The Measurement of Catalyst Acidity. I. Titration Measurements. *Journal of Catalysis*, Vol. 60, p. 417–429, 1979.

ESCOBAR, A. Obtención de un catalizador ácido derivado de almidón de yuca para la síntesis de ésteres grasos. Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, Departamento de Química. Popayán, 2011.

GARCÍA, R., HERNÁNDEZ-ENRÍQUEZ, J., CORTÉZ-LAJAS, L., ARAGÓN-SILVA, M., GARCÍA, P. y ROBLES-ANDRADE, S. Evaluación de la acidez superficial de óxidos de circonio modificados con tungsteno y molibdeno. *Revista Boliviana de Química*, Vol. 27, p. 1–6, 2010.

GARCÍA, R. y ROBLES, S. Determinación de acidez superficial en materiales sólidos mediante titulación potenciométrica con n-Butilamina. *Revista enlace químico*, Universidad de Guanajuato, Vol. 1, p. 1–10, 2008.

GOLDSTEIN, M. Measurement of acidity of surfaces. *Experimental methods in catalytic research*, Volume I. ANDERSON, Robert. Academic Press, 1968.

MALINOWSKI, S. y SZCZEPANSKA, S. Studies on solid catalysts with a basic character I. *Journal of*

Catalysis, Vol. 2, p. 310–314, 1963.

PARRILLO, D.J., LEE, C., GORTE, R.J., WHITE, D. y FARNETH, W. E. Comparison of the acidic properties of H-[Al]ZSM-5, H-[Fe]ZSM-5, and H-[Ga]ZMS-5 using microcalorimetry, hexane cracking, and propene oligomerization. J. Phys. Chem., Vol 99, p. 8745-8749, 1995.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L., FLORIAN, H., MARKO, B., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. y ULRICH, S. The acid properties of H-ZMS-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. Applied Catalysis A: General, Vol. 328, p. 174-182, 2007.

TANABE, K. Solid acids and bases. Their catalytic properties. 1st Edition. Editorial Academic Press, 1971.

Synthesis and characterization

metal oxides of tin, antimony and bismuth to be used as metal traps in fcc catalysts

V I S I Ó N

TECNOLOGICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

DE ÓXIDOS DE METALES DE ESTAÑO, ANTIMONIO Y BISMUTO PARA SER USADOS COMO TRAMPAS DE METALES EN CATALIZADORES DE FCC

CRAQUEO CATALÍTICO DE CORRIENTES PARAFÍNICAS C₅-C₈ EMPLEANDO ZEOLITAS MFI MODIFICADAS CATALYTIC CRACKING OF C₅-C₈ PARAFFIN STREAMS BY USING MODIFIED MFI ZEOLITES

Segovia Carmen^a, Rivas Orly^b, Djamel Djaouadi^a y Gutiérrez José^b

^aPDVSA Intevp, ^bIndependiente

*segoviacx@pdvsa.com

RESUMEN

Se presentan los resultados del craqueo catalítico de corrientes parafínicas con rango de carbono C₅ – C₈ a diferentes temperaturas empleando una zeolita de la familia pentasil con estructura tipo MFI desarrollada en PDVSA Intevp, modificada en la fase de post síntesis mediante intercambios iónicos con un ácido débil denominado A20A y un ácido fuerte denominado A20H. La caracterización fisicoquímica de los sólidos se realizó por medio de las técnicas: desorción y adsorción de nitrógeno para obtener el área específica, fluorescencia de rayos X (FRX) para la determinación de Si/Al y espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de piridina adsorbida para determinar la acidez. Las pruebas de reactividad se llevaron a cabo en escala de laboratorio empleando corrientes parafínicas provenientes del Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui, las cuales fueron evaluadas en un rango de temperatura de 600 a 680°C. De manera general, se logró evidenciar el craqueo de este tipo de corrientes con mayor influencia en los rendimientos de los productos para el catalizador con A20H, justificado por el efecto de la acidez Brönsted y Lewis involucrada en estos materiales.

Palabras claves: Craqueo, Parafinas, Zeolita, Ácidos, Modificación postsíntesis.

ABSTRACT

This study presents the results from the catalytic cracking of C₅ - C₈ paraffinic feeds at different temperatures, using a zeolite of the pentasil family (framework MFI-type) developed in PDVSA Intevp, modified by post-synthesis treatment based on ion exchanges with a weak acid identified as A20A and with a strong acid identified as A20H. Physicochemical characterization of zeolites was performed using the techniques: adsorption and desorption of nitrogen to obtain the specific area, X-Ray Fluorescence (XRF) to determine Si/Al, and FT-IR- pyridine adsorption in the case of the acidity. Reactivity tests were performed at laboratory scale using paraffinic feeds from the José Antonio Anzoátegui Industrial Complex, which were evaluated in a temperature range of 600 to 680°C. It was possible to evidence the cracking of this type of stream with greater influence on the yields of products for the catalyst with A20H, justified by the effect of the acidity Brönsted and Lewis involved in these materials.

Keywords: Cracking, paraffins, zeolite, Acids, Post synthesis modification.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presentan los resultados del craqueo catalítico de corrientes parafínicas a diferentes temperaturas empleando zeolitas tipo MFI modificadas mediante intercambio ácido. Para la realización de las pruebas experimentales en escala de laboratorio, se usaron cargas parafínicas provenientes del Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui (CIJAA), específicamente una carga en el rango de pentanos denominada carga C₅'S y otra en el rango de gasolina denominada carga C₅-C₈, las cuales se evaluaron a las temperaturas de 600, 650 y 680°C. Se persigue obtener altos rendimientos de etileno (C₂=) y propileno (C₃=) según las rutas típicas conocidas, tales como el

craqueo catalítico fluidizado (FCC), el cual tiene una razón o relación de $C_2^= / C_3^=$ de 0,25 (Akahy Al-Ghrami 2015).

PDVSA Intevep, enfoca este estudio como una contribución al desarrollo de la tecnología de craqueo catalítico de naftas, la cual tiene como objetivo la producción de insumos petroquímicos y de refinación tales como etileno ($C_2^=$), propileno ($C_3^=$), butanos y corrientes aromáticas para abastecer el mercado nacional (Villarreal *et al.* 2020).

Para explicar la obtención de gasolinas y olefinas ligeras con el uso de catalizadores del tipo MFI, en la refinería se considera el mecanismo de craqueo catalítico, el cual funciona de dos maneras: 1) el craqueo de *n*-parafinas y olefinas para la producción de GLP y olefinas ligeras y 2) a través de reacciones de isomerización en las que los componentes de cadenas lineales, mayormente olefínicas, se convierten en isómeros C_7^+ ramificados con mayor octanaje (Kissin 2013 y Krotel 2000).

El craqueo de parafinas sobre zeolitas ácidas, según la revisión de Corma y Orchillés (2000) ocurre cuando un catalizador sólido ácido protona a las especies parafínicas para dar iones carbonio o un ion pentacordinado como intermediarios, este ion mediante el protón de la superficie ácida del catalizador genera una olefina. Por su parte, el craqueo de olefinas sobre catalizadores con acidez Brønsted, se realiza cuando el sitio ácido del sólido es capaz de protonar el doble enlace del alqueno para formar un ion carbenio, con la subsecuente ruptura del enlace carbono-carbono en la posición beta (β -escisión), para formar una olefina libre y un ion carbenio más pequeño. Se considera que la ruta de activación más probable sobre catalizadores ácidos sólidos, por lo menos a elevadas temperaturas, conlleva el ataque de un protón de un centro Brønsted a un enlace C-C o C-H, este último caso principalmente si hay hidrógenos terciarios. Sin embargo, la formación de olefinas a partir de las parafinas iniciales en centros ácidos Brønsted o Lewis (tal como los asociados a aluminios extrared, EFAL, del inglés *extra framework aluminium*), también debe ser considerada como un mecanismo de iniciación, o cuanto menos, como uno complementario durante el craqueo de parafinas.

Por su parte, el mecanismo de Haag-Dessau se ve favorecido por las zeolitas de poro medio, las cuales permiten la reacción monomolecular mientras restringen la reacción bimolecular (transferencia de hidruro) del craqueo clásico debido a las limitaciones estéricas en los poros. El craqueo protolítico monomolecular es cinéticamente significativo solo cuando las concentraciones de alquenos son bajas, porque los alquenos son mucho mejores aceptores de protones que los alcanos y su protonación conduce al craqueo clásico. El mecanismo de Haag-Dessau es la clave para aclarar los mecanismos en competencia de craqueo catalítico (incluido el craqueo clásico y el craqueo por oligomerización). La comprensión del craqueo protolítico ha ayudado en el análisis de la selectividad de la forma y los efectos de transferencia de masa del craqueo (Haag *et al.* 1991).

En la Figura 1 se resume un esquema presentado por Cumming y Wojciechowski (1996) con las rutas de reacción más probables, así como sus interacciones y productos finales obtenidos en el craqueo de *n*-parafinas.

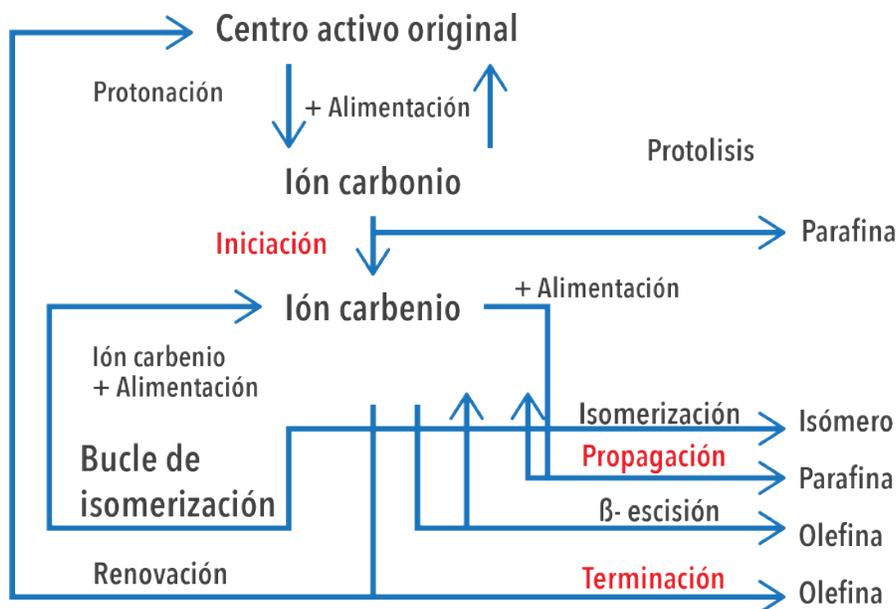


Figura 1. Reacciones principales en craqueo catalítico (Cumming y Wojciechowski 1996)

El craqueo protolítico permite la producción de hidrógeno y C_1 - C_2 , el craqueo bimolecular no lo hace por la imposibilidad de generar carbocationes primarios, generando principalmente productos ramificados. El craqueo protolítico, como se muestra en la Figura 1, genera una relación de olefina/parafina inicial cercana a la unidad; mientras que, en el proceso biomolecular, dicha relación tendrá un valor inferior ya que produce fundamentalmente parafinas (Mengual 2009).

Durante el craqueo de parafinas es necesario definir un conjunto de reacciones consecutivas o paralelas, también llamadas secundarias que tienen lugar sobre los iones carbenio generados. Estas, también se desarrollan a través de carbocationes y son catalizadas por centros ácidos. La extensión de cada una de estas reacciones vendrá dada tanto por la naturaleza del carbocatión formado como por la fuerza y densidad de los centros activos u otros factores relacionados con la estructura del catalizador, tales reacciones son: la isomerización de la carga, reacciones de polimerización, desproporcionación, ciclización, transferencia de hidrógeno y formación de coque.

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

Preparación de catalizador

La zeolita sódica (Martinez *et al.* 1993) fue modificada en fase postsíntesis mediante intercambio iónico con solución acuosa de ácido fuerte y ácido débil. La intercambiada con ácido débil fue codificada como A20A y la zeolita intercambiada con ácido fuerte se denominó A20H, ambas fueron sometidas a secado por 4 horas y seguidamente calcinadas a 500 °C. Para la preparación del catalizador se tomó un porcentaje de la zeolita en forma protonada de relación Si/Al molar menor a 25 y se mezcló con un agente aglomerante. Posteriormente, la mezcla fue moldeada en forma de extrudado. Con el fin de evaluar en mejor medida la función de la zeolita, se emplearon cantidades mínimas de aglomerante en la mezcla, las relaciones empleadas ya fueron estudiadas en trabajos anteriores (Segovia *et al.* 2015a, 2015b).

Métodos de caracterización fisicoquímica

Las medidas de área superficial específica por el método de BET y volumen de poro de las muestras se realizaron en un equipo de adsorción, marca Micromeritics, modelo TriStar 3000, con nitrógeno a 77,35 K como gas de adsorción. Las medidas de resistencia a la fractura fueron tomadas en un equipo Chatillon/TCD-200 que cuenta con un dispositivo DFS-200, el cual puede medir fuerzas de hasta 200 lbf (1000N) con una resolución de 0,02 lbf (0,1N). La determinación de la cantidad de Si y Al se realizó por espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) y las medidas de acidez fueron realizadas por espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) considerando solo las bandas 1450 cm^{-1} (Lewis) y 1540 cm^{-1} (Brönsted) desorbiendo piridina a 250, 350 y 500°C.

Pruebas de reactividad

Se empleó un reactor de acero al carbono de 15 cm de altura (L) y 0,7 cm de diámetro interno (D) ($L/D \approx 21$). La temperatura de reacción se ajustó a 600, 650 y 680 °C, usando un horno infrarrojo con control automático. La alimentación se diluyó con vapor de agua, a fin de mitigar las reacciones secundarias de aromatización y polimerización que generan desactivación del catalizador por deposición de coque. Las condiciones de reacción de las pruebas experimentales se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación de las pruebas experimentales

Condición	1	2	3	4
Carga	C ₅ 'S		C ₅ -C ₈	
Temperatura °C	600-650-680	600-650-680	650-680	600-650-680
Presión (psig)	14,7	14,7	14,7	14,7
Relación HC/H ₂ O	3	3	3	3
Tiempo de reacción ¹ (h)	1	1	1	1
LHSV ² (h ⁻¹)	3,5	3,5	3,5	3,5
Catalizador	A20A	A20H	A20A	A20H

¹Tiempo de reacción: una hora para cada balance según la temperatura evaluada

²LHSV: flujo volumétrico de reactivo líquido / volumen de catalizador

Las cargas y los productos se caracterizaron por análisis PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) bajo la norma ASTM D6730 en un cromatógrafo HP 6890. En la Tabla 2 se muestra la caracterización del análisis PIONA. La carga C₅'S, se presenta un contenido de parafina e isoparafina de cinco átomos de carbono; mientras que la carga C₅-C₈, se distribuye en un rango de parafinas e isoparafinas mayor de C₅.

Tabla 2. Distribución PIONA de las corrientes usadas para alimentar la planta

Carga		C ₅ 'S	C ₅ -C ₈
		% masa	% masa
C5	P	40,71	21,03
	I	46,60	22,26
	N	1,67	3,10
C6	P	2,23	9,30
	I	4,66	14,61
	N	0,93	4,37
	A	0,60	2,49
C7	P	0,56	2,79
	I	0,66	4,21
	O	0,54	3,46
	N	0,63	5,71
	A	0,21	2,00
C8+			4,67
Total		100,00	100,00

La planta banco se divide en tres zonas. La alimentación al proceso está conformada por la corriente de hidrocarburo y el agua para generar vapor y se utilizan bombas isocráticas marca Waters, modelo 515 para distribuir la carga (P-PCHL-A) y el agua del proceso (P-PCHL-B). Seguidamente la zona de reacción está conformada por un mezclador (M-PCHL-01), un reactor tubular de lecho fijo (R-PCHL-01) y un horno infrarrojo. Por último, la sección de separación está formada por un condensador (I-PCHL-01) y un separador trifásico (S-PCHL-01). La Figura 2 muestra el esquema de la planta de craqueo catalítico en lecho fijo a escala banco, ubicada en los laboratorios de PDVSA Intevep.

