



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**DESARROLLO DE REFRACTARIOS BASE $MgO-CaZrO_3$ PARA GASIFICADORES DE
PETCOKE**

Por

M.C. YADIRA GONZÁLEZ CARRANZA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

Noviembre de 2021



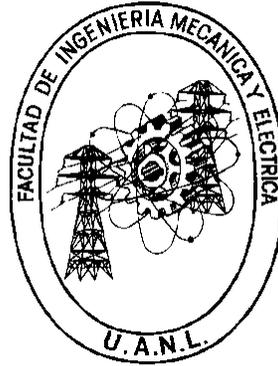
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE REFRACTARIOS BASE $MgO-CaZrO_3$ PARA GASIFICADORES DE
PETCOKE**

Por:

M.C. YADIRA GONZÁLEZ CARRANZA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

Noviembre de 2021



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Desarrollo de refractarios base MgO-CaZrO3 para gasificadores de petcoke", realizada por el alumno Yadira González Carranza, con número de matrícula 0618894, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Tesis Yadira González Carranza
Director
Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

[Signature]

Co-director
Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos

[Signature]
Revisor
Dr. Cristian Gómez Rodríguez

[Signature]
Revisor
Dra. Ana María Guzmán Hernández

[Signature]
Revisor
Dr. Tushar Kanti Das Roy

Vo. Bo.

[Signature]
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, octubre de 2021



Dedicatoria

A mi padre y mi madre, gracias Dios por haberme permitido crecer en este sólido núcleo familiar que formaron mis padres. Te agradezco que me hallas permitido que estuvieran conmigo en cada etapa de mi vida, brindándome siempre su amor, cariño y confianza.

A mis hermanos quienes me han escuchado, alentado y apoyado en todo momento.

Sobre todo quiero dedicar mi esfuerzo a mis hijas Carla y Arantza, el estar a su lado me ha inspirado y motivado a dar todo de mí y no rendirme nunca hasta alcanzar mis metas trazadas. A Carlos, mi esposo amado, el cual ha compartido a mi lado toda una vida de esfuerzo, sacrificio, éxitos y dichas. Te amo, gracias por brindarme siempre tu apoyo incondicional durante mi crecimiento profesional y personal.

A Dios, cuyo amor y bondad son infinitos, permitiéndome llegar a la culminación de este proyecto. Gracias por estar presente no sólo en esta etapa tan importante de mi vida, sino en todo momento ofreciéndome lo mejor y buscando lo mejor para mi persona.

Totus tuus ego sum, et Omnia mea tua sunt. Accipio te in mea Omnia. Praebe mihi cor tuum, Maria. (Soy todo tuyo y todas mis cosas te pertenecen. Te pongo al centro de mi vida. Dame tu corazón, María).

Agradecimientos

Agradezco a mi Director de tesis, el Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez por brindarme la oportunidad de trabajar y desarrollarme en mi faceta como estudiante de doctorado, gracias por su amistad incondicional y sus consejos de vida.

Agradezco a mi Co-director de tesis, el Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos porque me permitió trabajar y desarrollarme durante todo este tiempo, me brindó siempre su apoyo y el consejo oportuno cada vez que lo requerí. Agradezco enormemente su valiosa amistad.

Gracias a cada uno de mis revisores, Dr. Tushar Kanti Das Roy, Dra. Ana María Guzmán, Dr. Cristian Gómez Rodríguez y en especial a la Dra. Ana María Arato Tovar, quienes durante todos estos años me han orientado en la realización de mi tesis, aportando su conocimiento y experiencia.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por permitirme concluir mis estudios de posgrado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Agradezco a todos mis compañeros y amigos con quienes compartí muy buenos momentos en esta etapa de mi vida.

Prólogo

El presente trabajo versa sobre una contribución a una tecnología que demanda la industria siderúrgica en el proceso de producción de hierro esponja, específicamente sobre una propuesta de un refractario para ser aplicado en un gasificador de petcocke, cuyo proceso se pretende sea para la reducción directa de mineral de hierro.

Es bien conocido que los materiales refractarios de buena calidad en cualquier proceso industrial deben mostrar resistencia a cargas química, térmica y mecánica. En este documento se hace un estudio exhaustivo sobre las propiedades de una propuesta basada en circonato de calcio con magnesia y los posibles efectos que los elementos químicos presentes en el petcocke puedan provocar durante la gasificación de este.

El desarrollo genera conocimiento que contribuye a la generación de líneas de investigación que puedan seguir aportando conocimiento, para el desarrollo de una nueva generación tecnológica en cuanto a reactores de reducción directa de mineral de hierro.

Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Ciudad Universitaria

Noviembre 2021

Índice

<i>Dedicatoria</i>	<i>iv</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>v</i>
<i>Prólogo</i>	<i>vi</i>
<i>Resumen</i>	<i>10</i>
<i>Introducción</i>	<i>12</i>
<i>Capítulo I</i>	<i>14</i>
<i>Hipótesis, objetivos y justificación</i>	<i>14</i>
1.1 Hipótesis	<i>14</i>
1.2 Objetivo general	<i>14</i>
1.3 Objetivos específicos.....	<i>14</i>
1.4 Justificación.....	<i>16</i>
<i>Capítulo II</i>	<i>18</i>
<i>Revisión de literatura</i>	<i>18</i>
2.1 Gasificación.....	<i>21</i>
2.2.1 Tipos de gasificadores	<i>21</i>
2.2.2 Gasificadores de lecho fijo fijo “Moving bed gasifiers”	<i>22</i>
2.2.3 Gasificador de lecho fijo “Moving Bed”	<i>23</i>
2.2.4 British Gas/Lurgi (BGL) slagging gasifier (Gasificador BLG).....	<i>26</i>
2.3 Gasificadores de lecho fluido (fluid-bed gasifiers)	<i>27</i>
2.3.1 The High-Temperature Winkler process	<i>28</i>
2.3.2 The KBR transport gasifier	<i>29</i>
2.3.3 Tecnología U-Gas.....	<i>31</i>
2.4 Gasificadores de lecho arrastrado (entrained -flow gasifiers).....	<i>32</i>

2.4.1 Proceso GEE.....	33
2.4.2 Gasificador ECUST.....	34
2.4.3 Gasificador E-Gas Conoco Phillips.....	35
2.5 Gasificadores de lecho arrastrado: Alimentación seca.....	37
2.5.1 Proceso SCGP y Prenflo.....	37
2.5.2 Gasificador Siemens SFG.....	39
2.5.3 Gasificador tipo MHI.....	40
2.5.4 Gasificador tipo HCERI	41
2.5.5 Proceso MIP (Molten Iron Process)	43
2.6 Refractarios para Gasificadores.....	45
<i>Capítulo III.....</i>	<i>53</i>
<i>Desarrollo experimental.....</i>	<i>53</i>
3.1 Introducción.....	53
3.2 Caracterización de materias primas.....	55
3.3 Pruebas de interacción química y penetración	56
3.3.1 Etapa 1	56
3.3.2 Etapa 2... ..	58
3.3.3 Etapa 2 Elaboración de ladrillos refractarios base MgO-CaZrO ₃	60
3.4 Técnicas experimentales de caracterización.....	66
3.4.1 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X	66
3.4.2 Difracción de Rayos X	68
3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido	70
3.5 Técnicas de caracterización física y mecánica de refractarios	73
3.5.1 Propiedades físicas	73
3.5.2 Resistencia a la compresión en frío.....	75

3.5.3	Módulo de Ruptura en frío	76
3.5.4	Módulo de Ruptura en caliente.....	77
3.5.5	Pruebas de ataque químico... ..	78
3.5.6	V Módulo (prueba de flexión).....	79
<i>Capítulo IV</i>		81
<i>Resultados y discusión</i>		81
4.	Etapa1 Caracterización del sistemas refractarios 1, 2 y 3	81
4.1	Sistema refractario 1.....	81
4.1.1	Análisis químico.....	82
4.1.2	Análisis de fases por Difracción de Rayos X (DRX)	82
4.1.3	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	83
4.1.4	Propiedades físicas	85
4.2	Sistema refractario 2.....	85
4.2.1	Análisis químico.....	85
4.2.2	Análisis de fases por Difracción de Rayos X (DRX)	86
4.2.3	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	87
4.2.4	Propiedades físicas	88
4.3	Sistema refractario 3.....	89
4.3.1	Preparación de la muestra.....	89
4.3.2	Análisis de fases por Difracción de Rayos X (DRX)	90
4.3.3.	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	91
4.4	Etapa 1 Prueba en Horno Eléctrico de Resistencias.....	92
4.5	Etapa 1 Prueba en planta piloto MIP.....	101
4.6	Etapa 2 Propuesta de Sistemas Refractarios base MgO-CaZrO ₃	105

4.7 Caracterización de prototipos refractarios base MgO- CaZrO ₃	106
4.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)	106
4.7.2 Análisis Químicos	107
4.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	108
4.7.4 Propiedades físicas	110
4.7.4.1 Densidad en verde	110
4.7.4.2 Densidad de secado... ..	110
4.7.4.3 Densidad de quemado... ..	111
4.7.4.4 Densidad y porosidad aparente.....	112
4.7.5 Resistencia a la compresión en frío.....	113
4.7.6 Módulo de ruptura en frío... ..	114
4.7.7 Módulo de ruptura en caliente.....	115
4.7.8 Prueba de flexibilidad (V modulo).....	116
4.8 Interacción química con Sistemas Refractarios Propuestos	117
4.8.1 Prueba de ataque químico con Clinker de cemento.....	131
4.8.1.1 Ataque químico estático... ..	131
4.8.1.2 Ataque químico dinámico... ..	135
Capítulo V.....	138
<i>Conclusiones</i>	138
<i>Referencias Bibliográficas</i>	139
<i>Índice de Figuras</i>	144
<i>Índice de Tablas</i>	149

Resumen

La mayoría de las industrias a nivel mundial se han visto afectadas por las fluctuaciones de los precios que han tenido en años recientes los combustibles, debido a la escasez de los recursos naturales principalmente, lo que ha dado pie hacia la búsqueda de fuentes de energía alterna que operen de manera responsable, es decir empleando tecnologías limpias que emitan bajas emisiones de carbono convirtiéndose en un verdadero reto.

En México, la situación de las industrias transformadoras se han visto afectadas principalmente por los constantes incrementos en el precio del gas natural, ya que la mayoría de ellas opera con este tipo de combustible, que si bien es cierto es fácil de operar y no genera tanta contaminación, las grandes variaciones en sus precios han hecho que algunas industrias busquen métodos alternos para reemplazo o como provisiones en dado caso que los costos del gas sea muy elevado para seguir produciendo productos a un precio competitivo.

Algunas empresas altamente competitivas han estado trabajando durante algunos periodos con combustibles alternos como lo es coque de petróleo, principalmente cuando el costo del gas natural tiende a estar al alza y para poder competir en el mercado recurren a este tipo de estrategias. Algunas otras se han visto en la necesidad de cerrar o vender sus acciones a empresas extranjeras dejando a medias proyectos que pudieran solventar los altos costos de los energéticos necesarios para su producción.

El proceso de gasificación llegó a ser considerado como una buena alternativa para la obtención de energía en una industria siderúrgica de la localidad, en la cual se realizaron pruebas en un gasificador cuyo combustible alterno considerado fue coque de petróleo, obtenido como subproducto de la destilación del petróleo; uno de los grandes retos para este tipo de reactores es el material refractario a utilizar debido a las condiciones tan críticas de operación como las altas temperatura y la presencia de compuestos altamente corrosivos como níquel y vanadio en el combustible.

La presente investigación se llevó a cabo en dos etapas, la primera consistió en la evaluación de refractarios comerciales disponibles y zirconato de calcio grado reactivo para su posible aplicación en el gasificador de petcoke; la segunda etapa consistió en preparar dos formulaciones de una base refractaria de $\text{MgO} - \text{CaZrO}_3$ y realizar pruebas de reactividad para su posible aplicación en el proceso de gasificación.

La resistencia a la penetración e interacciones químicas fueron los principales aspectos que se evaluaron, obteniendo como resultado propiedades muy atractivas en contra de los fenómenos de corrosión. Así mismo, se pudo desarrollar nueva tecnología refractaria a través de esta nueva generación de refractarios base $\text{MgO} - \text{CaZrO}_3$.

Introducción

Las industrias transformadoras cuyos procesos son dependientes del gas natural se han visto afectadas debido a los constantes incrementos en el precio de adquisición de dicho combustible en los últimos años, lo que ha ocasionado una influencia directa en los costos de operación, dando lugar a la búsqueda de nuevas alternativas que los haga permanecer en la competitividad.

El uso de un gasificador como método alternativo que sustituyera al gas natural en el proceso de obtención de hierro por reducción directa fue motivo de investigación por parte de una industria siderúrgica de la localidad, la cual solicitó el apoyo del Programa Doctoral en Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León para encontrar los posibles mejores refractarios para dicho proceso.