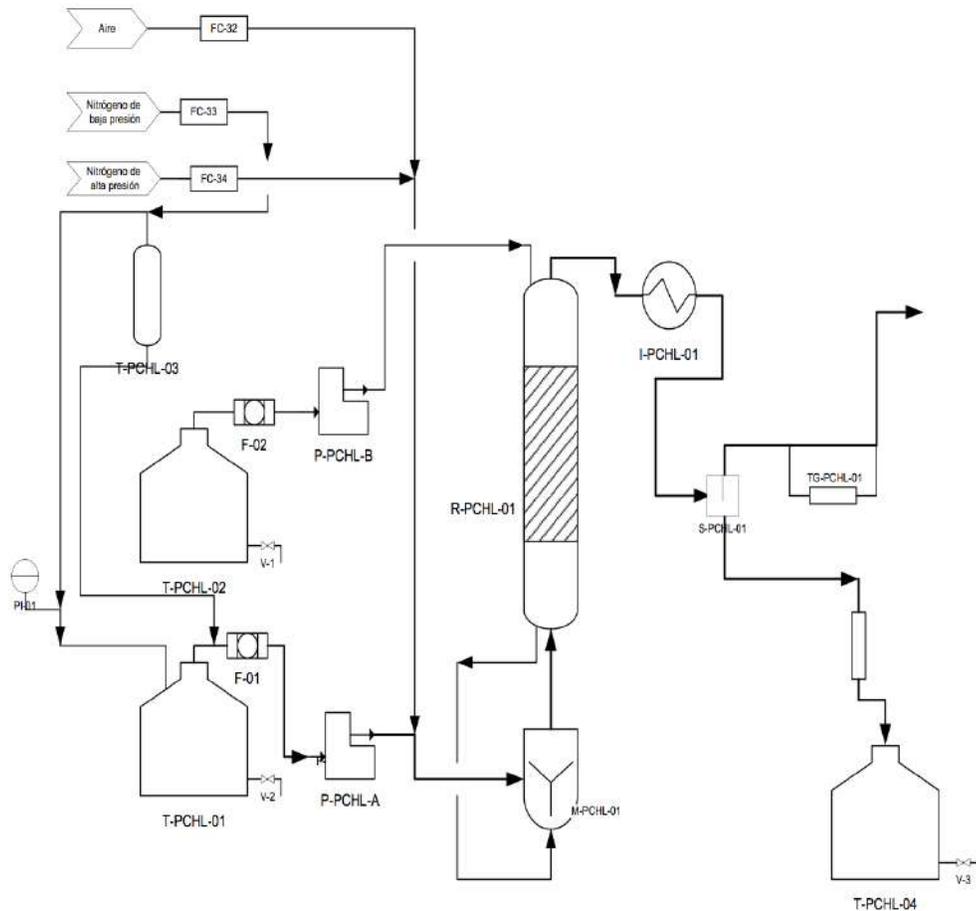


Figura 2. Diagrama de flujo de la planta de craqueo catalítico en lecho fijo en escala banco instalada en PDVSA Intevep

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de la preparación de los catalizadores

En la Tabla 3 se muestra la caracterización de los catalizadores evaluados. Se observan diferencias en el área específica. Según el cálculo por BET, resultó mayor para el catalizador A20H. Este resultado probablemente fue promovido por el desalajo o intercambio de sodio en la red cristalina, influenciado por la fuerza ácida de la solución empleada para el catalizador A20H de las soluciones

de intercambio. La relación Si/Al resultó para ambos catalizadores en un rango de 9 a 15 moles, según la naturaleza del ácido empleado y la composición elemental de la zeolita. Esta diferencia en el área BET de 31 m²/g mayor para A20H tuvo incidencia en el resultado de la resistencia mecánica, resultando mayor para este sólido, lo cual corrobora la influencia del intercambio según la naturaleza del ácido, ya que la extrusión se realizó con el mismo agente peptizante y la misma proporción de aglomerante para asegurar que no se afectara la química coloidal de las partículas del material activo (zeolita) y el aglomerante.

Tabla 3. Caracterización de los catalizadores evaluados

Catalizador	BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Resistencia (Kgf)
A20A	342	280	0,39
A20H	373	278	0,46

Los resultados de la determinación de acidez por la desorción de piridina seguida por infrarrojo se muestran en la Tabla 4. Se observó una relación B/L tomando los sitios totales a 250°C de 0,2 para el catalizador preparado con ácido débil (A20A), lo que indicó mayor presencia de sitios Lewis; mientras que para el catalizador con ácido fuerte (A20H), resultó una relación de B/L de 2,7 y por consecuencia mayor presencia de sitios Brönsted.

Con estos valores se corroboró el efecto de la fuerza ácida según la naturaleza de la solución en la modificación post síntesis. En general se observa que el intercambio con el ácido fuerte produce mayor cantidad de sitios Brönsted totales, la proporción de sitios ácidos Brönsted fuertes (retienen piridina a 500 °C) es mayor en la muestra A20H que en la muestra A20A. Igualmente, la proporción de sitios ácidos de Lewis fuertes (retienen piridina a 500°C) es relativamente mayor en la muestra A20A.

Tabla 4. Distribución de números de sitios ácidos

Catalizador	Brönsted, μmol/g			Lewis, μmol/g			B/L
	250°C	350°C	500°C	250°C	350°C	500°C	
A20H	557,5	542,2	209,9	203,2	135,7	63,6	2,7
A20A	84,9	74,5	52,5	417,3	285,8	133,9	0,2

A partir de los datos de absorción de piridina de la Tabla 4 se realizaron los cálculos de los números de sitios, mostrando una evidente abundancia de sitios fuertes del tipo Brönsted para el catalizador A20H, mientras que todos los sitios del tipo Lewis fueron mayores para el catalizador A20A. Los números de sitios calculados se muestran en la Figura 3, observándose una mayor proporción de sitios Brönsted para la muestra A20H; mientras que para la muestra A20A, se observa una mayor población de sitios Lewis.

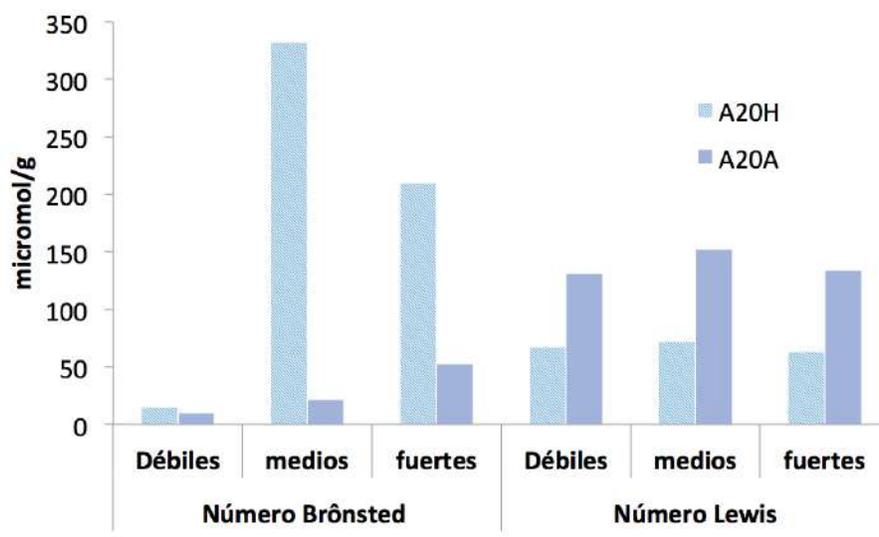


Figura 3. Distribución del número de sitios ácidos para los catalizadores A20H y A20A

Resultados de la reactividad catalítica

Se evaluaron 4 condiciones de operación (ver Tabla 1), variando temperatura, carga y catalizador. Debido a los resultados obtenidos para el catalizador A20A a 600°C en el craqueo de C₅'S, se descartó esta evaluación a dicha temperatura para ese mismo catalizador en la condición 3.

Reactividad con carga C₅'s

En la Figura 4 se representa el efecto de la variación de temperatura sobre ambos catalizadores en el craqueo de la carga C₅'S. Se observa una clara diferencia en los rendimientos de los productos de interés entre ambos catalizadores. El catalizador A20A mostró menor rendimiento a parafinas C₁-C₃ en un rango de 3 al 12 % en masa, mostrado en la Figura 4-a, menor rendimiento a etileno en un rango de 3 - 10 % en masa (Figura 4-b), menor rendimiento a propileno con valores entre 4 - 11 % en masa (Figura 4-c) y mayor rendimiento a productos C₄'S y C₅'S (Figura 4-d) respecto al catalizador A20H en el rango de temperatura estudiado.

En cambio, el catalizador A20H mostró altos rendimientos a C₁-C₃ en un rango de 30-39 % en masa, mayor rendimiento en etileno y propileno, así como un menor rendimiento a productos C₄'S y C₅'S comparado con el catalizador A20A, en función de las temperaturas estudiadas, siendo mucho más evidente el comportamiento a 680 °C. También es evidente que las reacciones están favorecidas por las altas temperaturas y baja presión parcial del reactante, lo que sugiere un mecanismo protolítico (monomolecular) y bimolecular para ambos catalizadores con la carga de pentano C₅'S.

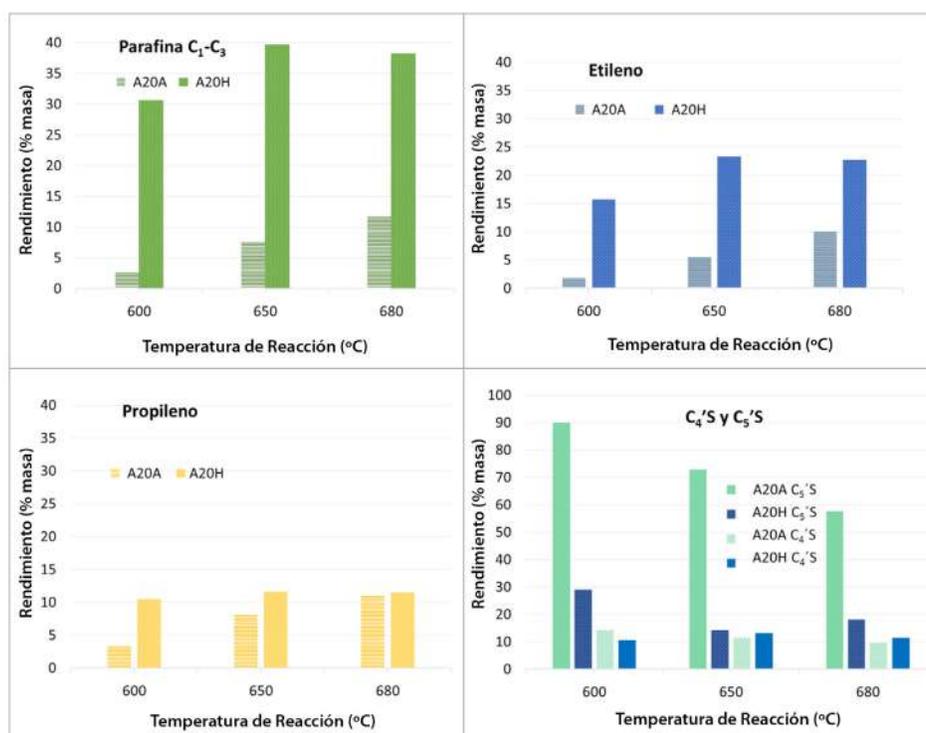


Figura 4. Distribución de productos en el craqueo de C₅'S empleando diferentes catalizadores

Considerando que el craqueo protolítico genera una razón de (etileno+propileno)/parafinas(C₁-C₃), en lo sucesivo llamada (O/P) cercana a la unidad y que el proceso bimolecular genera una razón menor, ya que produce fundamentalmente parafinas, se puede observar que el catalizador A20H a 650 °C y 680 °C genera productos con un mayor aporte del mecanismo protolítico en comparación al catalizador A20A (Figura 4). Es decir, una protonación del enlace C-H, debido a la adición del protón a la molécula saturada, el cual generó un ion carbonio por ataque del centro Brönsted en el enlace C-H que evoluciona para dar H₂ (fue limitado detectar esto por el gas de arrastre usado en el cromatógrafo) y un ion carbenio adsorbido, resultando parafinas cortas C₁-C₃. Esta protonación planteada del enlace C-H es posible gracias a la presencia de los sitios ácidos Brönsted muy fuertes, aquellos que retienen piridina a 500 °C, mostrado en la Tabla 4) que en efecto caracteriza a la zeolita A20H y por ende tiene mayor tendencia a protonarse.

Para el caso del catalizador A20A, la mayor presencia de sitios Lewis pudo generar reacciones moleculares y con mayor grado de aporte las bimoleculares, ya que produce mayoritariamente parafinas o isoparafinas en el rango C₄'S, (Figura 3-d) y con una razón de olefinas/parafinas totales mucho menor a la unidad en todo el rango de temperatura estudiada (ver Figura 4). Es posible que los iones carbenio producidos puedan reaccionar con otro producto, abstraer un ion carbenio, que continúa con la reacción produciendo parafinas más cortas generando isómeros, parafinas y olefinas.

Se conoce, por estudios previos, que al hacer reaccionar alquenos ligeros sobre catalizadores ácidos, primero ocurre una oligomerización y luego el craqueo del producto formado y para olefinas con más de cinco átomos de carbono el craqueo ocurre directamente (Buchanan *et al.* 1996). Por lo tanto, en la Tabla 5 podemos asociar la generación de productos con carbono C₆⁺ con la formación de enlaces C-C de parafinas a través de reacciones secundarias en la polimerización de olefinas o transferencia de hidruro favorecidas a baja temperatura. La reacción de transferencia de hidrógeno tiene lugar en dos etapas: una transferencia de ión hidruro y una posterior transferencia de protón, se produce la hidrogenación de una especie y la deshidrogenación de otra, tal como sucede entre naftenos y

olefinas. Comparando ambos catalizadores, se observa para el catalizador A20A mayor presencia de reacciones secundarias debido a la generación de C_6^+ (ver Tabla 5), respecto al catalizador A20H y en mayor grado a la menor temperatura evaluada (600 °C). En cuanto a las relaciones de etileno a propileno, en ambos casos fueron mayores a las producidas en una unidad de FCC.

Tabla 5. Relación etileno a propileno, olefinas/parafinas (O/P) y rendimiento de productos con carga (C_5 'S) usando los catalizadores A20A y A20H

Catalizadores	Temperatura (°C)	$C_2^=/C_3^=$	O/P Totales	C_6^+
A20A	600	0,51	0,12	24,58
	650	0,68	0,29	11,93
	680	0,91	0,50	7,01
A20H	600	1,50	0,66	3,89
	650	2,00	0,89	3,59
	680	1,98	0,91	7,07

Reactividad con Carga C_5-C_8

En la Figura 5 se presentan los rendimientos de los productos obtenidos en el craqueo de la carga C_5-C_8 . Se observó similitud a los resultados anteriores. El catalizador A20H generó mayor rendimiento en parafinas C_1-C_3 (10 al 30 % másico) mostrado en la Figura 5-a, etileno desde 7 % a 18 % en masa (Figura 5-b) y el rendimiento a propileno produjo un rango de 10 al 14 % en masa (Figura 5-c). Los rendimientos de los productos, en general, se muestran influenciados por el incremento de la temperatura y el catalizador A20H. La razón de O/P total para el catalizador A20H resultó mayor a la unidad (ver Tabla 6), posiblemente promovido por la mayor abundancia de sitios Brönsted presentes en A20H, los cuales pueden actuar según la influencia del incremento del número de átomos de carbono.

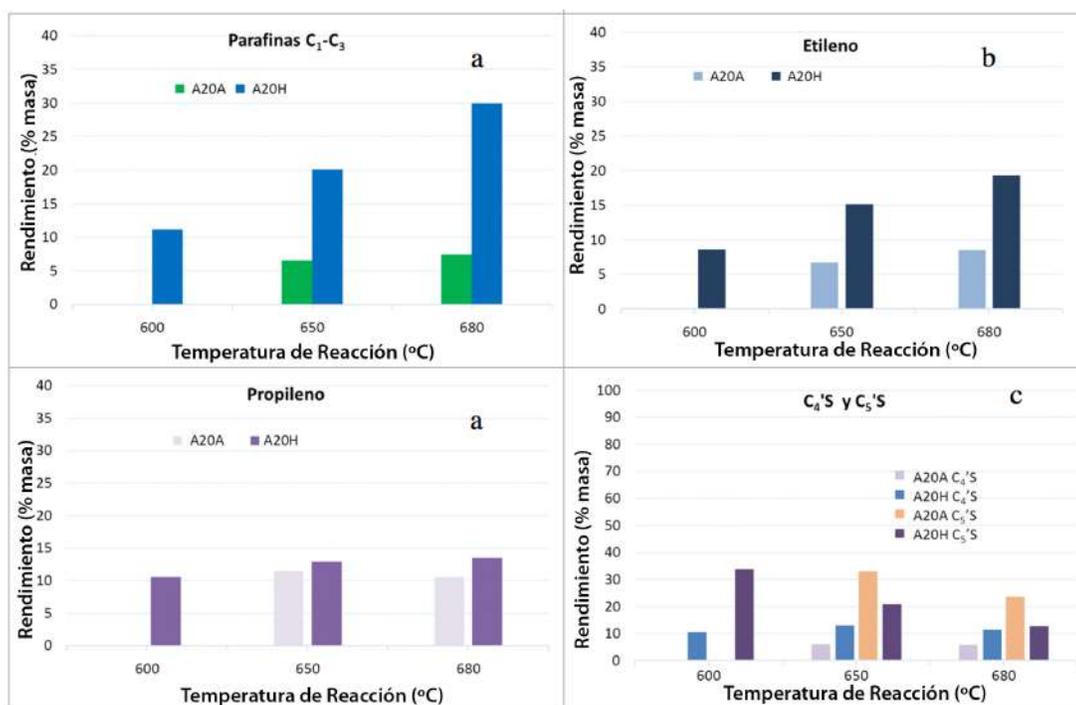


Figura 5. Distribución de productos en el craqueo de la carga C_5-C_8 empleando diferentes catalizadores

Para el catalizador A20A el craqueo bimolecular contribuyó en mayor grado, debido a que se observó mayor rendimiento en productos C_4 , C_5 y C_6 , indicando que la isomerización está presente como una reacción secundaria. Sin embargo, se sabe que para la carga con mayor número de carbonos aún no se ha demostrado con exactitud la contribución separada del mecanismo mono y bimolecular, respecto al proceso global de craqueo, a partir de datos de rendimiento o selectividad. En estudios realizados por Imbert *et al.* (2000) para zeolitas MFI y cargas de hexanos se demostró que la isomerización es una reacción primaria y luego esos isómeros se consumen en un craqueo secundario.