El estudio de la presente investigación se centró en la utilización de un gasificador con alimentación de coque de petróleo como combustible alternativo para la generación de energía empleada en la extracción del hierro. Este nuevo proceso de gasificación, siendo un desarrollo tecnológico, no es tarea fácil ya que para su puesta en marcha requiere principalmente de materiales refractarios con alto desempeño, debido a las severas condiciones de operación a las que serán expuestos. Dichas condiciones son temperaturas extremadamente altas, alrededor de los 1900°C, en atmósferas con contenido de carbono, oxígeno, hidrógeno, además de las cenizas generadas durante la combustión del coque de petróleo, las cuales contienen compuestos altamente corrosivos como vanadio, níquel, azufre y hierro, los cuales al estar en contacto con los refractarios puede generar fases de

bajos puntos fusión. Es por ello que, para poder sustituir el gas natural por el coque de petróleo, en el proceso de gasificación es necesario encontrar un refractario que resista las condiciones antes citadas, siendo el principal reto de la presente investigación ya que si no se encuentra o en su caso se desarrolla un material refractario capaz de trabajar con esas condiciones es imposible dejar de consumir gas natural.

Capítulo I

Hipótesis, objetivos y justificación

1.1 Hipótesis

El estudio de las interacciones químicas originadas en el proceso de gasificación, usando coque de petróleo como combustible, dará pie a la selección adecuada de un revestimiento refractario con propiedades destacables para soportar las severas condiciones de operación generadas durante el proceso de producción del hierro.

1.2 Objetivo general

Desarrollo y evaluación mediante el estudio físico, mecánico, microestructural y químico de un refractario base MgO-CaZrO_3 para el revestimiento de un gasificador usando coque de petróleo como combustible para la producción de hierro.

1.3 Objetivos específicos

- Evaluación química de refractarios convencionales para su aplicación en gasificadores alimentados con coque de petróleo para la producción de hierro.
- Diseñar formulaciones experimentales refractarias.

- Establecer una metodología confiable para la elaboración de refractarios experimentales.
- Dar tratamiento térmico a las probetas refractarias a temperaturas 1650 °C.
- Determinar propiedades físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua) a las probetas refractarias tratadas térmicamente según lo establecido por la norma ASTM C-20.
- Determinar propiedades mecánicas mediante ensayos de resistencia a compresión en frío y módulo de ruptura en frío y caliente en las probetas refractarias tratadas térmicamente según la norma ASTM C-133.
- Determinar la composición mineralógica de las diferentes formulaciones refractarias estudiadas a 1650 °C.
- Analizar la microestructura de las formulaciones refractarias más representativas después del tratamiento térmico a la temperatura de 1650 °C.
- Correlacionar las propiedades físicas y mecánicas con los cambios en composición mineralógica y microestructural a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.
- Evaluar las propiedades químicas al contacto con agentes agresivos producto de las gasificación.

1.4 Justificación

La creciente demanda de combustibles, los altos precios de la energía, las preocupaciones por la seguridad energética, y la escasez de los recursos naturales, impulsa a los gobiernos, a los centros de investigación y a las empresas a trabajar arduamente para diversificar su portafolio de energías alternativas y a continuar con las inversiones en la innovación, despliegue y adopción de energías limpias.

Este paso inevitable hacia una economía de uso eficiente de recursos y de baja emisión de carbono, representa una oportunidad para vigilar (atender) y conseguir una posición competitiva estratégica, no sólo para los gobiernos, sino también para los innovadores, los inversionistas y las empresas.

La transformación global hacia una economía más eficiente en el uso de los recursos y de baja emisión de carbono, ofrece oportunidades y riesgos para casi todas las industrias.

Tecnologías limpias es un término amplio que se refiere no sólo al producto final, sino también a las operaciones y procesos utilizados en su fabricación.

Las empresas deben mantenerse flexibles y adaptables a todas las alternativas de sistemas de propulsión y combustibles de transición de la nueva generación.

Nuevas tecnologías también se están desarrollando para captar, almacenar y utilizar carbono gastado de una manera productiva.

Las compañías deberían de contar con un proyecto de energía renovable interno o fuera del sitio de operación, o provisionarse de un tercero, y su flota corporativa debería funcionar con varios combustibles alternos como coque de petróleo, gas natural, electricidad y/o biocombustibles en caso de ser requeridos.

Capítulo II

Revisión de literatura

2.1 Gasificación

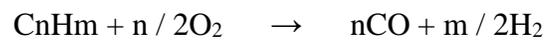
A nivel mundial, en los últimos 10 a 15 años, se dio comienzo al resurgimiento de la tecnología de gasificación principalmente debido al espectacular incremento en los costos de energía, aunado al incremento en la tendencia a largo plazo debido la rápida industrialización y el aumento de la demanda de la energía en países como China y la India.

El interés por usar el coque del petróleo como combustible en la generación de energía calorífica aplicando la tecnología de gasificación es enorme. ^[1-9] Este interés se debe principalmente al incremento en la producción del coque de petróleo como consecuencia del procesamiento de mayores volúmenes de crudos pesados en las refinerías y al incremento en el rendimiento de los productos con alto valor agregado, como la gasolina, turbosina, diesel o combustóleo.

Gasificación se refiere al proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua). Es utilizada en aplicaciones como la generación eléctrica, la fabricación de productos químicos, sustitutos del gas natural, hidrógeno y combustibles.

La gasificación es una tecnología que en la última década ha resultado de gran aceptación para convertir combustibles sólidos como el carbón, biomasa y últimamente el coque de refinería en un gas sintético (ver Figura 1 y 2). Básicamente consiste en convertir un combustible sólido en un gas limpio, libre hasta en un 99 % de compuestos de azufre (H₂S, SCO) y de metales pesados como vanadio y níquel.

La reacción básica de gasificación puede expresarse como sigue:



La composición del gas resultante (gas de síntesis) está formado principalmente de CO y H₂ (alrededor de 90 %) y de N₂, CO₂, H₂O, H₂S y SCO (sulfuro de carbonilo).

Entre las principales compañías a nivel mundial que usan la tecnología de gasificación se puede mencionar a Texaco, Shell, Lurgi y BGL (British Gas/Lurgi) con aplicaciones en países como Estados Unidos de América, Holanda, España, Italia, Japón, India, Sudáfrica, entre otros. ^[10]

Capacidad acumulativa mundial de gasificación

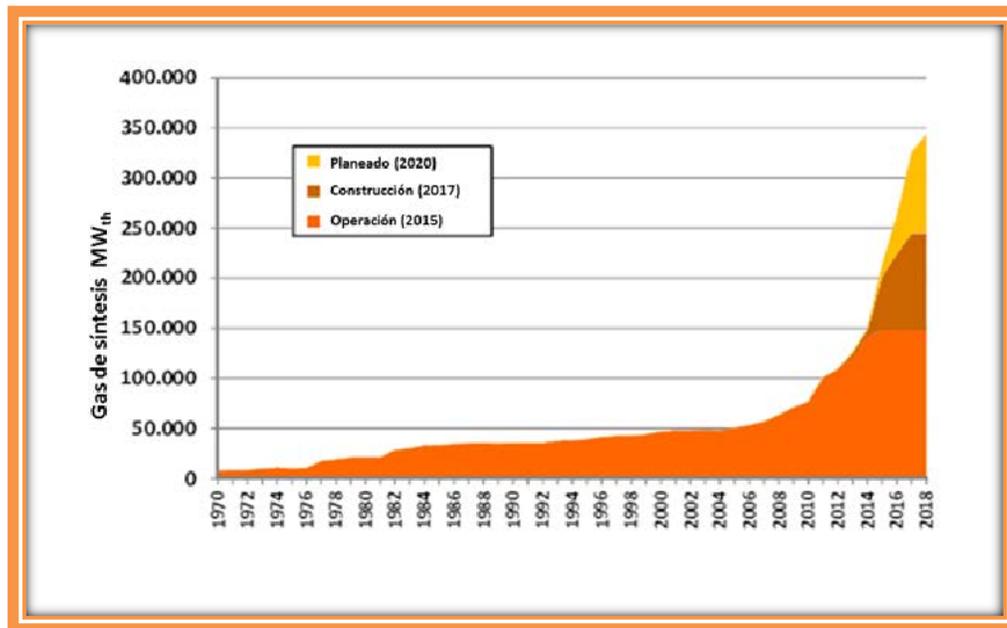


Figura 1. Capacidad acumulativa mundial de gasificación. ^[11]

Gasificación por regiones en el mundo

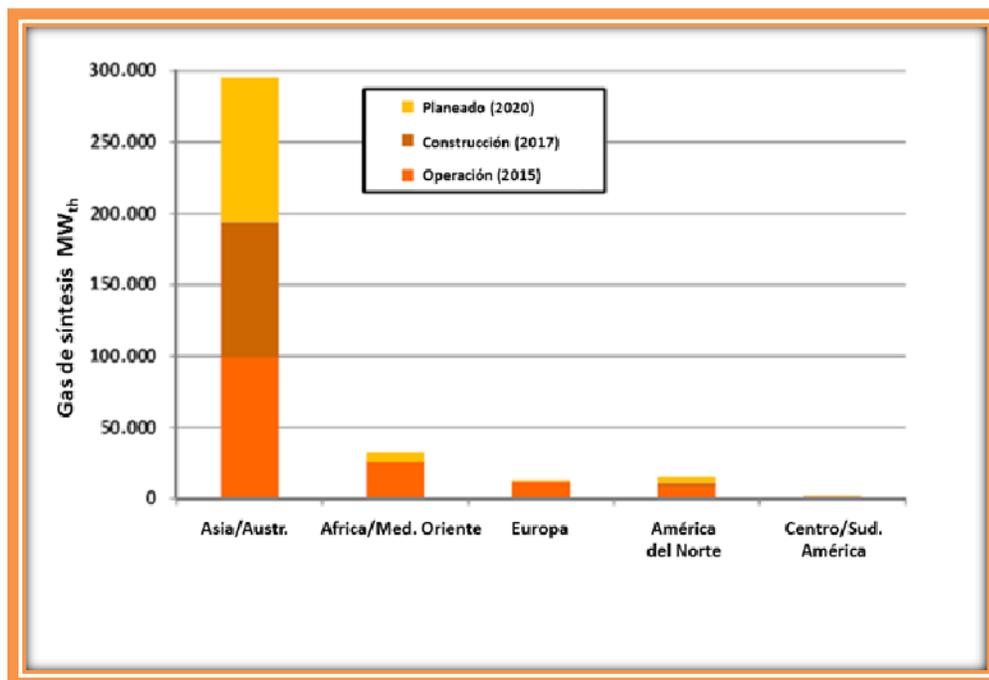


Figura 2. Gasificación por regiones en el mundo. ^[11]

2.2.1 Tipos de Gasificadores

Los reactores donde se realiza la gasificación pueden ser agrupados en tres tipos:

- a) Gasificadores de lecho fijo (moving-bed gasifiers)
- b) Gasificadores de lecho fluido (fluid-bed gasifiers)
- c) Gasificadores de lecho arrastrado (entrained-flow gasifiers).^[12]

2.2.2 Gasificadores de lecho fijo (moving-bed gasifiers):

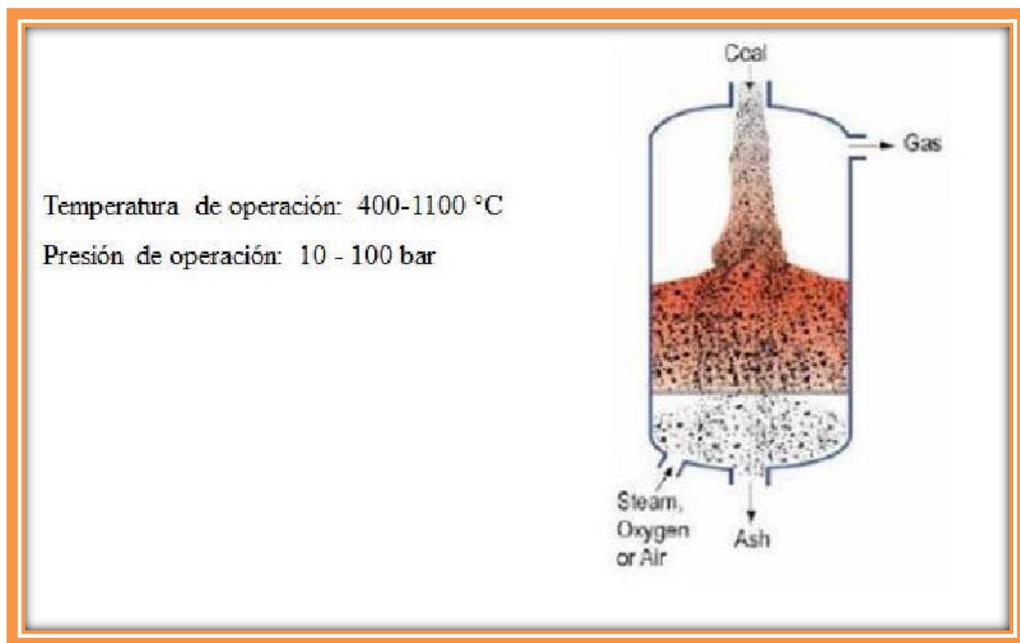


Figura 3. Gasificador de lecho fijo.^[12]

La materia prima se introduce por la parte superior y forma un lecho fijo, que va descendiendo a medida que las partículas se van gasificando y las cenizas se van retirando del fondo. El tamaño de partícula a introducir debe ser entre 6-50 mm. Los tiempos de residencia son elevados. La temperatura de salida de los gases de síntesis suele ser baja, entre 425-650°C, por lo que tienen elevadas eficiencias térmicas. Los rendimientos son relativamente bajos. Existen gasificadores de lecho fijo con o sin fusión de cenizas. El consumo de agentes gasificantes es bajo para este tipo de gasificadores (en el caso de fusión de cenizas el consumo de vapor es elevado).^[12]

Existen dos tipos de gasificadores de lecho fijo denominados “up-draft” y “down-draft” dependiendo de si los agentes gasificantes fluyen a contracorriente introducidos por la parte inferior del gasificador) o en el mismo sentido (introducidos por la parte superior del gasificador) que la materia prima. En el caso de una disposición “up-draft” los contenidos en alquitrán del gas de síntesis son elevados por lo que requiere de una limpieza del gas o reciclaje al reactor. En el caso de una disposición “down-draft” los contenidos en alquitrán son muy inferiores.^[12]

2.2.3 Gasificador de Lecho Fijo “Moving Bed”

El corazón del proceso de Lurgi se encuentra en el reactor, en el cuál los agentes gasificantes (oxígeno y vapor) y el gas de síntesis ascienden en contracorriente a la alimentación del carbón.

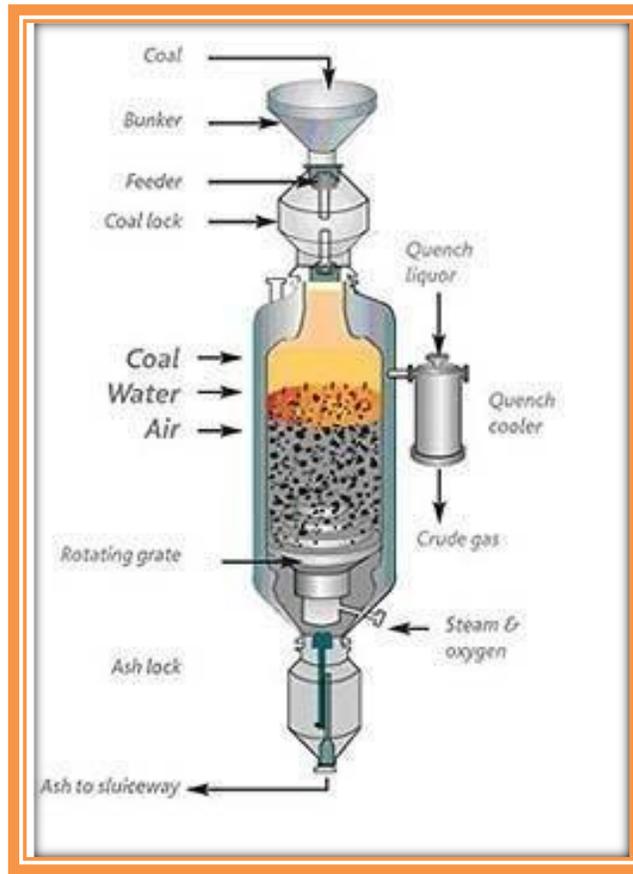


Figura 4. Gasificador de lecho fijo “moving bed”.^[12]

Cuando el carbón pasa al reactor, este es repartido mediante un dispositivo mecánico de distribución, y a continuación, va descendiendo lentamente produciéndose los procesos de secado, devolatilización, gasificación y combustión. Las cenizas de la combustión del carbón no gasificado son eliminadas del reactor a través de una rejilla rotativa y posteriormente caen en una tolva de cenizas, donde se aíslan del reactor y así poder sacarlas al exterior. La introducción de los agentes gasificantes (oxígeno y vapor) se realiza por la zona inferior del reactor y por medio de la rejilla rotativa son distribuidos al reactor.^[12]

En un primer lugar, los agentes gasificantes sirven para enfriar las cenizas a una temperatura de 300°C – 400°C. A continuación los agentes gasificantes entran en la zona de combustión donde el oxígeno reacciona con el carbón para dar lugar a CO₂. Esta es la zona donde se alcanzan las temperaturas más altas del reactor. Luego, el CO₂ y el vapor reaccionan con el carbón en la zona de gasificación donde se produce monóxido de carbono, hidrógeno y metano. La composición del gas a la salida de la zona de gasificación está gobernada por las reacciones de water gas, Boudouard, y metanización. Una vez que el gas sale de la zona de gasificación entra en las zonas de devolatilización y posteriormente en la de secado (desvolatilización, precalentado y secado del carbón que entra). Durante este proceso de desvolatilización y secado el gas pasa de una temperatura de 800°C a 550°C a la salida del reactor. Uno de los resultados de un flujo a contracorriente es el alto contenido en metano del gas de síntesis. Por otro lado, parte de los productos de la desvolatilización están contenidos sin reaccionar en el gas de síntesis como son alquitranes, fenoles y amoniaco, pero también una amplia gama de hidrocarburos. La mayor parte de la eliminación de estos materiales se realiza a la salida del reactor por medio del enfriamiento en un intercambiador/condensador en el que la mayoría de los hidrocarburos con un punto de ebullición elevado y el polvo arrastrado del reactor es condensado y/o lavado.

Estos gasificadores comerciales operan a presiones entre 25-30 bares aunque existe alguna planta de demostración que ha trabajado a 100 bares. Una de las características del gasificador de Lurgi es su baja demanda de oxígeno y su elevado consumo de vapor.^[12]

2.2.4 British Gas/Lurgi (BGL) slagging gasifier (Gasificador BLG)

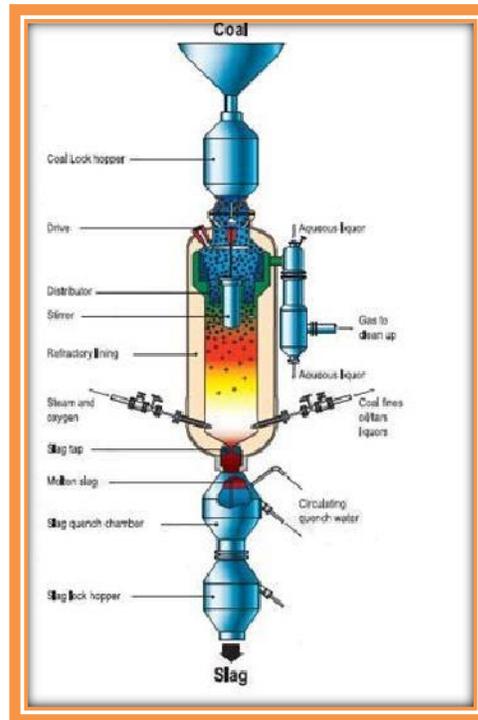


Figura 5. Gasificador British Gas/Lurgi (BGL). ^[12]

La parte superior del gasificador BGL es idéntica al gasificador de Sasol-Lurgi. Su parte inferior está totalmente rediseñada. No existe rejilla en su parte inferior. La rejilla del gasificador de Lurgi tenía dos propósitos: distribución de la mezcla oxígeno-vapor y eliminación de cenizas.

Esta función es realizada por un sistema de tuyères (tubos refrigerados con agua) situados por encima del nivel del baño de ceniza fundida desde los que se introducen los agentes gasificantes (oxígeno-vapor). La parte más baja del reactor incorpora una cámara de enfriamiento a donde la ceniza pasa a través de un sumidero. La ceniza fundida es enfriada

con agua y solidificada.^[12]

La ceniza solidificada pasa a una tolva presurizada, donde es aislada del reactor para poder ser eliminada al exterior.

En comparación, se consigue una disminución considerable del consumo de vapor y algo menos de oxígeno resultando una mayor producción de gas de síntesis por unidad de carbón y una menor producción de productos de pirólisis. Además, el contenido de CO₂ en el gas es menor y el de metano es la mitad.^[12]

2.3 Gasificadores de lecho fluido (fluid-bed gasifiers)

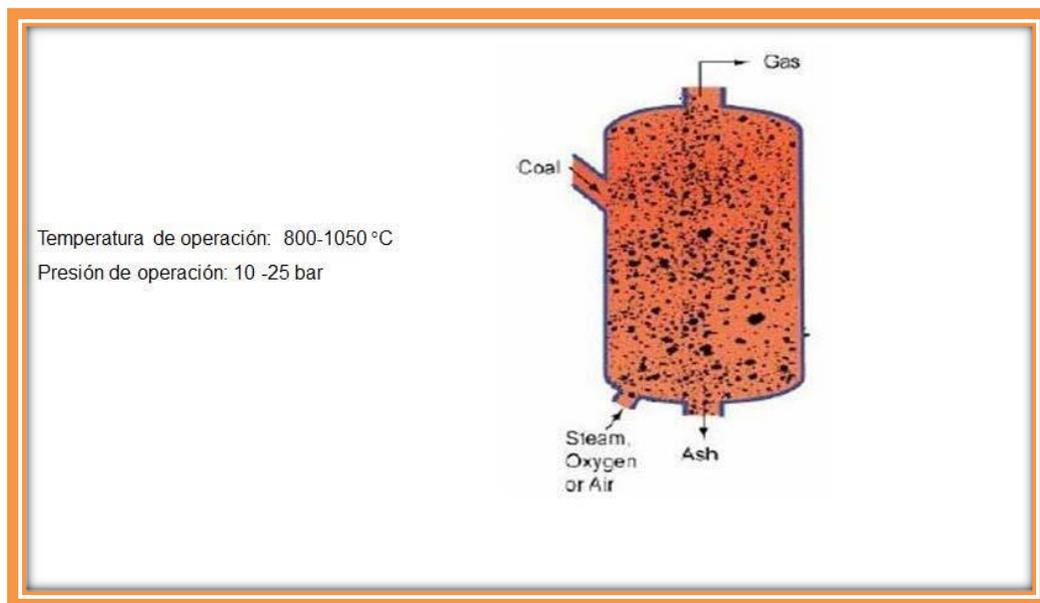


Figura 6. Gasificador de lecho fluido “fluid-bed gasifiers”.^[12]

Una de las ventajas más importantes de la gasificación en lecho fluidizado es la uniformidad conseguida en la distribución de temperatura en el lecho, puesto que el

movimiento de las partículas favorece un mejor contacto gas-sólido, propiciando un mejor mezclado. El gas utilizado para fluidizar el material del lecho puede ser aire, oxígeno, vapor, gas resultante de un reciclado, o una combinación. Los gasificadores de lecho fluidizado pueden ser dimensionados para instalaciones de mediana y gran escala y son los más adecuados para situaciones donde hay una relativa demanda constante del gas resultante.^[12]

Esencialmente, todas las instalaciones gasificadoras de grandes dimensiones construidas y probadas en la última década usan diseños de lecho fluidizado. El gas resultante existente del gasificador típicamente tiene altos niveles de partículas como resultado de la turbulencia en el reactor. Las partículas consisten en cenizas originadas por la biomasa y partículas finas que escapan del lecho. Dentro de esta clasificación, se pueden encontrar gasificadores de lecho fluidizado burbujeante y de lecho fluidizado circulante.^[12]

2.3.1 The High-Temperature Winkler (HTW) process

El sistema de alimentación se compone de una tolva presurizada y un tornillo de alimentación para el transporte del carbón desde el depósito de carga de alta presión.

El proceso HTW incluye recuperación de calor del gas de síntesis mediante intercambiadores que hacen enfriar el gas de una temperatura de 900°C a 300°C.