Tabla 6. Relación etileno a propileno, olefinas/parafinas (O/P) y rendimiento de productos con carga (C_5 - C_8) usando los catalizadores A20A y A20H

Catalizadores	Temperatura (°C)	$C_2^=/C_3^=$	O/P Totales	C_6^+
A20A	650	0,58	0,59	36,39
	680	0,81	0,75	44,09
A20H	600	0,82	1,10	25,41
	650	1,17	1,39	17,58
	680	1,43	1,26	13,01

Se observaron claras diferencias en las relaciones O/P totales según la influencia de los sitios ácidos e incremento de la temperatura. A mayor fuerza de sitio ácido Brönsted y mayor temperatura se observa un incremento de la relación para el catalizador A20H, así como la mayor conversión de las cargas usadas, con valores mayores a 30 % en masa (ver Figura 6) y en consecuencia, mayor influencia del craqueo protolítico, con relaciones mucho más cercanas a la unidad con la carga de pentano (C_5 'S) y mayor a la unidad con cargas en el rango de gasolina (C_5 - C_8). Mientras que para el catalizador con mayor acidez Lewis A20A, se observa una relación menor a la unidad con ambas cargas estudiadas a las diferentes temperaturas y por lo tanto, una menor conversión por debajo de 40 % en masa (ver Figura 6).

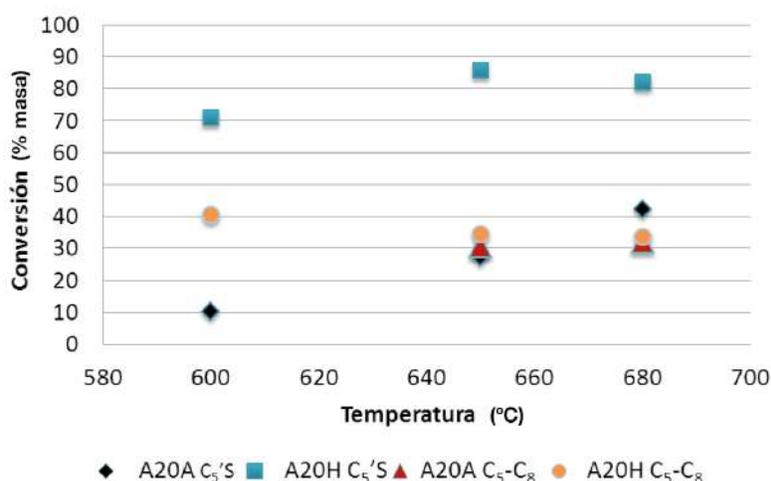


Figura 5. Distribución de productos en el craqueo de la carga C_5 - C_8 empleando diferentes catalizadores

Ambos mecanismos de reacción pudieron estar participando debido a que el ión carbonio se forma en la protonación por ataque del centro Brönsted en el enlace C-H, evolucionando para dar H_2 y parafinas cortas (C_1 - C_3) más un ion carbenio que se desorbe como olefina (C_2 - C_4). Los iones carbenio

formados pueden isomerizar, desorberse dando lugar a la formación de olefinas, craquear siguiendo la β escisión o participar en reacciones de transferencia de hidruros para formar los isómeros de hexano, lo cual fue más marcado para el catalizador A20A. Por lo tanto, en ambos casos se indica que los mecanismos protolítico y bimolecular ocurren simultáneamente con predominio del primero para el catalizador A20H.

CONCLUSIONES

Se pudo demostrar la factibilidad de craqueo de cargas parafínicas y la influencia en los rendimientos de etileno, propileno y C_4 'S a través de la modificación postsíntesis con diferentes ácidos. Las relaciones de etileno y propileno en todos los casos fueron mayores a las producidos en un proceso de FCC.

Se evidenciaron cambios en la relación O/P totales según la influencia de los sitios ácidos e incremento de la temperatura, a mayor fuerza de sitio ácido Brønsted y mayor temperatura, se observó un incremento de la razón O/P para el catalizador A20H y en consecuencia, mayor conversión de las cargas estudiadas; por lo tanto, resultó una mayor influencia del craqueo protolítico, con relaciones mucho más cercana a la unidad con la carga de pentano (C_5 'S) y mayor a la unidad con cargas del rango de gasolina (C_5 - C_8).

El catalizador con mayor acidez Lewis (A20A) presentó una razón menor a la unidad y menor conversión con ambas cargas estudiadas en las diferentes temperaturas. Para el caso del catalizador A20A, con mayor presencia de sitios Lewis pudo generar reacciones moleculares y con mayor grado de aporte de las bimoleculares, ya que produce mayoritariamente parafinas o isoparafinas.

REFERENCIAS

AKAN, A. y AL-GHRAMI. Maximizing propylene production via FCC technology. Applied Petrochemical Research, Vol. 5, p. 377–392, 2015.

BUCHANAN, J.S., SANTIESTEBAN, J.G. y HAAG, W.O. Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins. Journal of Catalysis, Vol. 158, 1, p. 279-287, 1996.

CORMA, A. y ORCHILLÉS, A.V. Current views on ten mechanism of catalytic cracking. Microporous and mesoporous materials, Vol. 35–36, p. 21-30, 2000.

CUMMING, K.A. y WOJCIECHOWSKI, B.W. Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking. Catalysis Reviews, Vol. 38, p. 101-157, 1996.

HAAG, W.O., DESSAU, R.M. y LAGO, R.M. Kinetics and mechanism of paraffin cracking with zeolite catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 60, p. 255-265, 1991.

IMBERT, F., ISERNIA, L., QUESADA, A. y LUJANO, J. Craqueo de n-hexano sobre MFI de baja relación Si/Al, efecto de tratamiento hidrotérmico. Memorias del XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, p. 389-394, Porto-Portugal, julio, 2000.

KISSIN, Y. Chemical mechanisms of catalytic cracking over solid acidic catalysts: alkanes and alkenes. Catalysis Review, Vol. 43, p. 85-146, 2001.

KOTREL, S., KNOZINGER, H. y GATES, B.C. The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of

alkanes. Microporous and mesoporous materials, Vol. 35–36, p. 11-20, 2000.

MARTÍNEZ, N.P., LUJANO, J.A., ÁLVARES, N., MACHADO, F. y LÓPEZ, C.M. U.S. Patent N° 5,254,327, 1993.

MENGUAL, J. Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas, cinético, desactivación y estabilización del catalizador. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. España, 2009.

SEGOVIA, C., RIVAS, O. y DJAOUADI, D. Efecto de la sílice coloidal como agente peptizante sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de un catalizador zeolítico empleado para craqueo selectivo de olefinas. XX Congreso Venezolano de Catálisis, Caracas, noviembre, 2015.

SEGOVIA, C., RIVAS, O., GARCÍA, G. y CORREIA, R. Efecto de alúmina y de caolín sobre las propiedades de la zeolita tipo MFI empleado en el craqueo catalítico de corrientes olefínicas C₅-C₆. Revista Catálisis, Vol. 4, P. 1-8, 2015.

VILLARROEL, A., SEGOVIA, C., RINCON, F., PARRA, G., RIVAS, O., DJAOUADI, D. y REYES, L. Tecnología venezolana de craqueo catalítico de naftas para la generación de productos básicos petroquímicos. Visión Tecnológica, Vol. 23, p. 41- 50, 2020.

MODIFICACIÓN DE ASFALTOS CON ADITIVOS NO CONVENCIONALES PARA SU APLICACIÓN EN PAVIMENTOS
MODIFICATION OF ASPHALTS BY USING NON-CONVENTIONAL ADDITIVES FOR APPLICATION ON ROADWAYS
PAVEMENTSIngrid Rojas^a, Lourdes Arias^a, Pablo Joskowicz^b, Carlos Villegas^b y Rubén Pérez^a^aPDVSA Intevep, ^bIndependiente

*Rojasit@pdvsa.com

RESUMEN

Los factores externos a los que el asfalto es expuesto durante su vida útil y los procesos de calentamiento a los que se somete durante la construcción de pavimentos causan la pérdida progresiva de sus propiedades, lo que se traduce en fallas y reducción de la durabilidad de las carreteras. En la actualidad, la composición asfáltica disponible para la pavimentación no resulta suficiente para resolver las principales fallas del pavimento tales como la deformación permanente y fisuras por fatiga. Por esta razón, se recomienda modificar el ligante asfáltico. Esta alternativa permite mejorar algunas de sus propiedades, aumentar la cohesión y la adhesividad, así como el aumento del tiempo de vida útil del pavimento y la disminución de costos por operaciones de mantenimiento. El uso de aditivos para proveer un asfalto de desempeño mejorado es una de las vías utilizadas. En términos prácticos, esta alternativa se basa en la modificación del asfalto por medio de reacciones químicas y variaciones en su composición. La incorporación de polímeros es la ruta más empleada para la modificación, aunque resulta costosa. Desde el año 2007, el Laboratorio de Asfaltos de PDVSA Intevep realiza esfuerzos para mejorar y aumentar el ciclo de vida útil de los pavimentos. Una de las opciones evaluadas ha sido la modificación del ligante asfáltico utilizando aditivos no convencionales provenientes del reciclaje de desechos plásticos y de neumáticos fuera de uso.

Palabras claves: Asfalto, Modificación, Aditivos.

ABSTRACT

External factors on asphalt during its service life and heating applied during pavements construction cause a progressive loss of properties resulting in failures and reduction in the roadways durability. Currently, the asphalt composition for roads paving is insufficient to prevent the most important pavement failures such as permanent deformation and fatigue cracking. For this reason, is widely recommended to modify the asphalt binder. This alternative improves some asphalt properties, increases cohesion and adhesiveness, as well extends pavement service life and reduces maintenance costs. The use of additives in order to provide asphalt with improved performance is one of the ways. In practical terms, this alternative is based on asphalt modification through chemical reactions and variations in the composition. Polymers incorporation is the most widely used procedure for modification, even when it is costly. Since 2007, Asphalt Laboratory of PDVSA Intevep makes efforts to improve and increase service life cycle of roadways pavements. One of evaluated options has been the modification of the asphalt binder by using unconventional additives from recycled plastic wastes and end-of-life tires.

Keywords: Asphalt, Modification, Additives.

INTRODUCCIÓN

Los asfaltos convencionales poseen propiedades mecánicas y de adhesión para una amplia gama de aplicaciones y bajo distintas condiciones climáticas y de tránsito. Sin embargo, el volumen del tránsito, la magnitud de las cargas y la necesidad de optimizar las inversiones provoca que en algunos casos, las propiedades de los asfaltos convencionales resulten insuficientes. Por ejemplo, con los asfaltos convencionales, aún con los grados más duros, no es posible eliminar el problema de las deformaciones producidas por el tránsito (ahuellamiento), especialmente, frente a condiciones de alta temperatura. La simple adopción de asfaltos más duros posee el riesgo de fisuras por efectos térmicos en temperaturas muy bajas. Ante las situaciones mencionadas, además de apelar a nuevas tecnologías constructivas y del resto de los materiales (áridos), una solución evidente es mejorar algunas características de los asfaltos para lograr mejor desempeño de los pavimentos, lo que da origen a nuevos asfaltos denominados “Asfaltos Modificados”.

Una de las opciones más utilizadas para mejorar el comportamiento viscoelástico del asfalto es el uso de aditivos capaces de aumentar la elasticidad a bajas temperaturas y la rigidez a altas temperaturas. La técnica más común consiste en la adición de polímeros a los asfaltos convencionales, los cuales aumentan la resistencia a las deformaciones generadas por el tránsito vehicular y factores climatológicos, entre otros. La modificación de asfaltos con polímeros tiene como objetivo principal obtener cementos asfálticos capaces de reducir las deformaciones permanentes (ahuellamiento), aumentar la rigidez, disminuir el fisuramiento por efecto térmico, aumentando su elasticidad y características adhesivas.

Con el objetivo de mejorar las propiedades de los asfaltos convencionales de nuestro país, se han venido desarrollando formulaciones con ligantes asfálticos venezolanos incorporándoles polímeros del tipo SBS (*Styrene-Butadiene-Styrene*) y plastómeros EVA (*Ethyl-Vinyl-Acetate*), obteniendo hasta la fecha formulaciones probadas en escala de laboratorio con aplicación en pavimentación para capas de rodamiento de tráfico medio a alto. Por otra parte, en la búsqueda de sustituir importaciones, también se han realizado mezclas de asfalto venezolano con aditivos no convencionales provenientes de desechos no biodegradables, como el poliestireno expandido y de alto impacto, el polietileno de alta y baja densidad y el polvo de neumático fuera de uso, obteniéndose formulaciones dentro de especificaciones para su uso en pavimentos flexibles.

Modificación de asfalto con aditivos no convencionales

Desde el año 2007 se han desarrollado formulaciones en escala de laboratorio de asfalto modificado empleando desechos no biodegradables como el poliestireno expandido (EPS), el poliestireno de alto impacto (HIPS), el polietileno de alta densidad (HDPE) grado extrusión-soplado e inyección y polietileno de baja densidad (LDPE), logrando la incorporación hasta 4 % peso/peso (p/p) de estos materiales. Además, se ha logrado incorporar un contenido de polvo de neumático fuera de uso (PNFU) mayor al 10 % p/p (Figura 1) dentro de la matriz asfáltica para su aplicación en pavimentación. Esto con la finalidad de contribuir con la reducción de desechos plásticos en el ambiente y mejorar el desempeño de los ligantes asfálticos.

Para modificar el asfalto se utilizó una manta de calentamiento con agitación desde 500 hasta 3500 rpm, utilizando dos agitadores simultáneamente, con tiempos de mezclado entre 75 y 120 minutos. Para determinar la temperatura de mezclado de cada uno de los aditivos se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), obteniendo temperaturas entre 160 y 190 °C. Luego del mezclado, se midieron propiedades como viscosidad rotacional a 135 °C, grados de desempeño PG (Performance Grade) y temperaturas de mezclado y compactación.

Al incorporar 3 % p/p de EPS, 3 % p/p de EPS + 1 % p/p de HIPS y 4 % p/p de HDPE (grado extrusión-soplado) en asfalto venezolano tipo CA10, se obtuvieron ligantes asfálticos con viscosidades a 135 °C entre 445 y 1413 cP y con grados de desempeño PG 64 y PG 82, siendo todos inestables al almacenamiento en alta temperatura y de apariencia heterogénea. Por otro lado, al agregar 3 % p/p de LDPE, 3 % p/p de HDPE (inyección) y 5 % p/p de PNFU + 1 % p/p de EPS en asfalto venezolano tipo CA10, se alcanzaron grados PG 70 y PG 82 con viscosidades a 135 °C desde 925 hasta 1558 cP, siendo todas inestables al almacenamiento en alta temperatura, pero con apariencia homogénea. Las tres últimas mezclas presentaron mejor desempeño para baja carga vehicular según la clasificación de la norma ASTM D7405 con apariencia homogénea después del mezclado y temperaturas de mezclado y compactación aproximadas de 170 °C y 150 °C, respectivamente.



Figura 1. Desechos plásticos y polvo de neumático fuera de uso empleados como aditivos para la modificación de asfaltos convencionales

Al agregar entre 10 % y 30 % p/p de PNFU dentro de la matriz asfáltica se observó un incremento en la temperatura máxima PG que resiste el ligante, pasando de 64 a 82 °C, manteniendo la temperatura mínima en 22 °C. Por otro lado, se obtuvo un incremento en la capacidad de recuperación elástica ante una deformación, resultando en un 42 % de recuperación en el ensayo de resiliencia. El aumento en la viscosidad del asfalto modificado incrementó las temperaturas de mezclado y compactación siendo ligeramente superiores a las utilizadas con asfaltos convencionales.

Diseño de mezclas en caliente de asfalto modificado con desechos plásticos y con polvo de neumático fuera de uso

Se seleccionaron las formulaciones con HDPE grado extrusión-soplado proveniente de envases lubricantes usados, con EPS y con PNFU y se realizaron diseños de mezclas asfálticas en caliente de asfalto modificado. Los diseños de mezcla se ajustaron a las especificaciones granulométricas para mezclas densas, las cuales son las más utilizadas en Venezuela para pavimentación. Para determinar las propiedades de las mezclas asfálticas se realizaron los siguientes cálculos:

Gravedad específica bulk (G_{mb}): para obtener la densidad de la mezcla se utiliza la norma ASTM D2726. Con este método se determina la gravedad específica *bulk* de la mezcla compactada de la siguiente manera:

$$G_{mb} = A / (B - C) \tag{ec. 1}$$

Donde:

G_{mb} = gravedad específica *bulk* de la mezcla compactada

A = peso de la muestra seca en aire

B = peso de la muestra saturada con superficie seca en aire

C = peso de la muestra sumergida en agua.

Vacíos en el agregado mineral (VAM): los espacios que están llenos de asfalto se conocen como vacíos en el agregado mineral y representan el espacio libre que existe para acomodar el volumen efectivo de asfalto y el volumen de vacíos necesarios en la mezcla y se calculan mediante la siguiente fórmula:

$$VAM = 100 - (G_{mb} P_s) / G_{sbtot} \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

P_s = peso o porcentaje (%) del agregado en la mezcla total

G_{mb} = gravedad específica *bulk* de la mezcla compactada

G_{sbtot} = gravedad específica *bulk* total de agregados combinados.

Vacíos totales (VT): es necesaria la presencia de un cierto porcentaje de vacíos que permita la compactación producida por el tráfico y proporcione los espacios donde pueda fluir el asfalto durante esta compactación. El cálculo de vacíos totales se realiza empleando la siguiente expresión:

$$VT = 100 (G_{mm} - G_{mb}) / G_{mm} \quad (\text{ec. 3})$$

$$G_{mm} = A / (A + D - E) \quad (\text{ec. 4})$$

Donde:

G_{mb} = gravedad específica *bulk* de la mezcla compactada

G_{mm} = gravedad específica máxima de la mezcla sin compactar obtenida por el método ASTM D2041

A = peso de la muestra seca en aire

D = peso del envase, la tapa y el agua a 25 °C

E = peso del envase, la tapa, el agua y la muestra a 25 °C.

Vacíos llenos de asfalto (VLL): se calculan mediante la siguiente expresión:

$$VLL = 100 ((VAM - VT) / VAM) \quad (\text{ec. 5})$$

Donde:

VLL = vacíos llenos de asfalto

VAM = vacíos de agregado mineral

VT = vacíos totales.

En la Figura 2, se observan los pasos de compactación (a), enfriamiento y extracción (b) y ensayo de propiedades Marshall (c) para las mezclas asfálticas diseñadas. Se realizaron diseños de mezcla COVENIN tipo IV según norma venezolana COVENIN 2000:1987 y de tipo M19 de acuerdo con la norma venezolana FONDONORMA NTF 2000-1, 2009. Los resultados obtenidos en los ensayos se muestran en la Tabla 1.



Figura 2. Elaboración y ensayo de briquetas de mezclas asfálticas en caliente utilizando asfalto modificado con aditivos no convencionales. a) Compactación b) Enfriamiento y extracción de briquetas c) Ensayo Marshall

Tabla 1. Resultados del diseño de mezclas en caliente utilizando asfalto modificado con aditivos no convencionales

Propiedad	Cemento asfáltico CA 30	Asfalto modificado con HDPE	Asfalto modificado con EPS y PNFU	Asfalto modificado con PNFU	Especificación COVENIN 2000:1987	Especificación FONDONORMA NTF 2000-1
Gravedad específica bulk (G_{mb}) (Kg/m^3)	2,354	2,606	2,606	2,292	Sin especificación	Sin especificación
Estabilidad (Lbs)	3700	6265	4566	3040	Mínimo 1200	Mínimo 2000
Flujo (pulg/100)	11,2	15,0	13,0	13,0	Entre 8 y 16	Entre 8 y 14
Vacios en el agregado mineral (VAM) (%)	13,44	15,05	15,63	17,8	Sin especificación	Mínimo 13 %
Vacios de llenados con asfalto (VLL) (%)	72,00	78,0	71,84	78,00	75-85	Sin especificación

Las mezclas ensayadas cumplieron con las especificaciones técnicas de las normas COVENIN 2000:1987 y FONDONORMA NTF 2000-1, 2009 en lo que respecta a la densidad, porcentajes de vacíos, estabilidad y flujo Marshall, mostrando valores superiores a los del asfalto convencional, lo que representa un mejor desempeño en campo y un incremento en la vida útil del pavimento.

Para la mezcla asfáltica convencional se utilizó un porcentaje de ligante asfáltico de 5,5 % p/p. Para las mezclas de asfalto modificado se emplearon porcentajes en peso de ligante superiores al 6 % p/p; es decir, que se requiere de mayor cantidad de ligante modificado para cubrir los agregados pétreos y cumplir con las propiedades volumétricas y mecánicas establecidas. Por otro lado, el aumento de la viscosidad en el asfalto modificado genera también un incremento en las temperaturas de mezclado y compactación. Sin embargo, se mantienen dentro de los rangos de ejecución en campo.

Los resultados demostraron la factibilidad de uso de aditivos no convencionales para el diseño de mezclas asfálticas utilizando asfalto venezolano modificado, siendo el PNFU una de las opciones más atractivas para la elaboración de mezclas asfálticas para pavimentación en Venezuela.

En el Laboratorio de Asfaltos de PDVSA Intevep se continúan los desarrollos de productos asfálticos incorporando entre 20 y 50 % p/p de PNFU para la aplicación en juntas flexibles para puentes, contribuyendo a la sustitución de importaciones, disminuyendo el impacto ambiental mediante el uso de materiales de desecho.

REFERENCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. Method ASTM D7405, 2010.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for bulk specific gravity and density of non-absorptive compacted bituminous mixtures. Method ASTM D2726, 2011.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for theoretical maximum specific gravity and density of bituminous paving mixtures. Method ASTM D2041, 2010.

COVENIN 2000:1987. Sector Construcción. Especificaciones. Codificación y Mediciones. Parte 1: Carreteras. Caracas - Venezuela, 1987.

FONDONORMA NTF 2000-1:2009. Carreteras, autopistas y vías urbanas. Especificaciones y mediciones. Caracas – Venezuela, 2009.

NAVARRO, F., PARTAL, P., MARTINEZ-BOZA, M. y GALLEGOS, C. Rheological characteristics of ground tire rubber-modified bitumens. Chem. Eng. J., Vol. 89 (1-3), p. 53-61, 2002.

NAVARRO, F., PARTAL, P., MARTINEZ-BOZA, M. y GALLEGOS, C. Influence of crumb rubber concentration on the Rheological behaviour of a crumb rubber modified bitumen. Energy & Fuels, Vol. 19 (5), p. 1984-1990, 2005.

REVISIÓN SOBRE LAS MEJORAS EN LUBRICIDAD DEL DIÉSEL ULTRA BAJO AZUFRE POR MEZCLAS CON BIODIÉSEL
REVIEW ON IMPROVEMENTS ON ULTRA LOW SULFUR DIESEL LUBRICITY BY BLENDING WITH BIODIESELKarolly Dariella Saavedra Rondón^a y Luis Oberto Jiménez Armas^b^aPDVSA Intevep, ^bIndependiente

*Saavedrak@pdvsa.com

RESUMEN

La lubricidad es un término cualitativo que describe la habilidad de un fluido para afectar la fricción y el desgaste de las superficies en condiciones de movimiento y de carga. Los equipos de inyección de combustible diésel necesitan propiedades lubricantes del combustible. Así, si el combustible carece de la capacidad lubricante, hay una probabilidad de que resulte en una vida corta de los componentes del motor, tales como bomba de inyección e inyectores. Los combustibles hidrotratados tienden a tener pobre lubricidad debido a la ausencia de compuestos polares (oxigenados, especies azufradas y nitrogenadas y compuestos aromáticos). Los aditivos de lubricidad son necesarios en los combustibles para minimizar el desgaste entre las superficies de frotamiento. El biodiesel mezclado con diésel, se presenta como una alternativa para mejorar la lubricidad del diésel sin necesidad de hacer modificaciones al motor y contribuyendo al uso de biocombustibles.

Palabras claves: Diésel, Diésel ultra bajo azufre, USLD, Lubricidad, Biodiesel.

ABSTRACT

Lubricity is a qualitative term describing the ability of a fluid to affect friction between and wear to surfaces in relative motion under a load. Diesel fuel injection equipment needs lubricating properties in the fuel. Thus, if the diesel fuel lacks lubricating ability, there is a probability that could result in a shortened life of engine components, such as fuel injection pumps and injectors. FT fuels tend to have poor lubricity due to absence of polar compounds (oxygenates, sulfur and nitrogen species and aromatics). Lubricity additives are thus needed in diesel fuels to minimize wear between rubbing surfaces. Biodiesel is presented as an alternative to improve lubricity without need of changes in engines and contributing to the use of biofuels.

Keywords: Diesel, Ultra sulphur low diesel, USLD, Lubricity, Biodiesel.

INTRODUCCIÓN

La producción de energía es uno de los problemas más urgentes de la era moderna. La actividad económica y el uso de energía están íntimamente relacionados y la producción de bienes y servicios útiles requiere energía. Los combustibles fósiles son las fuentes de energía más utilizadas en el mundo, la participación de la energía mundial de los combustibles fósiles supera el 82 %, la mitad de los cuales proviene del petróleo. El petróleo crudo, una mezcla compleja de hidrocarburos, es la mayor fuente de energía. Las principales porciones del petróleo crudo se utilizan como combustibles de transporte aéreo y terrestre. Se encuentra naturalmente en el subsuelo y se formó hace millones de años. El contenido de azufre y la gravedad del Instituto Americano del Petróleo (API), son dos propiedades que tienen una gran influencia en el valor del crudo. El contenido de azufre se expresa como porcentaje de azufre en masa y varía de menos de 0,1 % a más de 5 % m/m según el tipo y la fuente del crudo (Srivastava 2012).

Los compuestos de azufre no son deseables en el proceso de refinación, ya que tienden a desactivar algunos catalizadores utilizados en el procesamiento del petróleo y causan problemas de corrosión en tuberías, equipos de bombeo y refinación. Los compuestos de azufre de origen natural, remanentes en los combustibles, dan lugar a la emisión de gases de óxido de azufre. Estos gases reaccionan con el agua de la atmósfera para formar sulfatos y lluvia ácida que ocasiona deterioro a edificios, destruye los acabados de pintura de automóviles, acidifica suelos y en última instancia, conduce a la pérdida de bosques y otros ecosistemas. Las emisiones de azufre también causan enfermedades respiratorias, agravan problemas cardíacos y contribuyen a la formación de partículas atmosféricas. La presencia de compuestos de azufre en los combustibles líquidos afecta de forma detrimental a los automóviles. Los niveles de azufre en los combustibles para automóviles tienen un efecto significativo en la eficacia de los convertidores catalíticos (Srivastava 2012).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) estableció la reducción obligatoria del contenido de azufre del combustible diésel y la gasolina. Para el 2006, la USEPA exigió un contenido máximo de azufre de 15 ppm en el combustible diésel. De acuerdo con las normas Euro V, el contenido de azufre del combustible tendrá que reducirse a tan solo 10 ppm en el futuro (Stanislaus *et al.* 2010, Srivastava 2012).

La hidrodesulfuración (HDS) se utiliza tradicionalmente en refinerías para reducir el contenido de azufre en los combustibles. El proceso HDS implica un tratamiento catalítico a elevada temperatura y presión parcial de hidrógeno, para convertir los diversos compuestos de azufre en ácido sulfídrico (H_2S). En el caso del combustible diésel, un proceso de desulfuración profunda en dos etapas es suficiente para alcanzar el objetivo de 10 ppm de azufre. La primera etapa puede reducir el nivel de azufre por debajo de 50 ppm con una segunda etapa que podría producir un diésel con 10 ppm de azufre o menos. Sin embargo, el proceso es tan severo que elimina otros compuestos orgánicos como heteroátomos u otras sustancias polares que contribuyen a la lubricidad en el diésel.

Este artículo presenta al biodiésel como alternativa para mejorar la lubricidad del diésel, principalmente el diésel ultrabajo azufre (USLD), aportando doble beneficio a la industria petrolera nacional por la incorporación de biocombustibles y a su vez presentando mejoras en la calidad de los destilados medios.

LUBRICIDAD

La fricción y el desgaste son el requisito principal cuando una sustancia se mueve sobre otra. En el sistema de combustible del motor, las piezas experimentan fricción con el flujo de combustible. El trabajo útil se obtiene de los motores solo cuando la energía producida puede superar la fricción de estas partes móviles. Más del 30 % de la energía mecánica se pierde debido a la fricción en el motor y otras partes móviles, (STLE 2008, Holmberg 2012a, Holmberg 2012b).

La lubricación es necesaria en los componentes del motor para disminuir la fricción entre los mismos. Si el combustible no contiene suficientes compuestos lubricantes se considera como un “combustible seco” por su incapacidad de lubricar el sistema de inyección y suministro de combustible, camisas de cilindros y otros (Agarwal *et al.* 2013). Tung y McMillan (2004) mencionan que para funcionar en intervalos aceptables, los diferentes componentes experimentan varios regímenes de lubricación; por ejemplo, hidrodinámico (HDL), elastohidrodinámico (EDHL), límite (BL) y mixto (ML). El combustible protege las piezas metálicas del desgaste formando películas HDL (función de viscosidad del combustible) o películas BL (función de los constituyentes aromáticos) entre las superficies sólidas (Wang y Cusano 1995). Los lubricantes automotrices solo pueden quemarse en elevadas temperaturas en presencia de oxígeno y convertirse en componentes de naturaleza ácida, incrementando la velocidad de corrosión y el desgaste de los componentes acoplados, por ello se

requieren aditivos anticorrosivos de tipo alcalino para disminuir este desgaste, creando en conjunto una película en la superficie. El lubricante debe soportar cargas variables junto con condiciones de elevada temperatura para reducir la fricción o la tracción. Debido a la presencia de una bomba de alta presión en el sistema de flujo de combustible, el motor diésel sufre pérdidas mecánicas por fricción (es decir, pistón-cigüeñal, anillo de pistón-cilindro de combustión-camisa de la bomba de combustible, varios conjuntos auxiliares, entre otros.) más altas que los motores de gasolina. Adicionalmente, alrededor de 1,5 al 2,5 % del consumo de combustible puede reducirse, si las pérdidas mecánicas por fricción disminuyen un 10 % (Cesur *et al.* 2014). Dado que la cantidad de energía de fricción es comparable con las emisiones de escape, la reducción de la pérdida de energía por fricción puede incrementar la eficiencia.

En resumen, el término lubricidad se define a menudo como la capacidad de un lubricante para minimizar la fricción y el desgaste de las superficies en movimiento relativo bajo carga. En general, los ensayos utilizados para evaluar la lubricidad del combustible diésel crean condiciones de lubricación límite. Los resultados de los ensayos que cuantifican la lubricidad de un combustible son una medida de la capacidad del combustible para minimizar la fricción y el deterioro en las superficies en movimiento relativo bajo condiciones de lubricación límite (Hazrat *et al.* 2015).

El equipo de inyección del motor diésel depende de las propiedades lubricantes del combustible diésel. El tiempo de vida útil de los componentes del motor, como las bombas de inyección y los inyectores, se ha atribuido a la falta de lubricación en el combustible.

Acción lubricante del diésel

El combustible diésel funciona como lubricante en ciertos equipos de inyección de combustible, como bombas e inyectores de combustible rotativos o de distribución. En casos limitados, el combustible con propiedades lubricantes insuficientes puede conducir a una reducción en la vida útil de estos equipos. Dos características del combustible que afectan el desgaste del equipo son la baja viscosidad y la baja concentración de componentes remanentes que tienen afinidad por las superficies metálicas. Si la viscosidad del combustible cumple con los requisitos de un motor en particular, se mantiene una película de combustible entre las superficies móviles de los componentes del sistema de combustible. Esto evita el contacto excesivo metal - metal y por tanto fallas prematuras debido al desgaste. De manera similar, ciertas moléculas tensoactivas en el combustible se adhieren o se combinan con superficies metálicas para producir una película protectora que también puede proteger las superficies contra el desgaste excesivo.

La lubricidad del combustible es de gran importancia en situaciones en las que sus viscosidades más bajas que las especificadas para un motor en particular o con combustibles que se han procesado y eliminado las trazas de las especies activas de superficie que actúan como agentes lubricantes (Barbour *et al.* 2000).

De acuerdo con Agarwal *et al.* (2013) la lubricidad del diésel depende de una amplia variedad de factores que incluyen tanto la fuente del crudo, como los procesos de refinación y aditivos que incrementan la lubricidad. Hace 30 años no existían problemas con la lubricidad asociados al combustible diésel, porque contiene naturalmente una gran proporción de compuestos polares que actúan como agentes lubricantes; sin embargo, en los últimos años, las refinerías se han visto forzadas a producir un diésel altamente refinado con la finalidad de prevenir las emisiones de gases contaminantes al ambiente.

Es por ello que en la actualidad los combustibles diésel ultra bajo azufre (USLD), tienen problemas de lubricidad como resultado de un procesamiento severo para reducir los niveles de compuestos aromáticos o azufre, eliminando también otros heteroátomos y sustancias polares que contribuyen a la lubricidad.

Metodologías para determinación de lubricidad

Existen dos pruebas principales para simular los problemas de lubricidad, las cuales son:

- Ensayo normalizado ASTM D6079, dispositivo de oscilación de alta frecuencia (HFRR, por sus siglas en inglés).
- Ensayo normalizado ASTM D6078, evaluador de lubricidad de bola en cilindro de marcas por carga (SLBOCLE, por sus siglas en inglés).

Hasta la fecha, la prueba HFRR es la de mayor uso a nivel mundial:

- La ASTM exige el uso de HFRR para medir la lubricidad del combustible diésel con un límite máximo de 520 μm .
- La ISO ha adoptado el HFRR como método de referencia para lubricidad y especifica máximo 460 μm (ISO 12156-1).
- La Sociedad de Ingenieros de Automoción (SAE) recomienda un HFRR de 460 μm .
- Los fabricantes de equipos de inyección de combustible declararon que es esencial que la lubricidad del combustible medida por la prueba HFRR especificada en ISO 12156-1, cumpla con el requisito de una marca de desgaste de diámetro no mayor a 460 micras. Un combustible con una lubricidad superior a 460 μm puede afectar negativamente a la vida útil de algún componente del sistema de inyección de combustible.
- La Asociación Mundial de Combustibles (The Worldwide Fuel Charter) recomienda el uso del HFRR, con un límite máximo de 400 μm .