Un filtro cerámico de candelas elimina las partículas del gas de síntesis aguas debajo de su enfriamiento.^[12]

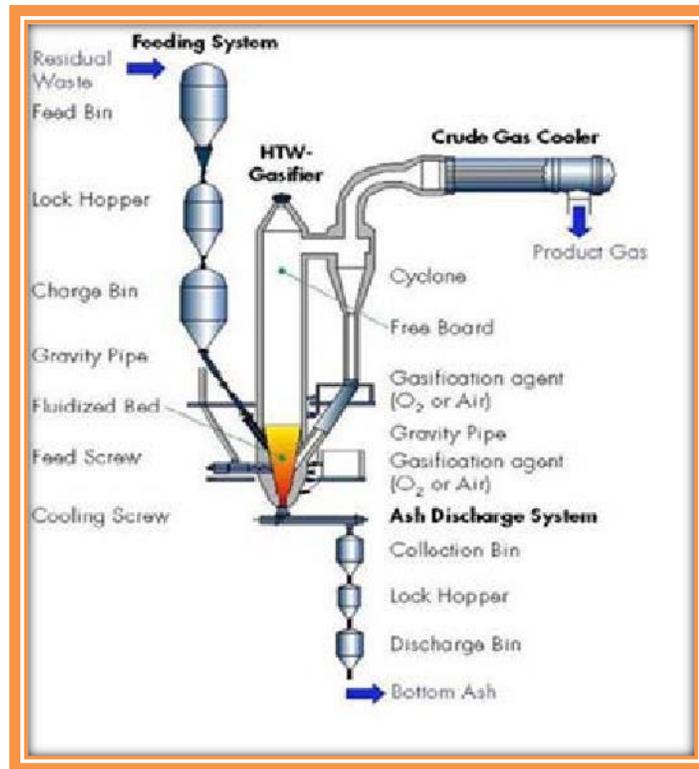


Figura 7. Gasificador “High Temperature Winkler-HTW”.^[12]

El objetivo perseguido con el aumento de la presión era aumentar el rendimiento y reducir la energía de compresión. El objetivo del aumento de la temperatura era mejorar la calidad del gas y aumentar la conversión del carbón. De hecho un ciclón a la salida es utilizado como una medida adicional para aumentar la conversión del carbón.^[12]

2.3.2 The KBR transport gasifier

La gasificación en lecho fluido también es utilizada en un régimen de alta velocidad. Tal

es el caso del gasificador Kellogg Brown and Root transport gasifier, para lo cual la velocidad del gas debe ser de entre 11-18m/s.^[12]

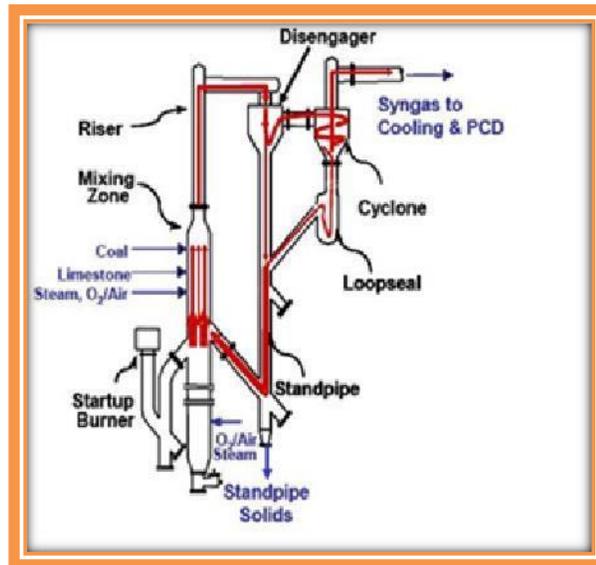


Figura 8. Gasificador “Kellogg Brown and Root transport-KBR”.^[12]

El carbón y el sorbente (piedra caliza para la eliminación de azufre) son alimentados al reactor por separado a través de dos tolvas presurizadas. Estos son mezclados con los agentes gasificantes (aire y vapor) y con los sólidos recirculados que ascienden a la zona de mezcla. Además, se introducen agentes gasificantes por la parte inferior del reactor (aire, oxígeno y vapor). El gas arrastra los sólidos de la zona media a la zona más alta.

A continuación el gas pasa a través del desacoplador (disengager) a un ciclón donde las partículas son capturadas y devueltas al reactor. El gas de síntesis limpio pasa a través de un enfriador y a continuación a través de un filtro de cándelas.

El sorbente añadido al combustible reacciona con el azufre para dar lugar a CaS. El sulfuro

de calcio es eliminado junto con una mezcla de char y cenizas del reactor a través del “standpipe” por medio de un tornillo enfriador. Estos sólidos y los finos del filtro de candelas son quemados en un lecho fluido atmosférico.^[12]

2.3.3 Tecnología U-Gas

Tras triturar el carbón es introducido en el reactor de gasificación a través de una tolva presurizada. La gasificación tiene lugar en el lecho fluido con agentes gasificantes como el aire u oxígeno y vapor. Los agentes gasificantes son introducidos al lecho fluido mediante una rejilla inclinada, que sirve como distribuidor y salida de cenizas. La ceniza se descarga a través de tolvas presurizadas que contienen un baño para su enfriamiento. El gas de síntesis que sale por la parte superior del gasificador todavía contiene partículas finas que son eliminadas en dos o tres ciclones y recicladas de nuevo al reactor del gasificador.^[12]

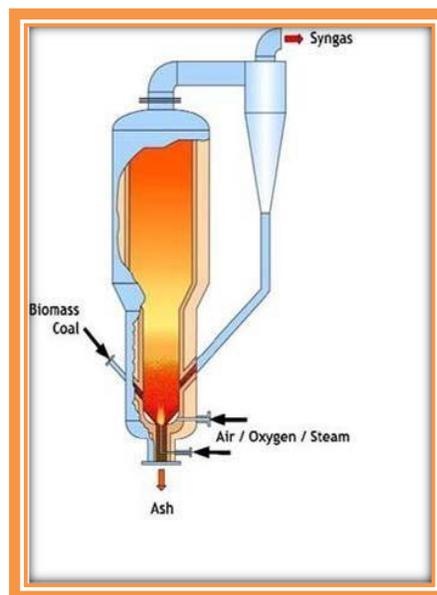


Figura 9. Gasificador de tecnología “U-gas”.^[12]

2.4 Gasificadores de lecho arrastrado (entrained-flow gasifiers)

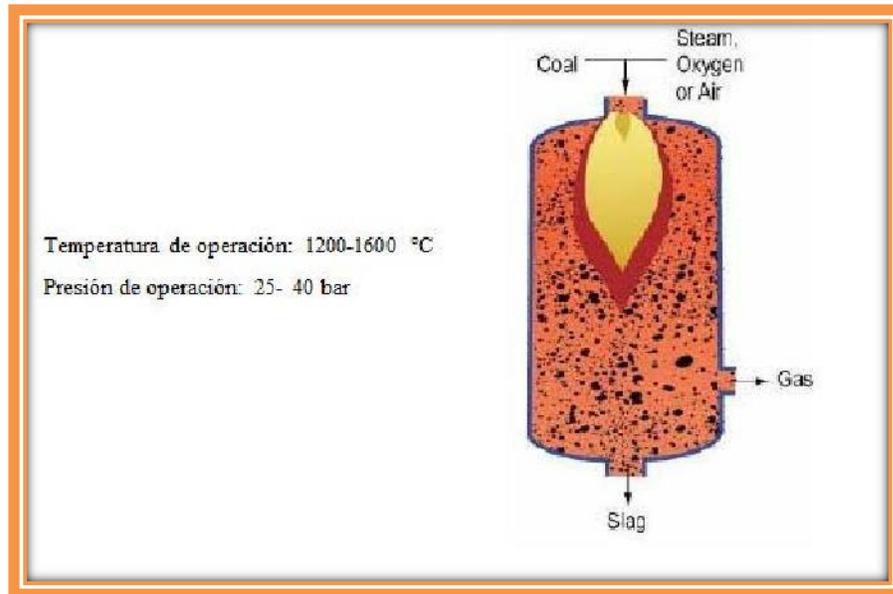


Figura 10. Gasificador de lecho arrastrado: alimentación húmeda “slurry”.^[12]

En los gasificadores de lecho arrastrado (entrained-flow gasifiers), la materia prima fluye paralelamente a los agentes gasificantes (de la misma forma que las calderas de carbón pulverizado). Se caracteriza por una temperatura elevada y bastante uniforme en el reactor. Como consecuencia de las altas temperaturas, las cenizas del carbón se funden formando escorias que fluyen hacia el fondo de la cámara de reacción, donde son enfriadas y retiradas. El tamaño de partícula a introducir debe ser menor de 0.1 mm. Los tiempos de residencia para el caso de este tipo de lechos son muy cortos. La temperatura de salida de los gases de síntesis es muy elevada, entre 1250-1600 °C. El consumo de agentes gasificantes es elevado.^[12]

2.4.1 Proceso GEE

El proceso GEE de gasificación de carbón utiliza una mezcla acuosa de alimentación descendente en un gasificador de lecho arrastrado. El depósito del reactor es una vasija con un frío revestimiento refractario. Al igual que con los residuos líquidos y gas natural, GEE mantiene la flexibilidad en los conceptos de refrigeración del gas de síntesis, ofreciendo una caldera radiante, un enfriador total de agua o una combinación de las dos. La elección entre una de esas tres alternativas en una cuestión económica en función de la aplicación específica. A continuación del enfriamiento el gas de síntesis pasa por un scrubber.^[12]

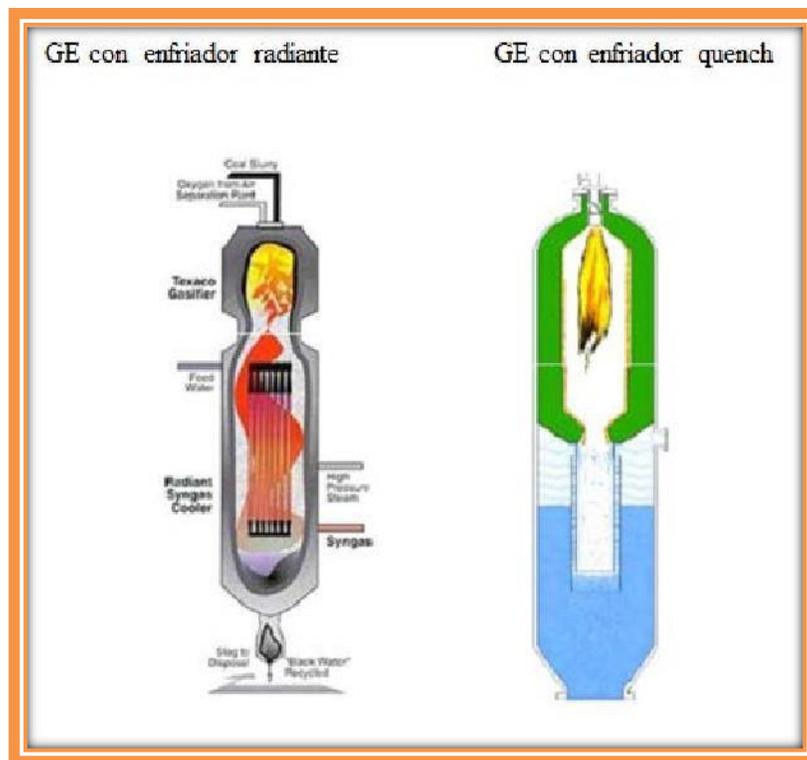


Figura 11. Gasificador tipo GE. ^[12]

El carbón o coque de petróleo es humedecida y molida a un tamaño de partícula de 100 μm y obteniendo una mezcla acuosa con equipos convencionales. La mezcla acuosa es cargada al reactor mediante una bomba de membrana. La presión del reactor es de 30 bares para aplicaciones IGCC y de 70-80 bares para aplicaciones químicas. La mezcla acuosa es introducida al reactor junto con el oxidante (normalmente oxígeno) a través de un quemador, situado en el centro de lo alto del gasificador. La gasificación se lleva a cabo a temperaturas de fusión de cenizas, típicamente sobre 1425°C , dependiendo de la calidad de las cenizas del combustible de alimentación.^[12]

2.4.2 Gasificador ECUST

El gasificador ECUST puede acomodar tanto la alimentación húmeda (slurry de carbón-agua), o aplicaciones de la alimentación en seco (a través de N_2 o CO_2). El gasificador de flujo arrastrado incorpora tecnología OMG (opposed multi-burner), y un enfriador de agua en una configuración de flujo descendente. Las condiciones de funcionamiento son dependientes del tipo de alimentación (seco / húmedo), así como el producto final, pero la temperatura del gasificador y las presiones están en el rango de 1.300 a 1.400°C , y de 1 a 3 MPa.^[12]

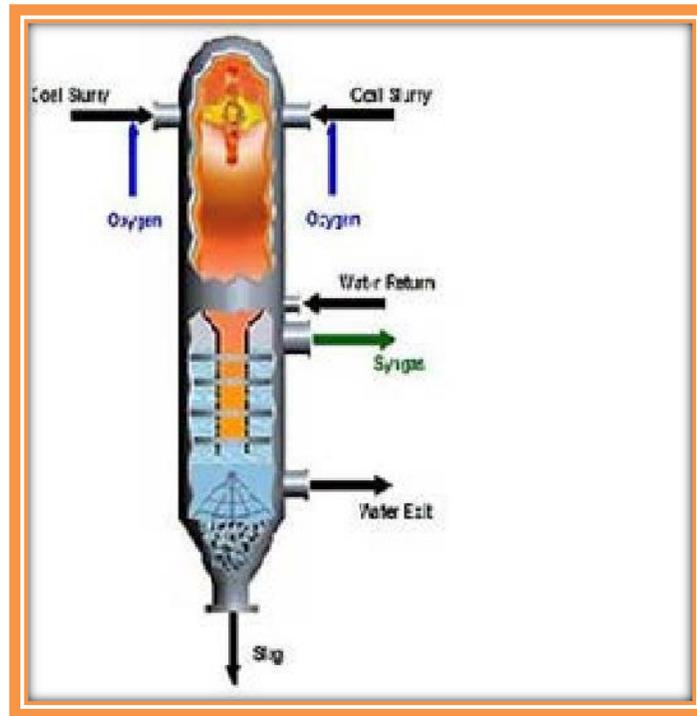


Figura 12. Gasificador tipo ECUST.^[12]

2.4.3 Gasificador E- Gas Conoco Phillips

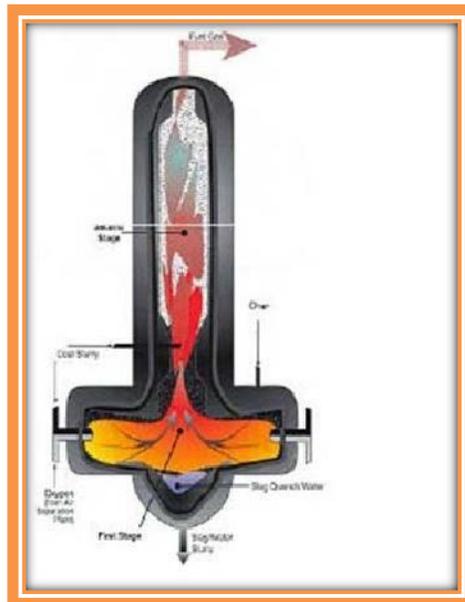


Figura 13. Gasificador tipo E-gas.^[12]

E-Gas es un gasificador de dos etapas de lecho arrastrado con alimentación de mezcla acuosa de carbón y con fusión de cenizas. La combinación de una mezcla carbón-agua y un carbón de bajo rango en un gasificador de una etapa resultaría en una baja eficiencia y un consumo alto de oxígeno. Al añadir una segunda etapa sin fusión de cenizas, este problema ha sido parcialmente mitigado. En el proceso, la mezcla carbón-agua es inyectada en la salida de los gases calientes de la primera etapa (con fusión de cenizas), resultando una salida de gases mucho más fríos, los cuales contienen algo de char. Esta mezcla, con una temperatura de alrededor de 1040 °C, pasa a través de un enfriador y la eliminación de las partículas arrastradas se realiza en un filtro de candelas.