En el ensayo HFRR se coloca una muestra de combustible de 2 mL en el depósito de prueba (Figuras 1 y 2), luego el brazo vibrador que sostiene una bola de acero no giratoria se carga con una masa de 200 g y se baja hasta que hace contacto con un disco de prueba completamente sumergido en el combustible. Cuando la temperatura del combustible se ha estabilizado, la bola roza contra el disco con una carrera de 1 mm a una frecuencia de 50 Hz durante 75 min. La temperatura del combustible se mantiene a 60°C y la humedad relativa ambiental se mantiene entre el 30 y 85 %. El portamuestra superior se retira del brazo vibrador y se limpia. Al final del ensayo, se utiliza la cámara digital del microscopio para detectar y cuantificar la huella de desgaste (Figura 3) en el disco y para ello, se miden las dimensiones de los ejes mayor y menor de la huella de desgaste.

Mejoras en lubricidad del combustible diésel por mezclas con biodiésel

La lubricidad del combustible diésel puede mejorarse incorporando algunas sustancias químicas denominadas aditivos. Agarwal *et al.* (2013) describieron que los aditivos de lubricidad comprenden una gama de compuestos químicos tensoactivos que tienen afinidad por las superficies metálicas y forman películas que evitan el contacto metal-metal, y en consecuencia, un desgaste bajo cargas de livianas a moderadas. Cuando los diferentes aditivos están presentes en un combustible, sus compuestos tensoactivos pueden reaccionar de manera competitiva con las superficies de fricción del metal, mientras que los compuestos tensoactivos de otros aditivos se pueden adsorber en las

superficies de fricción, formando capas con la capacidad de evitar que el metal reaccione con el aditivo antidesgaste. Observaron que el 1-amino glicerol mezclado con combustible diésel como aditivo genera menor desgaste que los compuestos de glicerol. Además, cuando los compuestos orgánicos se utilizan como aditivos antidesgaste, las partes polares se disuelven en los combustibles para equilibrar los efectos polares / no polares. Como resultado, el compuesto mezclado se adhiere a las superficies metálicas de fricción en forma de lubricación límite para reducir el desgaste. Además, el biodiesel puede considerarse potenciador de la propiedad de lubricidad, el uso de mezclas de biodiesel y diésel disminuye el uso de otros aditivos antidesgaste en el combustible.

Biodiésel

De acuerdo con la Sociedad Americana de Prueba de Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), el biodiésel se define como un éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos provenientes de fuentes biológicas renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales (Marchetti *et al.* 2007). El biodiesel también recibe el nombre de FAME o FAEE, por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl/Ethyl Ester (Figura 4) y puede ser usado en sustitución del combustible tradicional diésel en cualquier motor de compresión-ignición (motor diésel) con una mínima o ninguna modificación (Salvi y Panwar 2012).

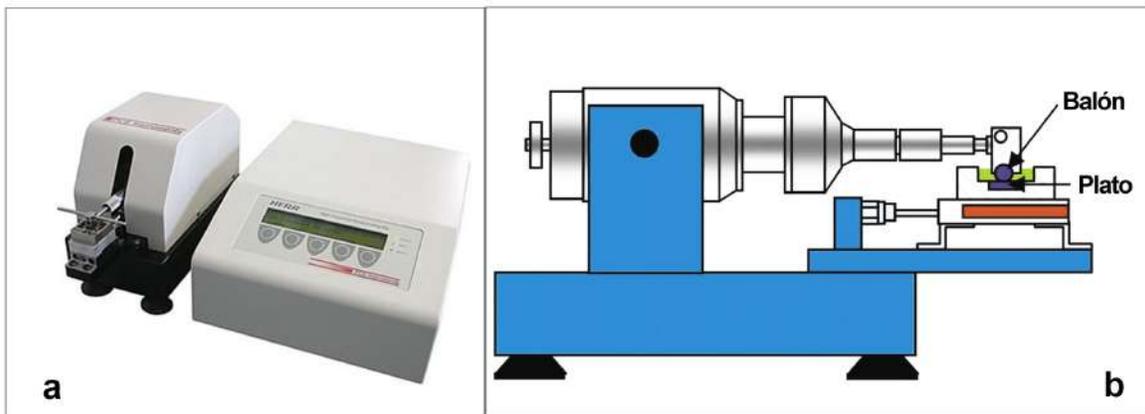


Figura 1. (a) Dispositivo de oscilación de alta frecuencia (HFRR), (b) Dibujo esquemático del dispositivo HFRR

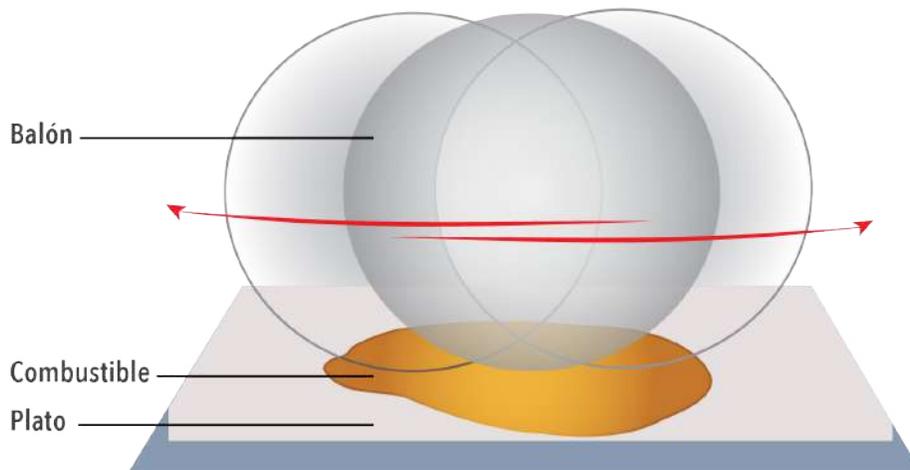


Figura 2. Dibujo esquemático del balón de acero sobre el plato y en el medio el combustible a ensayar

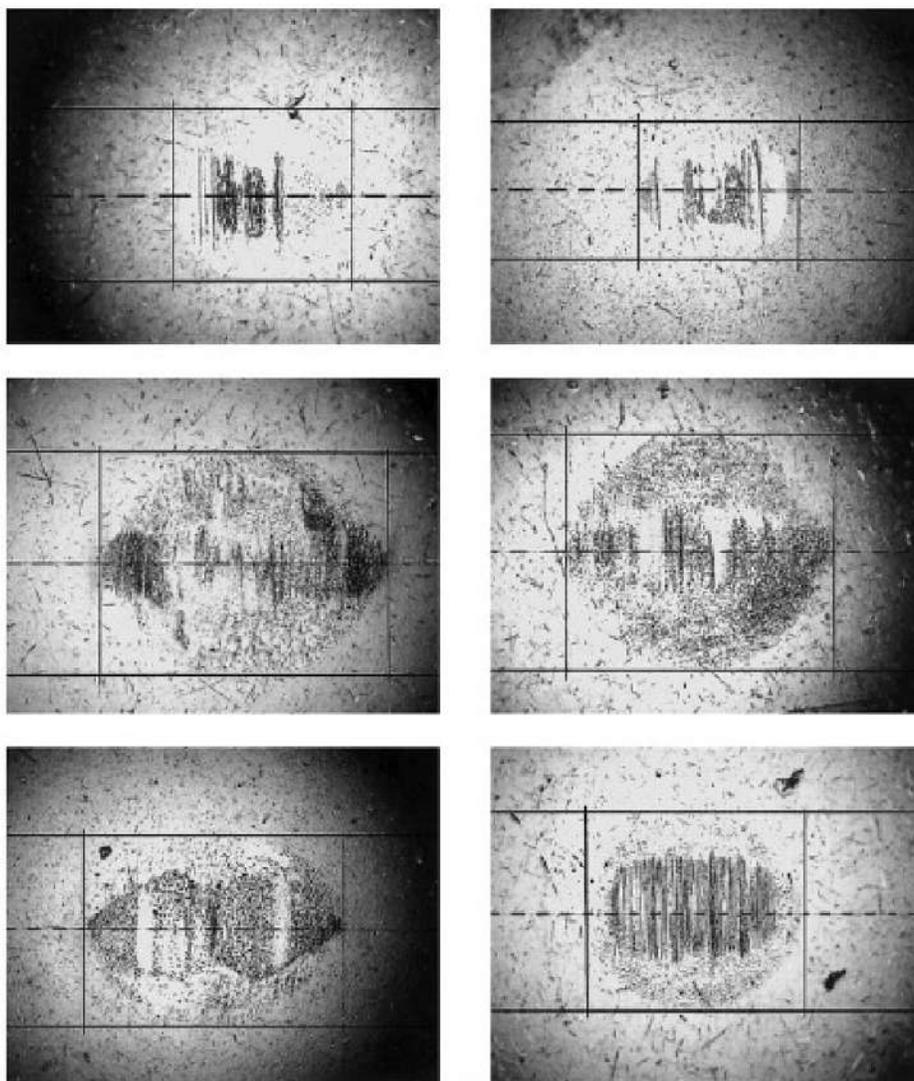


Figura 3. Ejemplos de marcas de desgaste (ASTM D 6079)

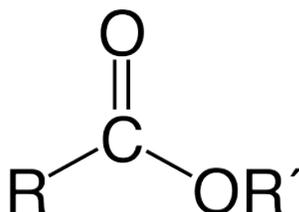


Figura 4. Estructura química de un alquil éster donde R = CH₃ ó C₂H₅ y R' es una cadena de ácidos grasos

La reacción de alcoholisis se conoce como reacción de transesterificación de glicéridos y reacción de esterificación de ácidos grasos libres. En una reacción de transesterificación estequiométrica (Figura 5) una molécula de triglicérido reacciona con tres moléculas de alcohol para producir tres moles de éster alquílico de ácido graso y una o más moléculas de glicerina. Este proceso consiste en tres reacciones reversibles secuenciales en las que una molécula de triglicérido se transforma en una de diglicérido y a partir de allí se forma una de monoglicérido. En cada etapa se produce una

molécula de éster alquílico de ácido graso (biodiésel) (Twidell y Weir 2006, Marchetti *et al.* 2007).

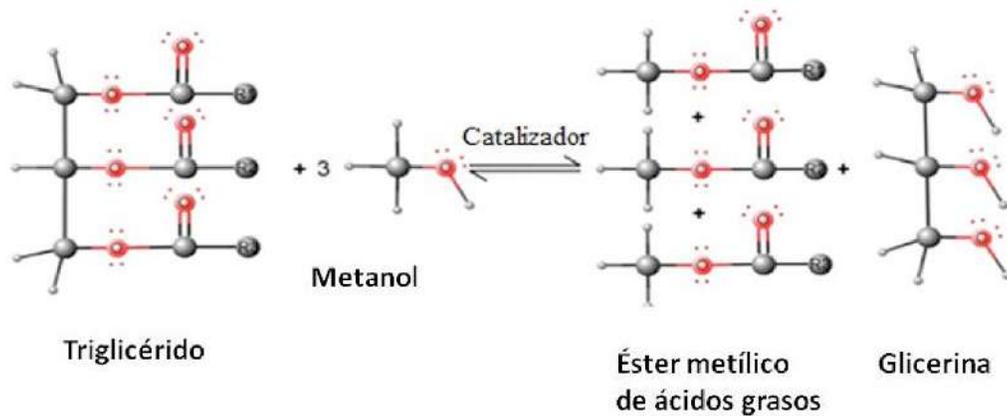


Figura 5. Reacción general de transesterificación de aceites vegetales

El biodiésel y los compuestos químicos polares son la clase principal de aditivos que se utilizan para compensar la pérdida de lubricidad en los combustibles diésel altamente refinados. Se prefiere el biodiésel sobre otros aditivos para mejorar la lubricidad porque posee propiedades similares y compatibles con el combustible diésel convencional y se puede utilizar como sustituto del combustible diésel y en mezclas. La propiedad antidesgaste del biodiésel no se debe sólo a la presencia de los ésteres de ácidos grasos, sino también a otros componentes menores, como la glicerina libre, antioxidantes, fosfolípidos, entre otros. En general, las impurezas menores contribuyen a la lubricación. Algunos estudios revelan que la presencia de insaturación en el biodiésel aumenta la lubricidad, mientras que otros consideran que los compuestos saturados favorecen la interacción con las superficies (Agarwal *et al.* 2013).

Knothe y Steidley (2005) estudiaron la lubricidad de numerosos ésteres y las compararon con hidrocarburos que se encuentran en el diésel de origen fósil. Adicionalmente, estudiaron los efectos de la mezcla de compuestos presentes en el biodiesel sobre la lubricidad del diésel, encontrando que el dibenzotiofeno, que está contenido en el diésel no desulfurizado, no mejora su lubricidad. Los compuestos grasos poseen una mejor lubricidad que los hidrocarburos debido a sus átomos de oxígeno que imparten polaridad. Los ácidos grasos libres puros, los monoacilgliceroles y el glicerol poseen una mejor lubricidad que los ésteres puros debido a sus grupos OH libres. La lubricidad mejora con la longitud de la cadena y la presencia de dobles enlaces. Se obtuvo un orden de oxigenados que mejoran la lubricidad (COOH > CHO > OH > COOCH₃ > C-O > C-O-C) a partir del estudio de varios compuestos C₁₀ oxigenados. Los resultados de los compuestos C₃ puros con grupos OH, NH₂ y SH, muestran que el oxígeno mejora la lubricidad más que el nitrógeno y el azufre. La adición de biodiésel comercial mejora la lubricidad del diésel con bajo contenido de azufre más que los ésteres grasos puros, lo que indica que otros componentes del biodiésel incrementan la lubricidad a bajos niveles de mezcla de biodiésel. Al incorporar glicerol a un éster puro y luego esta mezcla al diésel de baja lubricidad no encontraron mejoras en la lubricidad del diésel. Sin embargo, la adición de compuestos polares tales como ácidos grasos libres o monoacilgliceroles mejora la lubricidad de mezclas de ésteres en diésel de baja lubricidad. Así, algunas especies (ácidos grasos libres, monoacilgliceroles) considerados contaminantes resultantes de la producción de biodiésel son responsables de la lubricidad de mezclas de biodiésel con USLD. Se requirió 1 a 2 % de biodiésel comercial en diésel de baja lubricidad para alcanzar el nivel de aditivo que imparte lubricidad de los contaminantes de biodiésel en diésel convencional.

Tat *et al.* (2020) investigaron la lubricidad del USLD mezclado con biodiésel, compararon hidrocarburos puros (n-dodecano y n-hexadecano), ULSD comercial, aceites vegetales y sus ésteres. La caracterización tribológica la realizaron sobre acero AISI 4140 templado, sustituyendo el material de la bomba de combustible diésel y utilizando la técnica de bola sobre disco. Las velocidades de desgaste de las muestras de biodiésel fueron de 2 a 4 veces menores que las de los aceites vegetales y la esterificación mejoró la lubricidad de los aceites vegetales. Encontraron que el uso de biodiésel como aditivo tuvo efecto significativo en la lubricidad del n-dodecano, la adición de 2 % en masa de biodiésel resultó en una reducción de la velocidad de desgaste de 5 a 7 veces mayor que el equivalente al nivel de lubricidad del combustible diésel comercial. Las velocidades de desgaste de los hidrocarburos puros mostraron que el desgaste se reduce al aumentar la longitud de la cadena y la insaturación.

Además de los estudios comentados en los párrafos anteriores, otros autores han estudiado la influencia de la composición del biodiésel desde el punto de vista de: distribución de ésteres, contenido de agua y presencia de productos de oxidación.

Lapuerta *et al.* (2016) analizan el efecto de la composición de ácidos grasos de los ésteres metílicos y etílicos sobre la lubricidad a diferentes humedades utilizando HFRR. Mencionan que la Norma Europea EN590 propone un único factor de corrección de humedad para todos los combustibles, independientemente de su composición. En este estudio han demostrado que este factor no es constante y depende de la composición del combustible. En el caso del biodiésel, los beneficios en lubricidad podrían ser contrarrestados por su alta higroscopia cuando están expuestos al aire libre durante mucho tiempo.

Li *et al.* (2019) realizaron un estudio sobre el efecto de los componentes del biodiésel sobre el desempeño en la lubricación empleando aceites de diversas fuentes para la obtención del biocombustible (girasol, *Jatropha curcas*, camelia, caucho, maíz, canola, sésamo, soya, fresno, usado de cocina y oliva entre otros para un total de 14 muestras). Encuentran que los componentes principales de todos son estearato de metilo, oleato de metilo, linoleato de metilo y palmitato de metilo. El contenido medio de los cuatro componentes es de 92,18 %. Entre las 14 muestras, el aceite de semilla de caucho exhibió el diámetro de desgaste más pequeño de 169,71 μm , mientras que el aceite de fresno espinoso tuvo el mayor diámetro de desgaste de 187,35 μm . Concluyen que los dobles enlaces carbono-carbono facilitan que los ésteres de ácidos grasos formen una densa película de adsorción sobre la superficie del metal, lo que aumenta su resistencia mejore las propiedades lubricantes del biodiésel. Además, proponen estudios por microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía óptica con la finalidad de obtener imágenes de las huellas de desgaste para explicar en detalle el mecanismo relacionado.

Liu *et al.* (2019) estudiaron el efecto de la oxidación del biodiésel derivado de *Jatropha curcas* sobre sus propiedades lubricantes a través de cromatografía de gases con detector de masas (GC-MS) y HFRR. Simultáneamente, adoptaron el método Rancimat para acelerar la oxidación del biodiésel. El grupo funcional éster, al ser polar, podría adsorberse sobre una superficie metálica para formar una membrana de adsorción física, mientras que su doble enlace carbono-carbono mejoraría la fuerza electrostática entre las moléculas de membrana adsorbidas. De igual manera reportan que la oxidación tuvo un efecto significativo en las propiedades lubricantes del biodiésel, los peróxidos generados por la oxidación a corto plazo estimularían la descomposición de la cadena del ácido graso, destruyendo la estabilidad de la membrana. Los productos altamente polares y compuestos epoxi formados en la última etapa de oxidación contribuyen a la formación de una película límite estable en la superficie del metal y mejora la lubricidad del biodiésel. Es decir, en comparación con el biodiésel fresco, el almacenamiento a largo plazo puede mejorar la lubricidad, y la oxidación a corto

plazo puede tener un impacto negativo en la fricción del aceite y las características de desgaste. Sugieren el uso de aditivos mejoradores tales como dialquilditiofosfatos de zinc (ZDDP) que pueden descomponer los hidroperóxidos.

CONCLUSIÓN

Los combustibles USLD tienen problemas de lubricidad como resultado de un procesamiento muy severo para reducir los niveles de compuestos aromáticos o azufre, eliminando también otros heteroátomos u otras sustancias polares que contribuyen a la lubricidad. El biodiésel se presenta como una solución a la pérdida de lubricidad que no causa impacto negativo en las propiedades del combustible diésel convencional por su similitud y compatibilidad.

REFERENCIAS

AGARWAL, S., CHHIBBER, V. K. y BHATNAGAR, A. K. Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives. *Fuel*, Vol. 106, p. 21-9, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for evaluating lubricity of diesel fuels by the scuffing load ball-on-cylinder lubricity evaluator (SLBOCLE). Method ASTM D6078, 2021.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for evaluating lubricity of diesel fuels by the high-frequency reciprocating rig (HFRR). Method ASTM D6079, 2018.

BARBOUR, R.H., RICKEARD, D.J. y ELLIOTT, N.G. Understanding diesel lubricity. SAE TECHNICAL PAPER SERIES, 2000-01-1918, 2000.

CESUR, E., AYNAN, V., PARLAK, A., SAVAS, A. y AYDIN, Z. The effects of different fuel son wear between piston ring and cylinder. *Advances in Mechanical Engineering*, Vol. 6, p. 1-8, 2014.

HARZAT, M.A., RASUL, M.G. y KHAN, M.M.K. Lubricity improvement of the ultra-low sulfur diesel fuel with the biodiesel. *Energy Procedia*, Vol. 75, p. 111–117, 2015.

HOLMBERG K. One third of car fuel consumption is due to friction loss. VTT & ANL, 2012(a).

HOLMBERG, K., ANDERSSON, P. y ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International*, Vol.47, p. 221-34, 2012(b).

KNOTHE, G. y STEIDLEY, K. The origin of biodiesel lubricity. lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. *Energy & Fuels*, Vol. 19, p. 1192-1200, 2005.

LAPUERTA, M., SANCHEZ-VALDEPENAS, J., BOLONIO, D. y SUKJIT, E. Effect of fatty acid composition of methyl and ethyl esters on the lubricity at different humidities. *Fuel*, Vol. 184, p. 202–210, 2016.

LIU, Z., LI, F., SHEN, J. y WANG, H. Effect of oxidation of *Jatropha curcas*-derived biodiesel on its lubricating properties. *Energy for Sustainable Development*, Vol. 52, p. 33–39, 2019.

LI, F., LIU, Z., NI, Z. y WANG, H. Effect of biodiesel components on its lubrication performance. *Journal of Materials Research Technology*. Vol. 8, N° 5, p. 3681-3687, 2019.

MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U. y ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, Vol. 86, p. 906-910, 2007.

SALVI, B.L. y PANWAR, N.L. Biodiesel resources and production technologies – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16, p.3680– 3689, 2012.

SRIVASTAVA, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances*, Vol. 2, p. 759–783, 2012.

STANISLAUS, A., MARAFI, A. y RANA, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, Vol. 153, p. 1-68, 2010.

SOCIETY OF TRIBOLOGISTS AND LUBRICATION ENGINEERS (STLE). *Basics of Friction*. Tribology Letters, 2008.

TAT, M., ÇELIK, O., ER, U., GASAN, H. y ULUTAN, M. Lubricity assessment of ultra –low sulfur diesel fuel (ULSD), biodiesel, and their blends compounds. *International Journal of Engine Research*, Vol. 23, p. 1–18, 2021.

TWIDELL, J.W. y WEIR, A.D. *Renewable energy resources*. 2nd Edition. Editorial Taylor & Francis, Gran Bretaña, 2006.

TUNG, S.C. y MCMILLAN, M.L. Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future. *Tribology International*. Vol. 37, p. 517-36, 2004.

WANG, J. y CUSANO, C. Predicting Lubricity of Low Sulfur Diesel Fuel. SAE Technical Paper, 1995.

DIMENSIONAMIENTO DE TANQUES ATMOSFÉRICOS DESDE EL PUNTO DE VISTA DEL DISEÑO DE PROCESOS SIZING OF ATMOSPHERIC TANKS FROM THE POINT OF VIEW OF PROCESS DESIGN

Carlos Arias
PDVSA Intevep
ariascs@pdvsa.com

RESUMEN

En los patios de tanques de las refinerías hay diversos tipos de recipientes de almacenamiento, muchos de ellos son tanques atmosféricos. En este artículo se hace una breve definición de lo que son tanques atmosféricos y se propone una secuencia de cálculos para su dimensionamiento, que sirve de base para el diseño final que complementarán otras disciplinas y que se envía al fabricante. Esta secuencia es un procedimiento que compete solamente al diseño de procesos, por lo que podría ser modificada cuando participen las otras disciplinas de diseño, cuidando que se respeten los criterios iniciales de proceso.

Palabras claves: Dimensionamiento, Tanques, Secuencia de cálculo, Procedimiento.

ABSTRACT

In the tank yards of refineries there are various types of storage vessels, many of them are atmospheric tanks. This article makes a brief definition of what atmospheric tanks are and proposes a sequence of calculations for their sizing, which serves as a basis for the final design that will complement other disciplines and that is sent to the manufacturer. This sequence is a procedure that pertains only to process design, so it could be modified when others design disciplines participate, taking care that the initial process criteria are respected.

Keywords: Sizing, Atmospheric tank, Sequence of Calculations, Procedure.

INTRODUCCIÓN

En las refinerías se pueden identificar diferentes tipos de almacenamiento que van desde la recepción de la materia prima, pasando por productos intermedios para procesos y finalizando por los productos terminados. Muchos de esos almacenamientos se hacen en tanques atmosféricos.

Tal como su nombre lo expresa, los tanques atmosféricos tienen la finalidad de almacenar productos a presión atmosférica. Esta categoría normalmente incluye tanques verticales que varían en tamaño desde pequeños a grandes recipientes (GPSA 2004). La forma más común utilizada para los productos almacenados a condiciones ambientales es el tanque vertical cilíndrico de almacenamiento construido conforme a la Norma 650 del Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute, API). Este tipo de tanques se diseña de tal manera que pueda operar con presiones desde la atmosférica por sí misma, hasta un nivel de 89,64 kPa (g). En el caso de refinación, esos tanques almacenan el crudo que se procesará, algunos productos intermedios tales como residuales o naftas, productos y sub productos finales, tales como gasolinas, diesel, azufre líquido, slops, entre otros.

El Sistema para el Diseño Automatizado de Equipos de Proceso (DAEP) que se desarrolla en PDVSA Intevep tiene dentro de sus herramientas portátiles, una para el diseño de tanques atmosféricos desde el punto de vista de diseño de procesos (Roca 2014) llamada DAEP Tanques, a la que se le

están realizando pruebas funcionales. A partir de su algoritmo, que toma como referentes algunas normas PDVSA, normas internacionales y criterios de diseño ampliamente usados, se obtienen resultados tales como tipo de tanque, capacidad de trabajo y capacidad nominal, dimensiones, niveles de alarmas y las boquillas principales de conexión.

A partir de la secuencia de cálculo de la herramienta desarrollada y una vez realizada la verificación de las formulaciones allí establecidas, se desarrolló un procedimiento para el dimensionamiento de tanques atmosféricos desde el punto de vista del diseño de procesos.

SECUENCIA DE CÁLCULO

A continuación se presenta un resumen de los pasos principales para la selección y dimensionamiento de tanques atmosféricos.

Introducción de datos

Consiste en la determinación mínima de datos relacionados con el fluido, sus condiciones de operación, las condiciones de diseño y los caudales de entrada y de salida. La Tabla 1 muestra los datos mínimos requeridos.

Tabla 1. Datos requeridos para el dimensionamiento de tanques atmosféricos

Datos del fluido a la entrada		
Variable	Símbolo	Unidad
Caudal entrada	Q_e	m ³ /h
Densidad	ρ_e	kg/m ³
Viscosidad	μ_e	Pa.s
Datos del fluido a la salida		
Caudal de salida	Q_s	m ³ /h
Densidad	ρ_s	kg/m ³
Viscosidad	μ_s	Pa.s
Datos del diseño y operación		
Temperatura de diseño	T_D	K
Presión de diseño	P_D	kPa(g)
Temperatura de operación	T_{op}	K
Presión de operación	P_{op}	kPa(g)
Presión externa	P_{ext}	kPa(abs)
Peso molecular del fluido	PM	g/mol
Peso molecular (gas inerte)	PM_{inert}	g/mol
Presión de vapor	P_{vap}	kPa
Presión atmosférica	P_{atm}	kPa
Tasa de evaporación	Q_{eva}	m ³ /h
Punto de inflamación	T_{inf}	K
Tiempo de desalojo para drenaje	$t_{desalojo}$	h
Tiempo de respuesta del operador (NAL-NAAL)	t_{respH}	min
Tiempo de respuesta del operador (NBBL-NBL)	t_{respL}	min
Rugosidad absoluta	ϵ	m
Sobre diseño	S	%

Selección del tipo de tanque

Tomando en consideración la presión de vapor del producto almacenado, se realiza la selección del tipo de tanque. En la Tabla 2 se muestran los tipos de tanques comúnmente usados según la presión de vapor de la sustancia almacenada. Para presiones de vapor mayores a 89,64 kPa, no se usan tanques atmosféricos sino recipientes presurizados.

Tabla 2. Tipo de techo por rango de presión de vapor

Tipo de techo	Rango de presión de vapor [kPa]
De techo cónico	Presión de vapor ≤ 7
De techo domo	$7 < \text{Presión de vapor} \leq 10, 14$
De techo flotante interno o externo	$10, 14 < \text{Presión de vapor} \leq 75, 98$
Tanque con recuperadora de vapor	$75, 98 < \text{Presión de vapor} \leq 89, 64$

Cálculo del diámetro de las boquillas de entrada y de salida

Con el flujo de entrada y aplicando la norma PDVSA L-TP 1.5 “Cálculo hidráulico de tuberías” (PDVSA 1994) se determinan los diámetros de las boquillas. Primero se realiza la sobre estimación de diseños de los caudales de entrada, Q_{de} , y de salida, Q_{ds} , a partir de un factor de sobre diseño, s , que suele ser entre el 5 y el 20 %, tal como se muestra en las ecuaciones 1 y 2.

$$Q_{de} = Q_e(s + 1) \quad (\text{ec. 1})$$

$$Q_{ds} = Q_s(s + 1) \quad (\text{ec. 2})$$

Los diámetros se calculan a partir de una iteración que se realiza hasta que se cumpla que la caída de presión sea menor a la establecida en la norma PDVSA L-TP 1.5 (PDVSA 1994), que indica que para caídas de presión por cada 100 ft a descargas y succiones de bombas deben ser 4,0 y 0,4 psi respectivamente.

La ecuación 3 representa la forma básica para el cálculo de la velocidad de líquido en las boquillas, en donde se usa diámetro interno, comenzando por el menor de la Tabla 6 de la norma PDVSA L-TP 1.5 (PDVSA, 1994).

$$v = \frac{4Q_d}{\pi D_i^2} \quad (\text{ec. 3})$$

La caída de presión que será comparada (ecuación 8) requiere del cálculo previo del factor de fricción de Fanning (f) que se determina según el régimen de flujo y la ecuación 5 de Colebrook (1939), tal como se indica en la Tabla 3, y para la que se debe tener definido el número de Reynolds (ecuación 6).

$$\left(\frac{\Delta P}{100\text{ft}}\right) = C_f \frac{\rho v^2}{D_i} \quad (\text{ec. 4})$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\epsilon/D}{3.7} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}} \right) \quad (\text{ec. 5})$$

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (\text{ec. 6})$$

Se calcula el factor de fricción de Fanning f en base al patrón de flujo definido por Re y usando la rugosidad de la superficie interna del tubo (o rugosidad relativa) ϵ/D a partir de una iteración, ya que se trata de una ecuación implícita. El factor de fricción de Fanning f puede ser obtenido a partir de cualquier cálculo iterativo. En la Figura 1 se propone el método de la bisección mediante el uso de SMath Studio, en donde se comienza con una semilla $\xi = 10$ y se usa una tolerancia $tol = 0,1$ con $\delta > tol$.

Guerrero (1995) realizó una variación a la ecuación de Colebrook-White en donde propone la ecuación 7 explícita en f .

$$f = \frac{0.25}{\left(\log\left(\frac{\epsilon/D}{3.71} + \frac{G}{Re T}\right)\right)^2} \quad (\text{ec. 7})$$

Tabla 3. Factor de fricción por régimen de flujo (PDVSA 1994)

Rango de Re	Tipo de régimen	Factor de fricción f
$Re \leq 2000$	Laminar	$64/Re$
$2000 < Re < 4000$	Transitorio	$0,3104/Re^2$
$Re \geq 4000$	Turbulento	Se usa la ecuación de Colebrook o la ecuación de Guerrero para este caso

$$\begin{aligned}
 \text{fricción}(\epsilon_{rel}, D_{ibe}, Re) := & \left[\xi := 10 \quad tol := 0.1 \quad \delta := tol \cdot 1.1 \right] \\
 & \text{while } \delta > tol \\
 & \left| \begin{aligned}
 \xi' &:= -2 \cdot \log_{10} \left(\frac{\epsilon}{3.7 \cdot D_{ibe}} + \frac{2.51}{Re} \cdot \xi \right) \\
 \delta &:= \left| \frac{\xi' - \xi}{\xi'} \right| \\
 \xi &:= \xi'
 \end{aligned} \right. \\
 & \frac{1}{\xi^2}
 \end{aligned}$$

Figura 1. Uso del método de la bisección para el cálculo de f

En la Tabla 4 se muestran los valores de G y T según el Re .

Tabla 4. Valores para G y T (Guerrero, 1994)

Rangos de Re	Valores de G	Valores de T
$4000 \leq Re \leq 10^5$	4.555	0.8764
$10^5 < Re \leq 3 \times 10^6$	6.732	0.9104
$3 \times 10^6 < Re \leq 10^8$	8.982	0.9300

Con el valor de f obtenido, se procede a calcular la caída de presión $(dP/dL)_{Fric}$ (PDVSA 1994) en unidades kPa/100 m, expresado en la ecuación 8.

$$\left(\frac{\Delta P}{100m}\right) = C_f \frac{f v^2}{D_{ibe}} \quad (\text{ec. 8})$$

Nota: La obtención del diámetro es un cálculo iterativo. Se debe iterar usando la selección del diámetro mientras se cumpla que $(\Delta P/100m) > 90,48$ kPa/100 m, que es el equivalente a 4 psi/100 ft tomado de *Líneas de succión de bomba y de descarga por gravedad* (PDVSA 1994), con lo que se obtendrá el diámetro nominal de la boquilla de entrada, D_{Nbe} a partir de los diámetros internos.

Usándose los datos del fluido a la salida del tanque, que son datos requeridos según la Tabla 1, se realizan los mismos pasos del procedimiento anterior, pero donde la iteración se realiza mientras que se cumpla $(\Delta P/100m) > 9,04$ kPa/100 m que es el equivalente a 0,4 psi/100 ft tomado de *Líneas de descarga de bomba de alta presión* (PDVSA 1994). Finalmente se obtiene el diámetro de la boquilla de salida D_{ibs} requerido y el diámetro nominal de la boquilla de salida, D_{Nbs} .