El char recuperado es entonces inyectado junto con oxígeno y/o vapor en la primera etapa del gasificador, que se encuentra a una temperatura de unos 1400 °C.^[12]

La ventaja de este proceso es que aunque el carbón sub-bituminoso es usado e introducido al gasificador como mezcla carbón-agua, a la parte de fusión de cenizas del gasificador sólo es alimentado mediante una corriente de char seco que requiere poco oxígeno para ser gasificado. El calor residual de esta etapa es usado en la etapa de no fusión de cenizas para evaporar todo el agua de la alimentación así como para proporcionar el calor para las reacciones de pirólisis.

La escoria se enfría en un baño de agua en la parte inferior del reactor. Luego es triturada y mediante un sistema continuo de descenso de presión es llevada a la presión atmosférica. El proceso E-Gas es el único que no utiliza tolvas de bloqueo para este fin.^[12]

2.5 Lecho Arrastrado: Alimentación seca

2.5.1 Proceso SCGP y Prenflo

El proceso SCGP y Prenflo son muy similares. Disponen (normalmente cuatro) de quemadores diametralmente opuestos en la pared lateral de la parte inferior del reactor a través de los cuáles el carbón pulverizado se introduce en una fase de alta densidad utilizando gas inerte como gas portador. Estos pequeños nichos donde se alojan los quemadores es parte de lo que queda de los conos de los gasificadores KT.

El principal volumen de gasificación lo constituye la parte del cilindro vertical del gasificador.^[12]

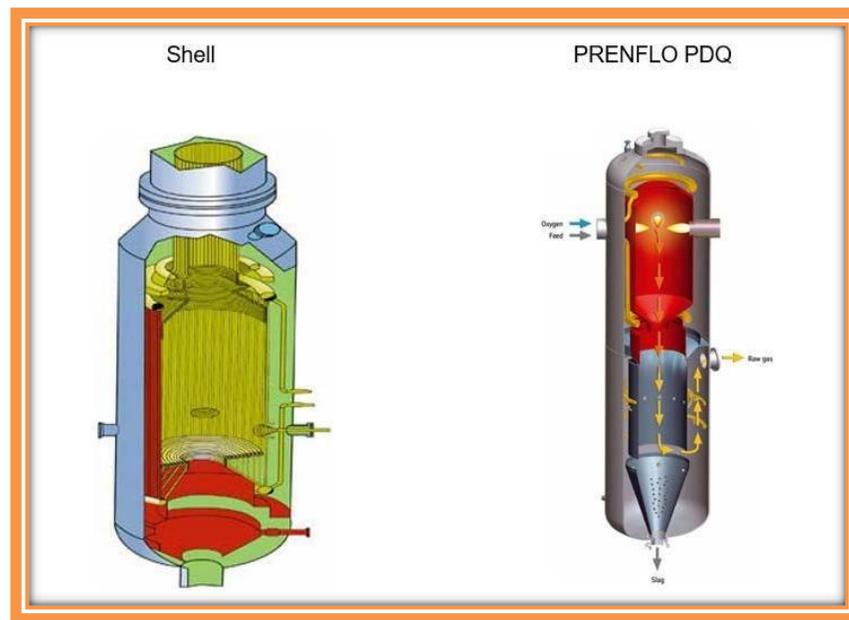


Figura 14. Gasificadores de procesos SCGP y Prenflo. ^[12]

El carbón es molido y secado a un tamaño de menos 90 μm (el 90%), introducido en tolvas presurizadas, transportado como una fase densa en nitrógeno o CO_2 , y mezclado cerca de la boquilla de salida del quemador con una mezcla de oxígeno y vapor. Las reacciones son

muy rápidas, y después de un tiempo de residencia de 0.5-4 segundos, el producto gaseoso sale del reactor por la parte superior.^[12]

La escoria es sacada a través de la parte inferior del reactor donde es enfriada en un baño de agua. La temperatura en el gasificador es típicamente de 1500 °C y la presión de 30-40 bares. La caída repentina de la temperatura de la escoria al entrar en el baño de agua hace que solidifique y quiebre en finos que podría remplazar la arena y agregados del hormigón. La escoria granulada sale del gasificador a través de una tolva presurizada.

La pared del reactor es una pared de membrana cubierta con una mezcla de materiales refractarios, en orden a proteger la pared metálica de la radiación directa y la escoria líquida. En los tubos se genera vapor útil para generación de potencia adicional en un ciclo combinado. La pérdida de calor a través de la pared depende de la cantidad y la calidad de la escoria, el tamaño del reactor, y se encuentra generalmente entre el 2% y 4% del calor de la combustión del carbón alimentado. ^[12]

El gas producido está compuesto aproximadamente de dos tercios de CO y un tercio de H₂. El gas caliente que sale del reactor es enfriado a 900 °C con gas reciclado frío a 280 °C. El enfriador está diseñado de tal forma que los gases calientes y la escoria no se pone en contacto con la pared antes de que ellos estén fríos a una temperatura donde la escoria no sea pegajosa. Después del enfriador, el gas entra en un intercambiador que es utilizado para incrementar la presión de vapor para usarse en un ciclo combinado. El gas sale del intercambiador a una temperatura de 280 °C y pasa a un filtro de candelas donde los sólidos del gas son eliminados. Sobre la mitad del gas es luego reciclado vía un compresor

de gas reciclado para ser usado en el enfriador de gas antes descrito. La otra mitad constituye la producción neta, que es además enfriada en un scrubber de agua. Como alternativa al intercambiador de generación de vapor, Shell ha introducido recientemente un enfriador de agua.^[12]

2.5.2 Gasificador SIEMENS SFG

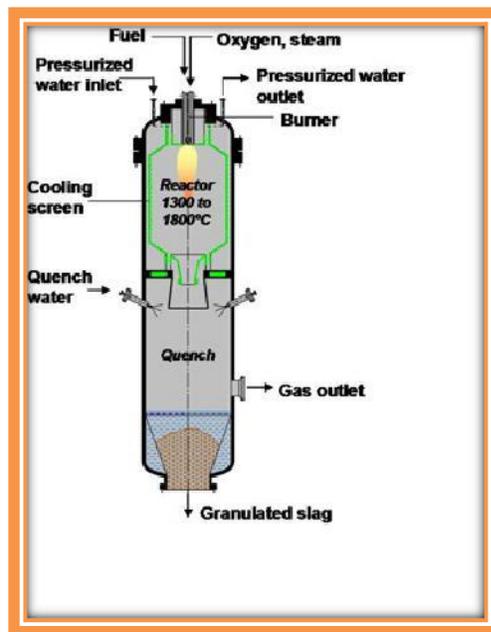


Figura 15. Gasificador tipo Siemens SFG. ^[12]

El proceso SFG se caracteriza por una llama en la parte superior del reactor, donde los reactivos son introducidos al reactor a través de un único quemador montada en su parte central. Este concepto tiene ventajas especiales, además de las de los sistemas de alimentación en seco. Estas incluyen la construcción simple al ser un sistema rotacional simétrico sin ninguna perforación de las paredes del cilindro, las cuales reducen los costes

en equipos. Además, el uso de un único quemador reduce el número de flujos a ser controlados a tres: carbón, oxígeno y vapor).

También, la escoria y los gases calientes salen de la sección de gasificación juntos, lo cual reduce cualquier bloqueo debido a la escoria.

Dentro de estos conceptos comunes hay una serie de distintas variaciones de diseño del gasificador SFG que pueden ser seleccionadas y optimizadas en función de las materias primas. Una de ellas es el tipo de pared de refrigeración utilizada.^[12]

2.5.3 Gasificador tipo MHI

La primera etapa de gasificación (“combustor”) es una combustión en la que se producen muy altas temperaturas. Esta etapa simplifica la separación de la escoria líquida de los gases. En la segunda etapa de gasificación (“reductor”) sólo es introducido carbón sin ningún tipo de oxidante. En las reacciones endotérmicas con el gas de la primera etapa, el carbón es desvolatilizado y los alquitranes son suficientemente fracturados como para que no existan problemas en el enfriador convectivo de la corriente descendente.^[12]

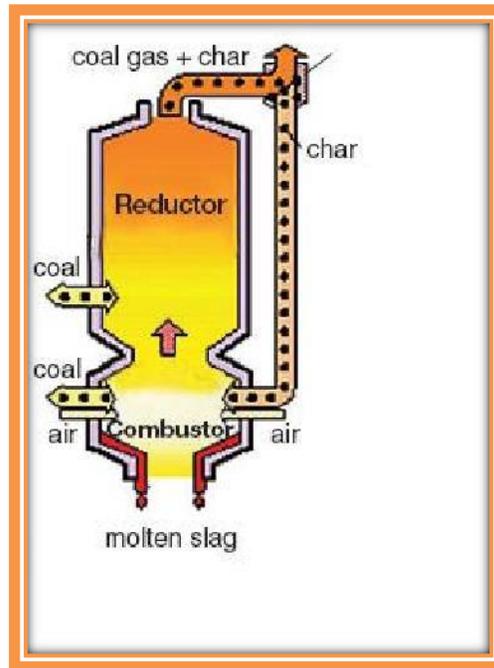


Figura 16. Gasificador tipo MHI.^[12]

2.2.11 Gasificador tipo HCERI

El Instituto Huaneng Clean Energy Research (HCERI), el Instituto de Investigación de Energía antes térmica (TPRI). La tecnología de gasificación HCERI es un seco-alimentación, gasificador refrigerado por agua de dos etapas. La primera etapa del gasificador reacciona de 80 a 85% de la alimentación de carbón con oxígeno puro y vapor de agua. El vapor y el restante 15 a 20% del carbón de alimentación se introducen en la segunda etapa, que funciona a aproximadamente 1400 a 1500 ° C.^[12]



Figura 17. Gasificador tipo HCERI. ^[12]

La temperatura del gas de síntesis de salida se redujo a 900 ° C debido a la reacción de la segunda etapa endotérmica - ayudar a las partículas de escoria que se solidifican, así como la mejora de la eficiencia térmica del gasificador.

La tecnología de gasificación también se puede aplicar a otras materias primas, tales como coque de petróleo, y carbones de baja calidad con un alto contenido de azufre. Equipo disponible en el mercado de captura de azufre puede eliminar eficazmente hasta el 99,9% del azufre de una corriente de gas de gasificación, lo que garantiza el cumplimiento ambiental de la planta. ^[12]

2.5.5 Proceso MIP (Molten Iron Process)^[48]

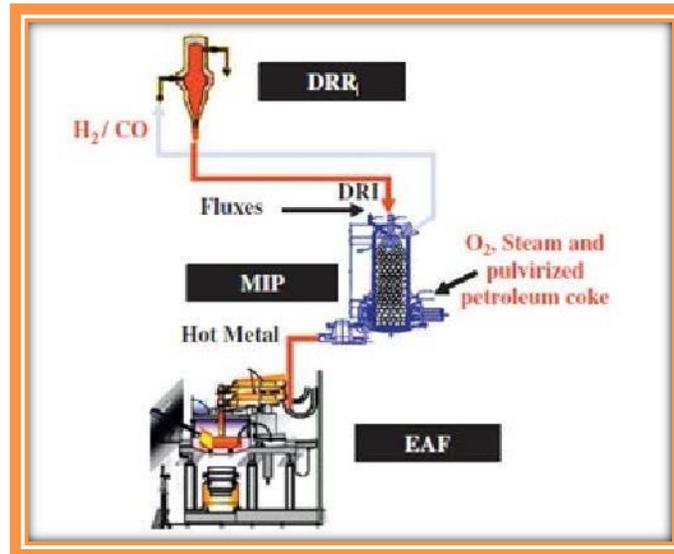


Figura 18. Gasificador para proceso MIP .

Las características que definen proceso de MIP son el flujo a contracorriente y una fundición de hierro de reducción directa. En otras palabras, es una fundición-gasificador. Este proceso implica tres etapas, que son los siguientes: el primero es la reducción de mineral de hierro para producir hierro esponja también llamado hierro de reducción directa, que tiene lugar en un reactor de reducción directa; el segundo es la gasificación de coque de petróleo con la fundición DRI y tiene lugar en un horno gasificador, y la tercera es la refinación de DRI para producir acero en el horno de arco eléctrico (EAF). En proceso de MIP, el oxidante (vapor y O_2) se sopla junto con coque de petróleo pulverizado en la parte inferior del gasificador. El gas combustible bruto producido se mueve hacia arriba a través de un lecho móvil de materia prima sólida compuesta de hierro de reducción directa (DRI) y fundentes. Esta cama se mueve gradualmente hacia abajo como alimentación en la parte inferior del gasificador, donde se funde un lecho fijo compuesto de coque metalúrgico.

Como los flujos de gas combustible en bruto a través de la DRI, se enfría por la alimentación entrante y luego se calienta y fundido. Por lo tanto, hay un perfil de temperatura muy pronunciado en el proceso de MIP, desde 1,900 ° C o más en la parte inferior a 500 ° C en la parte superior. Las características que definen proceso de MIP son el flujo contracorriente y una fundición de hierro de reducción directa.

En resumen las condiciones de los gasificadores y el proceso MIP se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Tipos de Gasificadores y sus características.

	Gasificadores Convencionales			Nuevo Desarrollo
	Lecho arrastrado	Lecho fluido	Lecho fijo	Proceso MIP
Tipos de combustible	Sólido y líquido	Sólido	Sólido	Sólido
Tamaño de combustible (sólido)	< 500 µm	0.5 – 5 mm	5 – 50 mm	0.5 – 5 mm ^a
Tiempo de residencia del combustible	1 – 10 s	5 – 50 s	15 – 30 min	1 – 10 s ^a
Temperatura del gas de salida (°C)	900 – 1400	700 – 900	400 – 500	400 – 500
Temperatura máxima de gas (°C)	~ 1400	~ 1000	~1000	~ 1900
^a Bajo investigación				

2.6 Refractarios para Gasificadores

El revestimiento refractario tiene como función proteger al sistema de gasificación de los compuestos corrosivos gaseosos de alta temperatura y los generados en el entorno de la escoria fundida asociados con la conversión de materias primas de carbono.

El desafiante entorno de servicio dentro de los gasificadores incluye alta temperatura (1300-1600 °C o superiores), variaciones grandes y repentinas de temperatura y tensiones térmicas, alternando condiciones oxidantes y reductoras a alta presión (2.75MPa y mayor), formación de escorias corrosiva y partículas erosivas residuales. Debido a las hostiles condiciones de la gasificación el tiempo de vida útil de los refractarios oscila entre 6 y 18 meses.^[14]

Usualmente los gasificadores tienen de 2 a 6 capas de refractarios, son cilíndricos con alturas entre 1.5 a 25 m de diámetro, un esquema representativo de este se presenta en la Figura 19. La primera capa de refractario (cara caliente) consta de materiales densos, la segunda capa es por seguridad del mismo material, sin embargo su densidad debe ser menor para disminuir su conductividad térmica. Las capas posteriores son utilizadas para promover el aislamiento requerido.^[13]



Figura 19. Esquema representativo del material refractario en un gasificador.^[13]

Debido a esto la movilidad del aire entre las capas de los refractarios debe considerarse y compensarse por la concentración de hidrógeno.

Un error muy común en el diseño de gasificadores es colocar la mayor cantidad de aislante para tener la temperatura más baja posible al contacto con la coraza de acero por razones de seguridad. Sin embargo, debido a esto existe la presencia de vapor e hidrógeno que podrían dañar al acero al pasar el tiempo y así este último perder su resistencia. De tal forma que en muchas ocasiones el material aislante se selecciona con una conductividad mayor para elevar la temperatura y así evitar condensación y reacciones con el acero.

La expansión térmica en cada capa es otro factor a considerar. La temperatura promedio de cada capa se utiliza para calcular la expansión lineal y radial usando los coeficientes de expansión.

Cuando los gasificadores utilizan material de alimentación sólido como es el caso del coque de petróleo, la erosión en la cara caliente representa un problema para los refractarios ya que el material sólido puede ser abrasivo cuando es inyectado a velocidades elevadas dando lugar a la erosión, por tal motivo la vida útil de los refractarios se encuentra en un rango de 3 meses a 2 años dependiendo de las condiciones de alimentación del material sólido. También las escorias producidas debido a los residuos de carbono o coque de petróleo pueden penetrar en la cara caliente y debilitar la microestructura.^[15]

Los refractarios son una parte primordial en los gasificadores ya que cualquier falla en estos no sólo causará el paro del mismo sino de todos los procesos dependientes. Cuando estos son utilizados en procesos de producción del acero, deben de ser lo suficientemente fuertes para soportar su estructura sin el auxilio de la coraza de acero, de tal manera que la resistencia a la compresión es de más importancia que el módulo de ruptura en caliente debido a que las cargas tensiles son escasas. Además, la presencia de hidrógeno en estos procesos es de mucha importancia puesto que posee 7 veces la conductividad del aire y una densidad de 1/14 de la densidad del aire.

Los mecanismos de desgaste en los refractarios están directamente relacionados a la resistencia a escoria. La erosión directa del refractario por escoria ocurre debido a la penetración de esta a través de la porosidad y a la posterior formación de soluciones sólidas que debilitan la microestructura.

Aunque la escoria puede erosionar el refractario, también puede ser útil dentro del proceso ya que si no reacciona con el refractario puede protegerlo formando un recubrimiento en contra de la erosión, También la escoria es muchas veces capaz de vitrificar muchas de las impurezas metálicas cubriéndolas en una estructura tipo arena. Esto estabiliza el material haciendo que su disposición, reciclado o confinamiento sea más fácil.

La bibliografía refiere que los ladrillos refractarios de alto contenido de óxido de cromo fueron los primeros refractarios comerciales en mostrar un mejor desempeño en gasificadores industriales.^[3,4,16] Los revestimientos refractarios pueden estar expuestos a grandes cantidades (100 o más toneladas) de escoria fundida que presenta altos contenidos de Sílice (Si), Hierro (Fe), Calcio (Ca), Aluminio (Al), Vanadio (V) y Níquel (Ni), entre otros y que dicha escoria es la responsable de la disolución química y del astillamiento de los refractarios debido a la penetración de la escoria fundida.^[16]

El uso de aditivos de fosfato en un refractario Cr_2O_3 ha demostrado ser una forma eficaz de aumentar la resistencia a la penetración de la escoria y para eliminar el desconchado estructural de ladrillo refractario.^[4]

El uso de ladrillos de alúmina de alta pureza (Al_2O_3) también ha desempeñado un papel importante en el funcionamiento continuo de gasificadores con una larga vida útil.^[5]

Refractarios monolíticos de alúmina y magnesita en presencia de escoria (24% de Na_2CO_3 , 38% Na_2SO_4 , 1 – 4% Na_2S y 1-4% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a una temperatura de 900-1000 °C exhiben baja resistencia química. Sin embargo, la mezcla de ambos materiales refractarios (alúmina– magnesita) mostró buena resistencia por 20 h.^[17] Finalmente, mullita, alúmina y magnesio aluminato/alúmina han sido probados para las interacciones químicas en gasificadores en presencia de H_2 , H_2S , CO y álcali a temperaturas de 1000 °C durante un período de 100 h. Resultados mostraron la corrosión, erosión y choque térmico, así como fases de bajo punto de fusión debido a la presencia de Na.^[18]

Formulaciones refractarias a base de aluminato de magnesio / alúmina y alúmina pura fueron sometidas a un proceso de gasificación en un reactor MIP para la producción de acero, encontrándose la presencia de fases con un punto de fusión por debajo de 1.900°C, lo cual limita la aplicación de las formulaciones refractarias estudiadas en el proceso de gasificación de coque de petróleo.^[19]

En la actualidad, existe escasa literatura reportada sobre ladrillos refractarios usados como revestimientos para hornos gasificadores de coque de petróleo para la industria del acero, que puedan funcionar a la temperatura de ~1900 °C. Por esta razón, es muy relevante desarrollar materiales refractarios de alto rendimiento que puedan aplicarse en el proceso de gasificación de coque de petróleo, ya que involucra las condiciones agresivas como altas temperaturas, reducción y oxidación de atmósferas y compuestos corrosivos

generados durante la gasificación como azufre (S), óxido de hierro (FeO), pentóxido de vanadio (P₂O₅) y óxido de níquel (NiO) que en contacto con materiales refractarios generan fases de bajo punto de fusión. ^[21].

Tomando en cuenta las necesidades del presente proyecto de investigación y la literatura disponible (ver tabla 2), se han propuesto una serie de materiales refractarios que pueden reunir las condiciones requeridas para el proceso de gasificación del coque de petróleo, en las que principalmente se destacan las siguientes consideraciones:^[22-38]

a) Consideraciones térmicas: De acuerdo con los requerimientos del proceso, es necesario que la temperatura de flama que será manejada en el proceso de reducción directa sea de alrededor de los 1900°C, así como un requerimiento en la velocidad de calentamiento de aproximadamente 40°C/min.

b) Consideraciones químicas: De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada con anterioridad, así como con el análisis de la materia que será alimentada en el gasificador (coque de petróleo), se ha considerado que los elementos principales que pueden atacar el refractario, y a los cuales debe ser resistente son: azufre, vanadio, hierro y níquel.

c) Consideraciones mecánicas: Debido a las condiciones a las cuales estará sometido el refractario, se requiere que este material posea un gran número de propiedades, como son: alta resistencia a la erosión, bajo coeficiente de expansión térmica, alta densidad (baja porosidad), alto módulo de ruptura en caliente.

Tabla 2. Materiales refractarios para gasificadores y sus principales características.^[13]

Materiales Refractarios	Carga Térmica (Temp. de fusión ° C)	Carga Química (Reacciones en distintas atmósferas)
ZrC	3540	Se oxida al aire a 800°C y no es afectado por el hidrógeno hasta los 2727°C ⁽²²⁾ .
C	3550	En presencia de oxígeno comienza a oxidarse a 300°C. A 620°C y 670°C es combustible en presencia de oxígeno ⁽²³⁾ .
MgO	2852	Es estable en aire hasta 2400°C y en hidrógeno hasta 1400°C. Reacciona con el V ₂ O ₅ a los 900°C formando vanadatos. Se reduce en presencia de carbono a partir de 800°C. Reacciona fácilmente con H ₂ O, CO ₂ y ácidos, así como óxidos alcalino térreos ^(24,25) .
ZrO ₂	2700	Es estable hasta los 2500°C y en atmósferas de carbono hasta los 1600°C. Arriba de esta temperatura reacciona con el carbono formando ZrC. En contacto con C, N, H a 2200°C se descompone y forma carburos, nitruros o hidruros. Recubrimientos comerciales (62.97% ZrO ₂) y temperatura máxima de operación de 1900°C han reportado excelente resistencia al ataque por vanadio y ser impermeables a lo gases ⁽²⁶⁾ .
SiC	2700	Es estable en aire hasta 1400°C en servicio continuo y hasta los 1600°C en periodos cortos ⁽²⁷⁾ .
BN	2700	Se oxida a 1100°C y en atmósferas reductoras puede operar hasta 1400°C ⁽²⁸⁾ .
CaO	2570	Se hidrata muy fácilmente en presencia de agua.
Cr ₂ O ₃	2435	Teniendo un contenido 88% de Cr ₂ O ₃ son muy resistentes a la escoria de gasificadores de carbón o petcoque. Se utilizan debido a su alta resistencia a la erosión y a la penetración de escoria ⁽¹⁹⁻³²⁾ .
CaZrO ₃	2300	El uso del zirconato de calcio es de reciente aplicación como material refractario y el efecto químico que puedan tener los diversos componentes del petcoque sobre él no se han estudiado todavía.
Mg ₂ AlO ₄	2135	Espinel de alta pureza liga directa actualmente esta en la etapa de desarrollo por industrias y esta sustituyendo a los de MgO-Cr ₂ O ₃ ⁽³³⁾ .
Al ₂ O ₃	2045	Es estable en aire hasta los 2015°C. y en atmósferas de carbono hasta los 1600°C. En sistemas Alúmina/Yttria-Zirconia Estabilizada, la alúmina ha presentado disolución por V ₂ O ₅ . También se ha reportado resistencia a la corrosión por el V ₂ O ₅ a 800°C y 1900 °C ⁽³⁴⁻³⁸⁾ .

De estos materiales refractarios propuestos se han seleccionado como materia de evaluación para la presente investigación refractarios comerciales de Óxido de Cromo (Cr₂O₃), Zirconato de Calcio (CaZrO₃) reactivo y prototipos de Magnesia – Zirconato de Calcio (MgO – CaZrO₃) para determinar su factibilidad de uso en la gasificación de coque de petróleo.

Capítulo III

Desarrollo experimental

3.1 Introducción

Con el objetivo de evaluar el grado de penetración e interacciones químicas entre los refractarios seleccionados y el coque de petróleo en un rango de temperaturas de 1650 – 1900°C, se realizó un estudio extensivo para determinar la factibilidad de uso de los refractarios en el proceso de gasificación MIP.