Cálculo de la capacidad nominal

De acuerdo a la capacidad de trabajo del tanque V_{trab} , se puede estimar la capacidad nominal requerida a partir de la norma API Standard 650 en su Figura 6 para láminas de 1800 mm y su Tabla A.3a para láminas de 2400 mm de American Petroleum Institute (API 2016). Para esa estimación, se comienza con la obtención de la capacidad requerida V_{req} , que cuando se dispone de un tiempo de operación del tanque, se usa la ecuación 9.

$$V_{req} = Q_{dt} a \quad (\text{ec. 9})$$

El cálculo de capacidad nominal también es iterativo y se hace partiendo de los valores de las tablas del API Standard 650 (API 2016), en donde se hayan el diámetro nominal (D_{nom}) y la altura del tanque (h_{nom}) de forma preliminar, que servirán para el cálculo de los diferentes niveles en el tanque hasta obtenerse el nivel del tope h_{tope} requerido. La iteración se detiene cuando se cumple que $h_{tope} < h_{nom}$. En la Figura 2 se muestran los niveles a ser calculados. Para este desarrollo se tomaron en cuenta algunos de los criterios mencionados por Kenkre (2017).

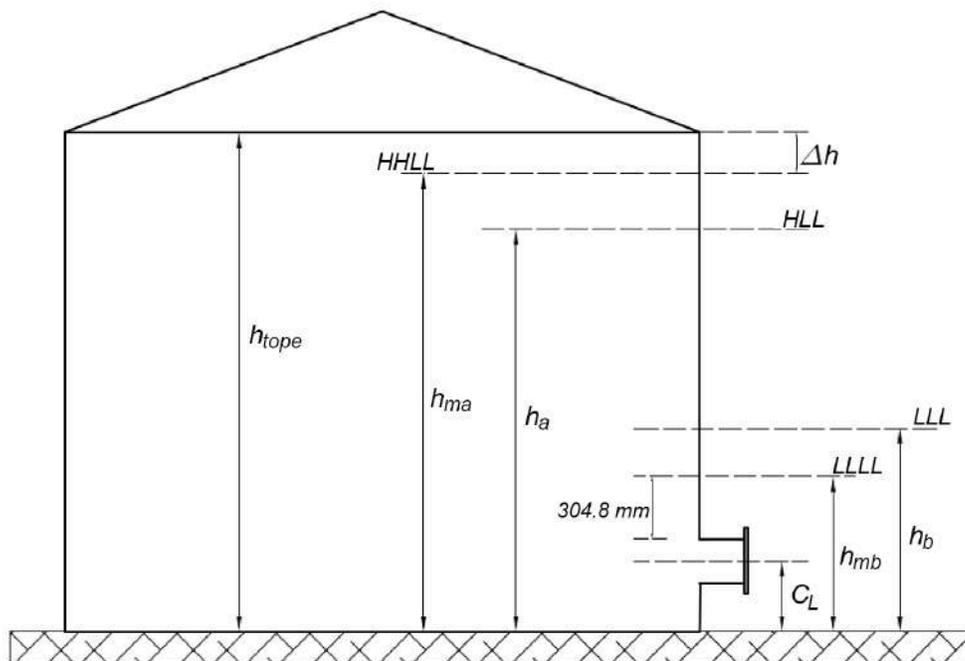


Figura 2. Ubicación de los niveles requeridos

Tomando en consideración las tablas del API Standard 650 (API 2016), se busca desde *Column 3* hasta *Column 11* un valor de capacidad nominal correspondiente al valor superior más cercano a la capacidad neta requerida. Por ejemplo, en la Figura 3 se muestra el valor seleccionado (611 m^3) para cuando $V_{\text{netoR}} = 600 \text{ m}^3$, de donde se obtiene que el diámetro es 12 m y la altura es 5,4 m para 3 anillos (courses) de 1800 mm de altura ($1,8 \text{ m} \times 3 = 5,4 \text{ m}$). Se obtiene entonces que $V_{\text{nom}} = 611 \text{ m}^3$.

Por lo tanto, con la selección de la capacidad nominal se obtienen el diámetro y la altura nominales del tanque a dimensionar, D_{nom} y h_{nom} respectivamente.

Cálculo del nivel muy bajo LLLL: El nivel muy bajo (siglas del inglés *low low liquid level*), se estima a partir del dimensionamiento de la boquilla de salida del tanque, con la formulación correspondiente y el criterio de mínima altura a la boquilla de salida.

La altura del nivel muy bajo, h_{mb} , se obtiene a partir de la Figura 4 *Dimension for Shell Nozzles* (API, 2016) en donde se entra con el valor del diámetro nominal de la boquilla de salida (D_{Nbs}). Se ubica el valor mayor más cercano de D_{Nbs} en la columna 2 y de esa misma fila se obtiene la altura del fondo del tanque hasta el center line (C_L) de la boquilla en la columna 8. Se debe observar que las medidas en esa tabla están en milímetros.

Column 1	Column 2	Column 3	Column 4	Column 5	Column 6	Column 7	Column 8	Column 9	Column 10	Column 11
Tank Diameter m	Capacity per m of Height m ³	Tank Height (m) / Number of Courses in Completed Tank								
		3.6 / 2	5.4 / 3	7.2 / 4	9 / 5	10.8 / 6	12.6 / 7	14.4 / 8	16.2 / 9	18 / 10
3	7.07	25	38	51	64	76	—	—	—	—
4.5	15.9	57	86	115	143	172	—	—	—	—
6	28.3	102	153	204	254	305	356	407	—	—
7.5	44.2	159	239	318	398	477	557	636	716	795
9	63.6	229	344	458	573	687	802	916	1,031	1,145
10.5	86.6	312	463	623	779	935	1,091	1,247	1,403	1,559
12	113	407	611	814	1,018	1,221	1,425	1,629	1,832	2,036
13.5	143	515	773	1,031	1,288	1,546	1,804	2,061	2,319	2,576
15	177	636	954	1,272	1,590	1,909	2,227	2,545	2,863	3,181
18	254	916	1,374	1,832	2,290	2,748	3,206	3,664	4,122	4,580
D = 18										
21	346	1,247	1,870	2,494	3,117	3,741	4,364	4,988	5,089	—
24	452	1,629	2,443	3,257	4,072	4,886	5,700	5,474	D = 20	—
27	573	2,061	3,092	4,122	5,153	6,184	6,690	D = 22	—	—
30	707	2,545	3,817	5,089	6,362	7,634	D = 26	—	—	—
36	1,018	3,664	5,497	7,329	9,161	D = 30	—	—	—	—
D = 36										
42	1,385	4,988	7,481	9,975	—	—	—	—	—	—
48	1,810	6,514	9,772	11,966	—	—	—	—	—	—
54	2,290	8,245	12,367	D = 46	—	—	—	—	—	—

Figura 3. Ejemplo de estimación de altura y diámetro (API 2016)

D_{Nbs} en la columna 2, y de esa misma fila se obtiene la altura del fondo del tanque hasta el center line (C_L) de la boquilla en la columna 8. Se debe observar que las medidas en esa tabla están en milímetros.

En la Figura 4 se observa un ejemplo para un diámetro nominal de boquilla de 200 mm, en donde la altura C_L obtenida es 349 mm.

En la Figura 5 se muestran los niveles medidos desde el fondo del tanque. Una vez obtenido C_L , se procede a calcular (ecuación 10) el valor del nivel muy bajo h_{mb} .

$$h_{mb} = \frac{D_{Nbs}}{2} + C_L + h_{plus} \quad (\text{ec. 10})$$

Donde el resultado obtenido y los datos usados son en milímetros para que haya consistencia de unidades.

Dimensions in millimeters

Column 1 NPS (Size of Nozzle)	Column 2 Outside Diameter of Pipe OD	Column 3 Nominal Thickness of Flanged Nozzle Pipe Wall ^a t_n	Column 4 Diameter of Hole in Reinforcing Plate D_R	Column 5 Length of Side of Reinforcing Plate ^b or Diameter $L = D_o$	Column 6 Width of Reinforcing Plate W	Column 7 Minimum Distance from Shell- to-Flange Face J	Column 8 Minimum Distance from Bottom of Tank to Center of Nozzle		Column 9 ^c
							Regular Type ^d H_N	Low Type C	
28	711.2	e	714	1440	1745	300	826	720	
26	660.4	e	664	1340	1625	300	776	670	
24	609.6	12.7	613	1255	1525	300	734	630	
22	558.8	12.7	562	1155	1405	275	684	580	
20	508.0	12.7	511	1055	1285	275	634	525	
18	457.2	12.7	460	950	1160	250	581	475	
16	406.4	12.7	410	850	1035	250	531	425	
14	355.6	12.7	359	750	915	250	481	375	
12	323.8	12.7	327	685	840	225	449	345	
10	273.0	12.7	276	585	720	225	399	290	
8	219.1	12.7	222	485	600	200	349	240	
6	168.3	10.97	171	400	495	200	306	200	
4	114.3	8.56	117	305	385	175	259	150	
3	88.9	7.62	92	265	345	175	239	135	
2 ^f	60.3	5.54	63	—	—	150	175	h	
1½ ^f	48.3	5.08	51	—	—	150	150	h	
1 ^f	33.4	6.35	—	—	—	150	150	h	
¾ ^f	26.7	5.54	—	—	—	150	150	h	

Figura 4. Obtención de la altura desde el fondo hasta el center line de la boquilla (API 2016)

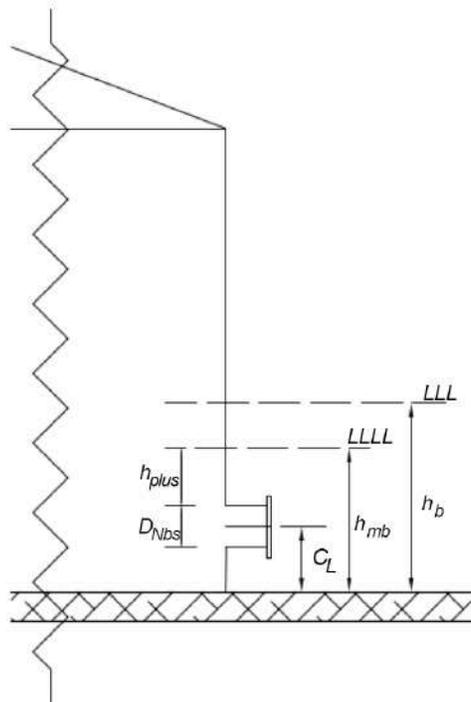


Figura5. Ubicación de los niveles obtenidos

Se tienen tres criterios para el resultado final de h_{mb} (LLLL):

a. Si el tanque es de techo fijo

$$h_{mb} = \begin{cases} h_{mb} & \text{si } h_{mb} > 0,6 \text{ m} \\ 0,6 \text{ m} & \text{si } h_{mb} \leq 0,6 \text{ m} \end{cases}$$

b. Si el tanque es de techo flotante externo

$$h_{mb} = \begin{cases} h_{mb} & \text{si } h_{mb} > 1,2 \text{ m} \\ 1,2 \text{ m} & \text{si } h_{mb} \leq 1,2 \text{ m} \end{cases}$$

c. Si el tanque es de techo flotante interno

$$h_{mb} = \begin{cases} h_{mb} & \text{si } h_{mb} > 1,2 \text{ m} \\ 1,2 \text{ m} & \text{si } h_{mb} \leq 1,2 \text{ m} \end{cases}$$

• Cálculo del nivel bajo LLL: Este nivel bajo (del inglés, *low liquid level*) se estima tomando en consideración un tiempo de respuesta del operador, que se encuentra entre los 5 y los 20 minutos, y el caudal de salida del tanque. El nivel bajo puede ser despejado de la ecuación 11.

$$h_b - h_{mb} = \frac{4Q_{ds}t_{resp}}{60\pi D_{nom}^2} \quad (\text{ec. 11})$$

Se tiene que:

$$h_b - h_{mb} = \begin{cases} 0,3 \text{ m} & \text{si } h_{mb} - h_b > 0,3 \text{ m} \\ h_{mb} - h_b & \text{si } h_{mb} - h_b \leq 0,3 \text{ m} \end{cases}$$

• Cálculo del nivel alto HLL: Este nivel alto (del inglés, *high liquid level*) se calcula tomando en consideración la capacidad de trabajo del tanque, que es la medida entre los niveles LLL y HLL.

El nivel de operación del tanque está comprendido entre los niveles h_b y h_a , y se expresa a través de la ecuación 12:

El nivel alto puede ser despejado de la ecuación 12.

$$h_a - h_b = \frac{4V_{netoR}}{\pi D_{nom}^2} \quad (\text{ec. 12})$$

• Cálculo del nivel muy alto HHLL: Este nivel muy alto (del inglés, *high high liquid level*) se obtiene tomando en consideración un tiempo de respuesta del operador, que se encuentra entre los 5 y los 20 minutos y el caudal de entrada del tanque.

El nivel muy alto h_{ma} es un valor superior al nivel alto h_a . El volumen comprendido entre esos niveles suele llamarse nivel superior de emergencia y se expresa a través de la ecuación 13:

$$h_{ma} - h_a = \frac{4 Q_{de} t_{resp}}{60 \pi D_{nom}^2} \quad (\text{ec. 13})$$

- Cálculo del nivel del tope: Se determina a partir de la ecuación 14 y de los criterios expresados en la Tabla 5.

$$h_{tope} = h_{ma} + \Delta h \quad (\text{ec. 14})$$

Finalmente, para que se tenga la completa especificación de las dimensiones del tanque atmosférico desde el punto de vista de diseño de procesos, se realizan los cálculos del volumen muerto (líquido no bombeable), el número y los diámetros de las boquillas de drenaje, el de la boquilla de venteo y el de la boquilla de inertización. Se tiene que serán equipados con venteos normalmente cerrados todos los tanques con líquidos que tengan un punto de inflamación menor a 322 K.

Tabla 5. Diferencias de altura para el cálculo del nivel de tope (API 2016)

Tipo de techo	Δh (m)
Techo fijo	0,45
Techo flotante externo	0,80
Techo flotante interno	
Para $D_{nom} \leq 15$ m	0,80
Para $D_{nom} > 15$ m	0,60

Column 1	Column 2	Column 3	Column 4	Column 5	Column 6	Column 7	Column 8	Column 9	Column 10	Column 11
Tank Diameter m	Capacity per m of Height m ³	Tank Height (m) / Number of Courses in Completed Tank								
		3.6 / 2	5.4 / 3	7.2 / 4	9 / 5	10.8 / 6	12.6 / 7	14.4 / 8	16.2 / 9	18 / 10
3	7.07	25	38	51	64	76	—	—	—	—
4.5	15.9	57	86	115	143	172	—	—	—	—
6	28.3	102	153	204	254	305	356	407	—	—
7.5	41.2	153	209	278	348	427	517	636	716	795
9	63.6	229	344	488	573	687	802	916	1,031	1,145
10.5	86.6	312	468	623	779	935	1,091	1,247	1,403	1,559
12	113	407	611	814	1,018	1,221	1,425	1,629	1,832	2,036
13.5	143	515	773	1,031	1,288	1,546	1,804	2,061	2,319	2,576
15	177	636	954	1,272	1,590	1,909	2,227	2,545	2,863	3,181
18	254	916	1,374	1,832	2,290	2,748	3,206	3,664	4,122	4,580
<i>D = 18</i>										
21	346	1,247	1,870	2,494	3,117	3,741	4,364	4,988	5,089	—
24	452	1,629	2,443	3,257	4,072	4,886	5,700	5,474	<i>D = 20</i>	—
27	573	2,061	3,092	4,122	5,153	6,184	6,690	<i>D = 22</i>	—	—
30	707	2,545	3,817	5,089	6,362	7,634	<i>D = 26</i>	—	—	—

Figura 6. Ejemplo de cambio de capacidades nominales para la iteración del cálculo (API 2016)

- Iteración para el cálculo de la altura final del tanque h_f : Se debe comprobar que h_{tope} sea menor que h_{nom} que se obtuvo en la sub sección 1.7 de este procedimiento.

Si $h_{\text{tope}} < h_{\text{nom}}$, entonces la altura final corresponde a h_{nom} .

Si $h_{\text{tope}} \geq h_{\text{nom}}$, es porque se requiere una capacidad nominal mayor, por lo que se debe regresar a la sub sección 1.7 de este procedimiento para escoger una capacidad nominal mayor. En la Figura 6 se muestra un ejemplo de valores de capacidades nominales que podrían ser seleccionadas en el caso que la capacidad nominal de 611 m³ no funcionara cuando se tiene una capacidad requerida de 600 m³. Los valores en azul, verde y marrón son los posibles candidatos válidos para el recálculo.

- Cálculo del volumen muerto: El volumen muerto, V_m , se obtiene de acuerdo a la ecuación 15, y dicho volumen es el que se usa para determinar el tiempo del desalojo total del tanque, ya sea por gravedad usando la Ley de Torricelli o imponiendo un tiempo de desalojo, para lo que se debe calcular el caudal.
- Cálculo de la cantidad de boquillas de drenaje: Las boquillas de drenaje sirven para desalojar el

$$V_m = \frac{\pi D_{\text{nom}}^2 h_{\text{mb}}}{4} \quad (\text{ec. 15})$$

volumen muerto del tanque, el cual no puede ser desalojado a través de las boquillas de proceso convencionales. Se hace necesario estimar el número de boquillas y sus diámetros correspondientes. En la Tabla 6 se presenta el número de boquillas de drenaje tomando en consideración el diámetro del tanque.

El procedimiento para el cálculo del diámetro de la boquilla de drenaje depende de la tasa de drenaje

Tabla 6. Número de boquillas de drenaje con respecto al diámetro del tanque (API 2016)

Diámetro nominal del tanque (m)	Cantidad de drenajes
$D_{\text{nom}} < 10,1$	1
$10,1 \leq D_{\text{nom}} \leq 24,4$	2
$D_{\text{nom}} > 24,4$	3

(Q_{dren}) que se requiera, o del tiempo (t_{des}) de desalojo que se estipule. Si se ha definido un tiempo de desalojo del volumen muerto (V), entonces se usa la ecuación 16 para estimar la tasa de drenaje y su velocidad 17, pero antes debe realizarse el cálculo del volumen muerto usando la ecuación 15. Esos cálculos se realizan al usar el menor diámetro a partir de la Tabla 6 de la norma PDVSA L-TP 1.5 (PDVSA 1994), al que se le llamará D_{dren} . La ecuación 18 es la caída de presión para esa boquilla, y representa el criterio para la iteración, que es no sobrepasar la caída de presión de 9.04 kPa/100 m para (ΔP /100 m), que es el equivalente a 0.4 psi/100 ft tomado de PDVSA L-TP 1.5 (Líneas de descarga de bomba de alta presión). De no cumplirse el criterio, entonces se debe escoger el diámetro inmediato mayor de la Figura 6 y usar nuevamente las ecuaciones 16, 17 y 18 y seguir aumentando el diámetro hasta que se cumpla el criterio.

$$Q_{dren} = \frac{V_m}{t_{des}} \quad (\text{ec. 16})$$

$$V_{dren} = \frac{4Q_{dren}}{\pi D_{dren}^2} \quad (\text{ec. 17})$$

$$\left(\frac{\Delta P}{100 \text{ m}}\right) = C_f \frac{f p v_{dren}^2}{D_{dren}} \quad (\text{ec. 18})$$

• Cálculo de la boquilla de venteo: Este cálculo se realiza solamente para tanques de techo fijo, tomando en consideración:

a. Requerimientos de venteo por movimiento de líquido

Si la temperatura de diseño es menor o igual a 313 K o si la presión de vapor del líquido es menor o igual a 5,03 kPa, entonces se usa la ecuación 19:

$$Q_{ap} = Q_{de} \quad (\text{ec. 19})$$

Si la temperatura de diseño es mayor o igual a 313 K o si la presión de vapor del líquido es mayor o igual a 5,03 kPa, entonces se usa la ecuación 20:

$$Q_{ap} = Q_{de} + Q_{vap} \quad (\text{ec. 20})$$

El caudal de vacío se asigna como el caudal de diseño a la salida del tanque, expresado en la ecuación 21.

$$Q_{av} = Q_{ds} \quad (\text{ec. 21})$$

b. Requerimientos de venteo por efectos térmicos

Se debe calcular el flujo volumétrico salida respiración térmica a condiciones estándar, según la ecuación 22:

$$Q_{srt} = 0,32 V_{nom}^{0,9} \quad (\text{ec. 22})$$

Y también se debe calcula el flujo volumétrico entrada respiración térmica a condiciones estándar, mediante la ecuación 23:

$$Q_{ert} = 6,5 V_{nom}^{0,7} \quad (\text{ec. 23})$$

Cálculo de la densidad estándar usando la ecuación 24:

$$P_{std} = \frac{\frac{PM_{aire} + PM_{comp}}{2} P_{atm}}{RT} \quad (\text{ec. 24})$$

Cálculo de la densidad real según la ecuación 25

$$\rho_{\text{real}} = \frac{\frac{PM_{\text{aire}} + PM_{\text{comp}}}{2} (P_i + P_e)}{RT} \quad (\text{ec. 25})$$

Se determina el caso controlante partiendo de las ecuaciones 26 y 27.

$$Q_1 = Q_{\text{srt}} + Q_{\text{ap}} \quad (\text{ec. 26})$$

$$Q_2 = Q_{\text{ert}} + Q_{\text{av}} \quad (\text{ec. 27})$$

Si $Q_1 > Q_2$

Se calcula el caudal de diseño para el venteo Q_{real} usando el caso controlante Q_1 a las condiciones reales en la ecuación 28.

$$Q_{\text{real}} = Q_1 \frac{\rho_{\text{std}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (\text{ec. 28})$$

Criterio de velocidad según la ecuación 29.

$$V_{\text{max}} = \frac{30.49}{\sqrt{\rho_{\text{real}}}} \quad (\text{ec. 29})$$

Si $Q_1 < Q_2$

Se calcula el caudal de diseño para el venteo Q_{real} usando el caso controlante Q_2 a las condiciones reales según la ecuación 30:

$$Q_{\text{real}} = Q_2 \frac{\rho_{\text{std}}}{\rho_{\text{real}}} \quad (\text{ec. 30})$$

Criterio de velocidad según la ecuación 31:

$$V_{\text{max}} = \frac{24.39}{\sqrt{\rho_{\text{real}}}} \quad (\text{ec. 31})$$

Cálculo de la boquilla de venteo:

- i. Se selecciona el diámetro menor D_{boqv} a partir de la Tabla 6 de la norma PDVSA L-TP 1.5 (PDVSA 1994).
- ii. Se determina la velocidad de la boquilla de venteo usando la ecuación 32.

$$V_v = \frac{4Q_{\text{real}}}{3600\pi D_{\text{boqv}}^2} \quad (\text{ec. 32})$$

Se debe verificar si $v_v \leq v_{\text{max}}$

En caso de cumplirse que $v_v \leq v_{\text{max}}$, entonces ya se tiene el diámetro de la boquilla es el D_{bov} que se usó previamente. En caso de no cumplirse que $v_v \leq v_{\text{max}}$, entonces se seleccionará un diámetro mayor siguiente de la Tabla 6 de la norma PDVSA L-TP 1.5 (PDVSA1994) y se repite el cálculo.

- Cálculo de la boquilla de inertización (*blanketing*): Si la temperatura de diseño no es mayor a la temperatura de inflamación, entonces no es necesario inertizar.

Si $T_D \leq T_{inf} \rightarrow$ No hace falta usar gas inerte

Si $T_D > T_{inf} \rightarrow$ Se debe usar gas inerte

Entonces se corrige Q2 a las condiciones reales con la ecuación 30.

Cálculo del flujo del gas inerte o gas de blanketing usando la ecuación 33.

$$Q_{gb} = \frac{Q_{real}}{\sqrt{\frac{PM_{inert}}{PM_{aire}}}} \quad (\text{ec. 33})$$

Criterio de velocidad según la ecuación 31

Cálculo de la boquilla de gas inerte

Se selecciona un diámetro nominal D_{boqi} de la Tabla 6 de la norma PDVSA L-TP 1.5 (PDVSA 1994) para usarlo en la ecuación 34:

$$V_{inert} = \frac{4Q_{gb}}{3600\pi D_{boqi}^2} \quad (\text{ec. 34})$$

Si se cumple que $v_{inert} \leq v_{max}$, entonces el diámetro especificado es el correcto. De no cumplirse, se selecciona un nuevo D_{boqi} pero que sea el inmediato mayor al seleccionado antes, y se repite el cálculo hasta que se cumpla el criterio.

- Cálculo de bocas de visita: En este punto, se usa la Tabla 7, las cantidades de bocas de visitas (*manhole*) dependen del diámetro nominal y del tipo de tanque.

Tabla 7. Bocas de visitas para tanques de techo fijo y flotante (API 2016)

Diametro del tanque (m)	Techo Fijo	Techo Flotante
$D_{nom} < 7$	1	1
$7 \leq D_{nom} < 20$	2	1
$20 \leq D_{nom} < 31$	2	2
$D_{nom} \geq 31$	2	2

CONCLUSIÓN

Con el procedimiento descrito se puede dimensionar de forma expedita y solamente desde el punto de vista de diseño de procesos, los tanques atmosféricos y sus boquillas, ya que se han descrito los pasos sugeridos tanto por la ampliamente usada Norma 650 del Instituto Americano del Petróleo (API) como por las normas PDVSA en su apartado hidráulico y con lo que se puede elaborar una hoja de especificación con la que se pueden iniciar las especificaciones detalladas de las otras disciplinas que intervienen en el diseño final del tanque atmosférico, estas son: ingeniería mecánica, ingeniería civil, ingeniería de materiales, ingeniería eléctrica y control e instrumentación. Con ello, se tendrá una hoja completa para la requisición a fabricantes de tanques.

REFERENCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). Welded steel tanks for oil storage. API Standard 650, 11th ed., 2016.

COLEBROOK, C.F. Turbulent flow in pipes, with particular reference to the transition region between the smooth and rough pipe laws. Journal of the Institution of Civil Engineers, Vol. 11, p. 133-156, 1939.

KENKRE, P. Designing atmospheric storage tanks. Chemical Engineering, Vol. 3(12), p. 77-82, 2017.

GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION (GPSA). GPSA Engineering Databook. 12th ed., Section 6 – Storage, 2004.

PETRÓLEOS DE VENEZUELA (PDVSA). Cálculo hidráulico de tuberías PDVSA L-TP 1.5. Manual de Ingeniería de Diseño, Volumen 13 – III, Procedimiento de Ingeniería, 1994.

ROCA, L. Desarrollo de herramientas automatizadas para el diseño de equipos de procesos a partir de reportes de simulación. Apéndice W, Manual de usuario para tanques. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, 2014.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción
C_f	Factor de conversión (depende de las unidades seleccionadas)
C_L	Altura desde el fondo hasta el center line (mm)
D_{boqi}	Diámetro nominal de la boquilla del gas inerte (m)
D_{ibe}	Diámetro interno de la boquilla de entrada (m)
D_{ibs}	Diámetro de la boquilla de salida (m)
D_{nom}	Diámetro nominal del tanque (m)
f	Factor de fricción de Darcy (adimensional)
h_a	Nivel alto (m) (<i>high liquid level, HLL</i>)
h_b	Nivel bajo (m) (<i>low liquid level, LLL</i>)

Símbolo	Descripción
h_{ma}	Nivel muy alto (m) (<i>high high liquid level, HHLL</i>)
h_{mb}	Nivel muy bajo (m) (<i>low low liquid level, LLLL</i>)
h_{tope}	Nivel del tope (m)
h_{plus}	304.8 mm (criterio del uso de 1 ft sobre la tangente de la boquilla)
P_{atm}	Presión atmosférica (kPa)
P_e	Presión externa (kPa)
P_i	Presión interna (kPa)
PM_{aire}	Peso molecular del aire (kg/kmol)
PM_{comp}	Peso molecular del compuesto (kg/kmol)
PM_{inert}	Peso molecular del gas inerte (kg/kmol)
Q_{ap}	Caudal de aire por presión (m ³ /h)
Q_{aw}	Caudal de aire de alivio al vacío (m ³ /h)
Q_{de}	Caudal de diseño a la entrada (m ³ /h)
Q_{ds}	Caudal de diseño a la salida (m ³ /h)
Q_e	Caudal de entrada (m ³ /h)
Q_{ert}	Flujo volumétrico entrada respiración térmica a condiciones estándar (m ³ /h)
Q_{eva}	Tasa de evaporación (m ³ /h)
Q_{gb}	Caudal de diseño para el gas inerte (m ³ /h)
Q_{real}	Caudal de diseño para el venteo (m ³ /h)
Q_s	Caudal de salida (m ³ /h)
Q_{srt}	Flujo volumétrico salida respiración térmica a condiciones estándar (m ³ /h)
R	8,314 m ³ kPa/(kmolK) Constante universal de los gases
S	factor de sobre diseño (de sobre diseño)/100
T	273,15 K Temperatura estándar
t_{resp}	Tiempo de respuesta del operador (min)
t_a	Tiempo de almacenamiento requerido (h)
v	velocidad boquilla (m/s)
v_{inert}	Velocidad en la boquilla del gas inerte (m/s)
v_{max}	Velocidad tope (m/s)
v_e	Velocidad en la boquilla de entrada (m/s)
v_v	Velocidad en la boquilla de venteo (m/s)
V_m	Volumen muerto (m ³)
V_{netoR}	Capacidad neta requerida (m ³)
V_{nom}	Volumen nominal del tanque (m ³)

INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES



1. Visión Tecnológica es una publicación para socializar y difundir aspectos generales y específicos de metodologías, innovaciones, tecnologías y mejoras de procesos asociados al sector de los hidrocarburos y minería, en el contexto industrial y académico a nivel nacional e internacional.

En esta revista serán publicados trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas:

- Artículos científicos-tecnológicos
- Estado del arte/alertas tecnológicas/ inteligencias tecnológicas/ análisis de metadatos
- Comunicaciones cortas
- Artículos metodológicos
- Artículos de gestión de la investigación y tecnología
- Réplicas a autores

Artículos científicos-tecnológicos, relacionados con aspectos científicos y tecnológicos inéditos. La contribución debe resaltar aspectos como: aplicación en la industria, novedad y originalidad, fundamentación técnica, desarrollo metodológico, entre otros. La contribución no tiene límite de páginas y uso de figuras y tablas; sin embargo, debe evitarse el uso excesivo e innecesario.

Revisiones del estado del arte/alerta tecnológico/inteligencia tecnológica/ análisis de metadatos, resaltando aspectos como: aplicación en la industria, novedad y originalidad, fundamentación técnica, análisis de tendencias, análisis bibliométricos, entre otros. La contribución no tiene límite de páginas y uso de figuras y tablas; sin embargo, debe evitarse el uso excesivo e innecesario.

Comunicaciones cortas, con el objeto de publicar de una manera expedita información relacionada con los últimos avances o tendencias (innovaciones de PDVSA Intevep o competidores, actualizaciones de áreas de conocimiento producto de asistencias a cursos o congresos, entre otras) en las áreas de conocimiento propias de la industria petrolera. La contribución no debe contener más de dos (2) páginas, se permite el uso de una (1) figura y una (1) tabla.

Artículos metodológicos, con el objeto de ofrecer un mecanismo para comunicar, de una manera rápida y sencilla, el desarrollo de metodologías novedosas, que no se consideran normas, pero ya forman parte del trabajo rutinario de análisis en las áreas relacionadas. El artículo debe presentar de manera clara y concisa los aspectos metodológicos de la propuesta. En lo específico, debe describir detalladamente el alcance, la literatura o referencias íntimamente relacionadas, métodos de ensayos, aplicabilidad o utilidad, muestras, aparatos, reactantes, procedimientos, cálculos, características

del reporte, precisión y comparación con métodos existentes. La contribución no debe contener más de cuatro (4) páginas y no se limita el uso de figuras y tablas.

Artículo de gestión de la investigación y tecnología, que tiene como objeto la publicación de contribuciones de áreas conexas e íntimamente relacionadas que soportan el ciclo de desarrollo de tecnologías y procesos; por ejemplo, aspectos de planificación estratégica, gestión de talento humano, desarrollos de aplicaciones, transferencias de tecnología, entre otros. La contribución no debe contener más de tres (3) páginas, se permite el uso de dos (2) figuras y dos (2) tablas.

Réplicas a los autores, las cuales deberán presentar de manera clara y concisa los aspectos específicos relacionados al antecedente que llevan a enviar una réplica a los autores del artículo ya publicado en VT. Adicionalmente, debe mostrar de manera concreta la propuesta, debidamente justificada considerando la literatura íntimamente relacionada al área, así como su validación teórica-experimental. Todo esto orientado a clarificar los aspectos discutibles o debatibles según el autor de la réplica. La contribución no debe contener más de una (1) página, no se permite el uso de figuras y tablas.

Los siguientes aspectos son de obligatorio cumplimiento por los autores:

1. Los textos se prepararán en formato tamaño carta y a una columna, de acuerdo a la plantilla predeterminada, disponible para tal fin y según el tipo de artículo (comunicarse al siguiente correo para mayor información, cedi@pdvsa.com)
2. **Idiomas oficiales.** Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.
3. **Derechos de autor.** El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista.
4. **Envío de trabajos.** Los trabajos deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), INTEVEP, S. A., en Los Teques, por el correo electrónico (cedi@pdvsa.com).
5. **Referencias.** Los trabajos citados deben ser de dominio público,

fácilmente accesibles. Es un listado de las referencias ordenadas alfabéticamente. Cada referencia debe ser citada en el texto, de acuerdo a la norma COVENIN 166 (siendo sus equivalentes internacionales las siguientes: ISO 690 1987/690-2 1997 ó UNE 50 104 94).

6. Ilustraciones. Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones. En general para la publicación de las contribuciones se requieren imágenes de alta resolución en los formatos TIFF o EPS (mínimo 300 dpi). Todas las líneas, letras y puntos en los gráficos e imágenes deben ser lo suficientemente grandes y estar resaltadas de tal manera que permita la reproducción óptima inclusive cuando se reduzca el tamaño para ser incluida en la revista. En el caso de fotografías, estas deben ser usadas cuando son esenciales y deben ser suministradas como deben ser reproducidas exactamente.

7. Tablas. Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento. Por otra parte, las tablas no deben duplicar resultados presentados en el cuerpo de la contribución; por ejemplo, gráficos. En los casos donde sea necesario se pueden incluir notas al pie de la tabla y se debe colocar en letra mucho más pequeña que la usada en el texto.

8. Unidades de medida. Finalmente, se debe emplear las unidades del sistema internacional de medidas. Los números decimales escritos con comas y el uso de punto en la numeración sólo está permitido cuando se relacione con monedas.



VISIÓN TECNOLÓGICA