Para el desarrollo de esta investigación en la primera parte, se utilizaron las siguientes materias primas:

1. Sistema 1 – Refractario comercial disponible en el mercado – probetas obtenidas a partir de ladrillo refractario comercial compuesto de 60% de Cromo.
2. Sistema 2 – Refractario comercial disponible en el mercado – probetas obtenidas de un refractario comercial de alto contenido de Cromo (90%).
3. Sistema 3 – Material refractario de alta pureza – probetas obtenidas al prensar y sinterizar polvo químico grado reactivo de Zirconato de Calcio cuya pureza es de 99.5%.

El desarrollo experimental comprendió de tres etapas, que consistieron en someter a las probetas refractarias de los sistemas 1, 2 y 3 a ensayos de resistencia al ataque químico estático mediante reactivos en un horno eléctrico a una temperatura de 1650°C (etapa 1) y mediante coque de petróleo en un horno de gas (MIP) a una temperatura de 1900°C (etapa 2).

Posteriormente en base a los resultados obtenidos de las etapas anteriores se determinó realizar dos prototipos de materiales refractarios, compuestos por Magnesia – Zirconato de Calcio cuyas composiciones fueron para el Prototipo 1 50% de Magnesia - 50 % de Zirconato de Calcio y el Prototipo 2 85 % de Magnesia y 15% de Zirconato de Calcio, para evaluar su resistencia al ataque químico en un horno eléctrico estático a una temperatura de 1650°C y determinar su posible aplicación en el proceso de gasificación (etapa 3).

Para la caracterización de los sistemas refractarios se utilizaron las siguientes técnicas experimentales:

- Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X (FRX)
- Difracción de rayos X cualitativa (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando imágenes por electrones retrodispersados así como espectroscopia por dispersión de energía (EDX) con el objetivo de realizar análisis químicos semicuantitativos.

También los sistemas fueron caracterizados a través de pruebas físicas y mecánicas estandarizadas. Cabe mencionar que todos los procesos efectuados en la experimentación se apegaron a las normas establecidas para refractarios que serán mencionadas en el proceso pertinente a su utilización; así como a los antecedentes citados en la revisión bibliográfica.

3.2 Caracterización de Materias Primas

De acuerdo a los requerimientos del proyecto, en el desarrollo de este trabajo se emplearon los tres sistemas descritos anteriormente. Para los sistemas 1 y 2 se cortaron cupones de 5 cm x 5 cm de los refractarios comerciales y para el sistema 3 “Material refractario sinterizado” se pensaron pastillas de 20 gramos de Zirconato de calcio, aplicando 13 Toneladas de presión durante 40 segundos.

Los sistemas 1, 2 y 3 al ser productos comerciales, constan de una serie de especificaciones proporcionadas por el fabricante. Por lo tanto solamente se caracterizaron por FRX, DRX y MEB para fines comparativos.

El prototipo 1 y 2 fueron caracterizados también mediante las técnicas de FRX, DRX y MEB para su análisis químico y se realizaron pruebas de Módulo de Ruptura en Frío, Módulo de Ruptura en Caliente, Resistencia a la Compresión, Densidad, Porosidad, Resistencia a la corrosión química.

Para realizar las pruebas de interacciones químicas en los refractarios, los reactivos sugeridos para dicho propósito fueron seleccionados en base a los análisis químicos y mineralógicos obtenidos del coque de petróleo utilizado.

Los resultados obtenidos de dichos análisis se presentan en el capítulo 4.

3.3 Pruebas de interacción química y penetración

3.3.1 Etapa 1

La etapa 1 consistió en realizar pruebas de penetración e interacción química en los 3 sistemas de probetas utilizando para ello pastillas reactivas. La primera prueba se llevó a cabo sometiendo los 3 sistemas de probetas con las pastillas reactivas de coque de petróleo. De igual forma se realizaron las otras pruebas con cada uno de los reactivos, esto basándose en la siguiente tabla:

Tabla 3. Pruebas de la etapa 1: Sistemas de probetas refractarias – pastillas reactivas.^[13]

Probetas	Pastillas Reactivas					
	Petcoque	Genizas de Petcoque	Escoria Sintética	V ₂ O ₅	NiO	Fe ₂ O ₃
Sistema 1						
Sistema 2						
Sistema 3						

El procedimiento empleado en dichas pruebas fue:

- La pastilla reactiva fue colocada en el centro de la probeta de manera tal que la penetración fuera igual en todas las direcciones.
- Posteriormente las probetas fueron introducidas en un horno eléctrico con resistencias de siliciuro de molibdeno (MoSi_2) que trabaja a una temperatura máxima de 1700°C , sometiendo el ensayo a una temperatura de 1650°C durante 4 horas.



Figura 20. Pruebas de ataque en la etapa 1: 5.1 Acomodo de pastillas reactivas en el centro de cada sistema; 5.2 Horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M modelo BF51524C.^[13]

Las condiciones de calentamiento a las que se sometieron las probetas dentro del horno fueron: incremento de temperatura de 10°C por minuto hasta llegar a 1650°C , permaneciendo a esta temperatura por un tiempo de 4 horas, terminando con el proceso de enfriamiento dentro del horno. Una vez terminadas las pruebas, las probetas pasaron a su preparación para su posterior caracterización.

3.3.2 Etapa 2

Esta etapa se llevó a cabo con la finalidad de evaluar las probetas ante el posible ataque del coque de petróleo a una temperatura máxima de 1900°C utilizando gas natural. Se seleccionaron 4 posiciones dentro del quemador en las cuales las probetas fueron colocadas y de acuerdo a los termopares la temperatura en cada posición fue diferente, variando 100°C de una a otra.

Las pruebas correspondientes a esta etapa se realizaron de acuerdo a la siguiente tabla en la cual se presentan los tipos de probetas para el ataque con coque de petróleo con su respectiva posición.

Tabla 4. Pruebas de la etapa 2: Sistemas de probetas – posición dentro del quemador.

Probetas	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4
Sistema 1				
Sistema 2				

Para realizar el experimento se utilizó la prueba de copa en las diferentes probetas de acuerdo a la ASTM C 874-77^[39] realizando el procedimiento mostrado en la figura 18 y que a continuación se describe:

Con ayuda de un taladro y una broca con punta de diamante cuyo diámetro fue de 9 mm (tomando como referencia el centro de cada probeta), se realizó una perforación de 1 cm, la cual sirvió como guía para la posterior introducción de una broca con diámetro de 38 milímetros.

Las dimensiones finales de la perforación fueron $D = 3.81$ cm de diámetro por $P = 2$ cm de profundidad. Una vez hecha la perforación en cada probeta, se depositaron 5 gramos de coque de petróleo en cada una de ellas utilizando una báscula para su pesaje.

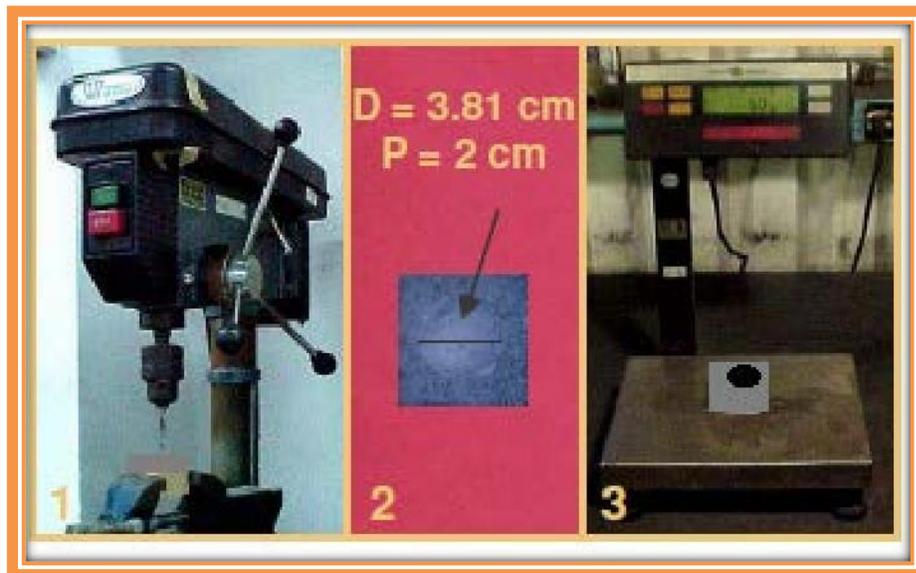


Figura 21. Proceso de preparación de muestras para la etapa 2: 6.1 Taladro marca Wilton cat2530; 6.2 Dimensiones de la perforación en las probetas; 6.3 Báscula^[13]

Una vez preparadas las probetas se colocaron en el interior del gasificador (quemador para pruebas de refractarios) en las posiciones mostradas en el esquema de la figura 19. El quemador fue calentado con gas natural hasta obtener una temperatura máxima registrada en uno de los termopares de 1820°C . Una vez terminada la prueba, las probetas se extrajeron del gasificador para su preparación y posterior caracterización.

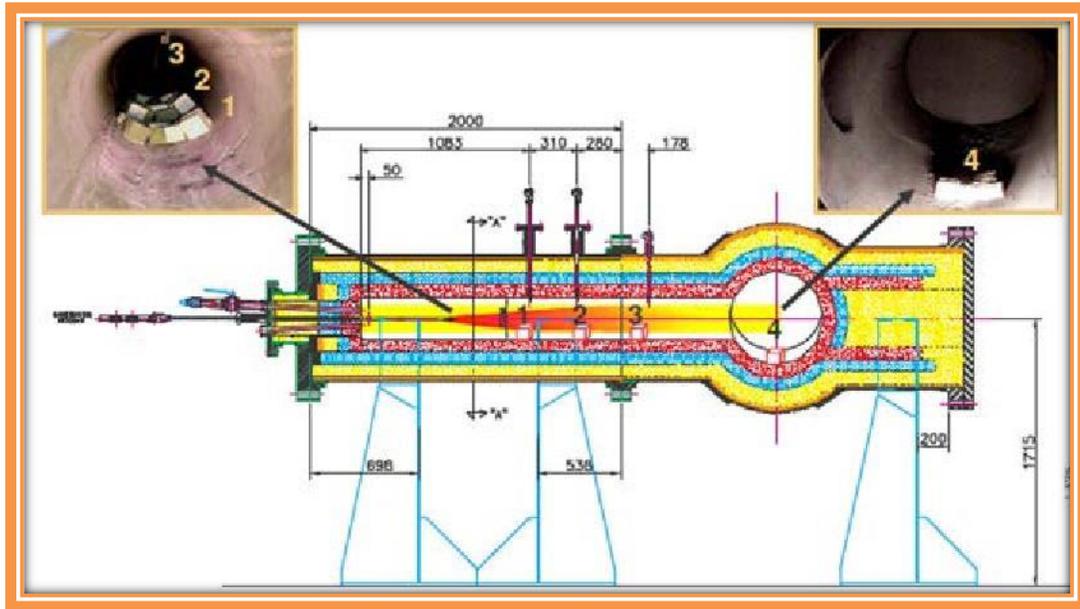


Figura 22. Esquema del gasificador para las pruebas de ataque en la etapa 2.^[13]

3.3.3 Etapa 2. Elaboración de ladrillos refractarios MgO – CaZrO₃

Para la fabricación de los refractarios propuestos identificados como prototipo 1 y prototipo 2 se utilizaron los siguientes materiales en las proporciones mostradas en la tabla 5.

Tabla 5. Diseño de formulaciones refractarias.

	% MgO	% CaZrO ₃	% ZrO ₂
Prototipo 1	50	49.5	0.5
Prototipo 2	85.5	14.5	0.5

Los materiales empleados como materia prima, para la preparación de las formulaciones, estaban constituidos por una mezcla de diferentes granulometrías, por lo que se tuvo que llevar a cabo la reducción en tamaño de algunos de estos materiales, siendo posteriormente cribados, mezclados y homogeneizados para la obtención de la granulometría requerida. La distribución granulométrica de todos estos compuestos se describe en la Tabla 6 y 7, para cada uno de los prototipos. De acuerdo a revisiones bibliográficas con respecto a la distribución de tamaño de partícula y para la elaboración de ladrillos base Magnesita, fue adaptada una distribución granulométrica para esta investigación .^[40]

Tabla 6. Distribución granulométrica de la materia prima utilizada para el prototipo 1.

Materiales	Distribución granulométrica, % peso					
	-4+7	-7+14	-14+30	-30+60	-60	-325
CaZrO ₃	20	44	28	8	-	-
ZrO ₂						100

Tabla 7. Distribución granulométrica de la materia prima utilizada para el prototipo 2.

Materiales	Distribución granulométrica, % peso					
	-4+7	-7+14	-14+30	-30+60	-60	-325
MgO	7	29	22	12	6	24
CaZrO ₃	20	44	28	8	-	-
ZrO ₂						100

La distribución del tamaño de partícula de la materia prima se realizó por medio del uso de un equipo de vibraciones de tamices múltiples (Ro-tap), marca W.S. Tyler Company, además del uso de una mesa vibratoria, Sytron Electric Vibrator (ver figura 23).

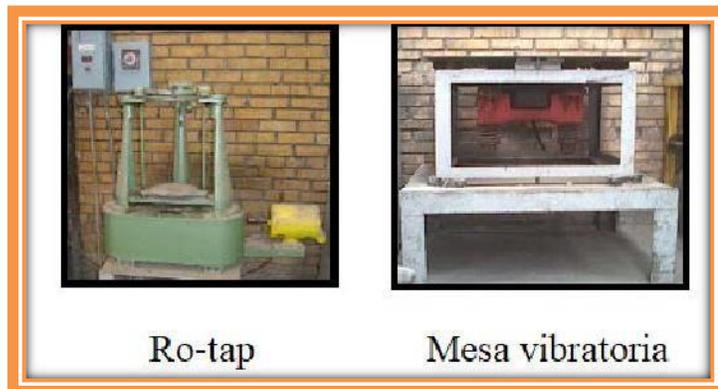


Figura 23. Equipo utilizado para la distribución granulométrica.^[20]

La zirconia se adicionó en forma de partícula fina debido a que, en este tamaño sería más rápida la combinación entre los compuestos presentes. Se resolvió básicamente una distribución discontinua con la finalidad de tener tamaños de partícula grandes intermedios y finos. El lignosulfonato de calcio usado como aglutinante fue adicionado en 3% en peso del total de la mezcla.

Para la preparación de las formulaciones anteriormente descritas, la materia prima fue clasificada y cuidadosamente pesada en una balanza electrónica, y conforme a cálculos realizados se determinó el peso de cada materia prima, con el propósito de preparar 10 ladrillos por cada formulación preparando 60 kg de cada una, de acuerdo a la Tabla 8.

Para ello las cantidades respectivas de cada material por carga (por formulación) fueron colocadas dentro de una mezcladora Eirich (mostrada en la figura 24) para obtener una mezcla homogénea por medio de agitación mecánica durante lapsos de 2-3 minutos entre tamaño de partícula añadido, incrementando a cada carga primero los gruesos, partículas intermedias, posteriormente el lignosulfonato de calcio como aglutinante y en último lugar los finos, teniendo un tiempo total de mezclado de 10 minutos.

Tabla 8. Peso de materia prima para cada formulación (60 Kg).

Formulación	Materia prima, peso Kg			
	MgO	CaZrO ₃	ZrO ₂	Aglutinante
Prototipo 1	28.9545	28.9545	0.291	1.8
Prototipo 2	49.761	8.148	0.291	1.8

Como se decidió utilizar forma de ladrillos rectos, para hacer el cálculo del peso requerido por cada mezcla se tomó en cuenta las dimensiones del molde estándar y usando de la fórmula. $\rho = m/v$, donde ρ es la densidad del producto final, m es masa de la mezcla y v es el volumen del ladrillo.



Figura 24. Mezcladora Eirich.^[20]

Las mezclas preparadas conforme a la formulación planteada fueron compactadas por medio de una prensa hidráulica (Laeis Bucher 1600), aplicando un prensado biaxial, aplicando una presión de 200 bar.

Para lo anterior, fue utilizado un molde de acero recto de una cavidad y con dimensiones de 22.86 x 11.43 x 7.62 cm (9 x 4½ x 3 pulgadas) respectivamente, para proporcionar la forma de cada uno de los 10 ladrillos de las dos formulaciones a partir de los 60 kg mezclados. Dichos ladrillos fueron consecutivamente pesados y medidos para determinar el valor de densidad en verde.

Antes de ser introducidos al horno para su quemado, fue necesario eliminar la humedad del ladrillo, el secado fue llevado a cabo en un horno secador marca Trent (mostrado en la figura 25) a una temperatura alrededor de 120 °C, con un tiempo de permanencia 1 día y medio.



Figura 25. Secador marca Trent para eliminación de humedad.^[20]

Los ladrillos de las dos formulaciones fueron sinterizados en un horno túnel industrial. Los ladrillos fueron expuestos a una temperatura de 1650 °C con un tiempo de permanencia de 56 horas; las condiciones fueron consideradas de esta manera al ser las utilizadas en la práctica para la fabricación de ladrillos comerciales.^[20]

3.4 Técnicas Experimentales

3.4.1 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada Fluorescencia de Rayos X.

Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo (θ) dependiente de su longitud de onda (λ) por la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.

El espectro de emisión de rayos X característicos es relativamente sencillo y la emisión de rayos X es gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el

elemento a cuantificar. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración.

El espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X utilizado en el análisis de las muestras es un equipo Philips PW 2540, el cual se muestra en la siguiente imagen.



Figura 26. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X-Philips PW 2540.

3.4.2 Difracción de Rayos X

La radiación procedente de un tubo de rayos X de longitud de onda λ incide sobre la muestra con un espaciado interplanar, si tiene estructura cristalina, este haz sale reflejado con un ángulo θ de acuerdo con la ley de Bragg ($\sin \theta = n\lambda/2d$). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es donde d es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación, se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

Como en el caso de la dispersión elástica por un átomo, la difracción cristalina se puede interpretar como la reflexión especular de los rayos X por todos los planos del cristal a un ángulo del haz incidente y separados entre sí por la distancia que cumple la ley de Bragg. Por este motivo, los puntos del patrón de difracción se denominan «reflexiones». Para el presente trabajo, la identificación de las materias primas fue realizada mediante la técnica con muestras pulverizadas; cada una de ésta fue molida en un pulverizador con la finalidad de obtener un tamaño de partícula fino, y después colocada en un porta-muestras de acero para proceder a su análisis.

La caracterización de las materias primas se realizó en un equipo marca Philips modelo X'pert como el mostrado en la figura 27, utilizando un voltaje de 50 kV, una amperaje de 40 mA y radiación de $K\alpha$ Cu, con una longitud de onda 1.5405 Å. Se trabajó con ángulos 2θ de 5 a 70° realizando conteos cada segundo durante 30 minutos.



Figura 27. Difractómetro Philips modelo X'pert.

3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra electrodensa (opaca a los electrones) un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30kV.

El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La variación morfológica de la muestra entrega diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X, etc.) que son recogidas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Un microscopio electrónico de barrido funciona con un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, de las siglas en inglés Field Emission Gun. Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la columna, éste es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra (toda la trayectoria de los electrones debe estar en vacío, de lo contrario, los electrones colisionarían con las moléculas de aire y serán absorbidos). Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas que mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas son proyectadas en un tubo de rayos catódicos (CRT).

Cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos:

1. **Electrones secundarios:** La propia muestra emite electrones secundarios debido a la colisión con el haz incidente para generar imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50 eV, por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.
2. **Electrones retrodispersados:** Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image).
3. **Absorción de electrones:** La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce la diferencia de contraste en la imagen.
4. **Emisión de rayos X:** Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar análisis químicos mediante espectroscopía por dispersión de energía y de longitud de onda (EDS y WDS).

5. Emisión de electrones Auger: Cuando un electrón es expulsado de un átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar esta vacancia resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa (electrón Auger). Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Para el presente trabajo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360 LV, mostrado en la figura 28, de alto vacío, equipado con detector de electrones secundarios y retrodispersados, que cuenta con una sonda de rayos X para dispersión de energía, utilizando un voltaje de 20 kV.



Figura 28. Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6360 LV.

3.5 Técnicas de caracterización física y mecánica de refractarios^[41-47]

Con el objetivo de evaluar las propiedades de los ladrillos refractarios en base MgO-CaZrO₃ se realizaron las siguientes pruebas:

- Propiedades físicas (porosidad, absorción de agua y gravedad específica)
- Resistencia a la compresión en frío
- Modulo de ruptura en frío
- Modulo de ruptura en caliente
- Ataque estático
- V Modulo

3.5.1. Propiedades físicas ^[43]

Esta prueba fue realizada bajo la norma estándar ASTM C 830-93. Las probetas ensayadas son de forma cilíndrica con un diámetro de 50mm y altura de 50mm. Se obtuvieron cinco probetas de cada formulación mediante el uso de dos cortadoras (ver figura 29) teniendo como medio de lubricación el agua. En el primer corte, se obtuvieron las probetas en forma cilíndrica y mediante el segundo corte se le dio la altura requerida a la probeta. Posteriormente se les llevo a un secador donde permanecieron ahí durante 12 horas para después proseguir con la determinación de la porosidad aparente, el porcentaje de absorción de agua y la gravedad específica aparente.



Figura 29. Procedimiento realizado para la evaluación de las propiedades físicas^[20]

El procedimiento seguido para la evaluación de las propiedades anteriormente mencionadas se describe a continuación: se determinó el peso en seco (D) de las probetas secándolas a una temperatura de 120°C durante 10 horas. Después se saturaron las probetas colocándolos en un contenedor y haciendo vacío durante 30 minutos; seguido de esto, se dejó que el agua entrara al contenedor manteniendo el vacío por 5 minutos, posteriormente se cerró la línea de vacío y se presurizó el contenedor por el aire comprimido o la presión de la bomba, se mantuvo una presión de vacío de 30psi. durante una hora. Por último, se liberó la presión y se prosiguió a pesar las probetas en peso suspendido (S) y peso saturado (W).

La obtención del peso suspendido (S) fue realizado sosteniendo la probeta en un alambre de cobre colgado de un brazo de la balanza. Una vez determinado el peso suspendido, se retira la probeta del alambre y cuidadosamente usando una tela de algodón se rueda la probeta eliminando las gotas de agua de la superficie, después colocando en la balanza la probeta y midiendo el peso saturado (W).

3.5.2. Resistencia a la compresión en frío

Para la prueba de la resistencia a la compresión ^[44] se utilizaron 5 probetas de cada una de las cinco formulaciones propuestas siguiendo la norma estándar ASTM C 133-97, son probetas de forma cilíndricas de 50mm de diámetro por 50mm de altura. Cabe mencionar que las mismas probetas utilizadas para la determinación de la porosidad son usadas en esta prueba.

La prueba se realizó en una prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 (ver figura 30), proporcionada por la empresa RHI Refractories. La prueba consistió en colocar la probeta alineada con el centro del cabezal de presión, se le aplica la presión a la probeta controlando la velocidad de carga con el software de la máquina. La carga máxima es la que es reportada.



Figura 30. Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747, utilizada en la prueba de Compresión en Frío^[20]

3.5.3. Módulo de ruptura en frío ^[44]

Esta prueba se realizó en una prensa hidráulica Tinus Olsen 143747 de la empresa RHI Refractories. Bajo la norma estándar ASTM C 133-97, se ensayaron cinco ladrillos refractarios rectos de cada formulación propuesta en el presente estudio con dimensiones de 228 x 114 x 76 mm.

El procedimiento consistió en colocar al ladrillo refractario entre los cilindros de soportes o apoyo; entre ellos existe un espaciamiento de 7" (0.1778m). La carga es aplicada a la mitad de la distancia del espaciamiento hasta que el ladrillo refractario se fracture. Se registra la carga máxima al momento de la ruptura (ver figura 31).



Figura 31. Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747, utilizada en la prueba de Módulo de Ruptura en Frío.^[20]

3.5.4. Módulo de ruptura en caliente ^[45]

Esta prueba se realizó en un horno eléctrico a 1260°C. La prueba se llevó a cabo bajo la norma estándar ASTM C 583-80 se ensayaron cinco probetas con dimensiones de 6" x 1" x 1" (152 x 25 x 25mm). El procedimiento realizado fue el mantener lo más posible las superficies originales del ladrillo, mientras se obtiene la forma de las probetas usando una cortadora de disco de diamante y utilizando agua como refrigerante (ver figura 32), una vez que se obtuvieron las probetas se llevaron al secador manteniéndolas durante 12 horas a una temperatura de 120°C.



Figura 32. Procedimiento para obtención de probetas para el Módulo de Ruptura en Caliente.^[20]

Ya secas las probetas, se colocaron en un guía que tiene el horno eléctrico y se va recorriendo una a una las probetas registrando la carga a la cual se fracturó cada probeta, en el final de horno caen las probetas ya ensayadas (ver figura 33).



Figura 33. Método de ensayo para la obtención del Módulo de Ruptura en Caliente.^[20]

3.5.5. Pruebas de ataque químico

Con el objeto de evaluar la estabilidad química de cada una de las formulaciones propuestas en el presente estudio en presencia de los componentes del petcoke, se utilizó un ladrillo refractario recto de 9" x 4 ½" x 3" de cada formulación y se seccionó una parte de cada ladrillo para obtener probetas cúbicas de 4 ½" x 4 ½" x 3". Y se realizaron las mismas pruebas de ataque estático de la etapa 1. (Sección 3.3.1).

3.5.6. V Módulo (Prueba de flexión)

Los ladrillos refractarios en servicio, están sometidos a una combinación de esfuerzos de compresión y tracción. El ensayo de flexión es llevado a cabo para obtener los parámetros que sirven para el diseño de materiales que se encontrarán sujetos en servicio a esfuerzos combinados de tensión-compresión (como en los hornos rotatorios) teniendo como objetivo, probar que estos materiales tengan la capacidad de soportar un rango de deformación sin llegar a fracturarse.

Mediante el ensayo de flexión, la superficie superior de la pieza está sometida a un esfuerzo de compresión mientras que la superficie inferior está sometida a esfuerzos de tracción.

El procedimiento para el desarrollo de la prueba del V Modulo fue el siguiente: se utilizaron un total de 6 probetas con dimensiones de 130 x 20 x 15 mm (ver figura 34). Se condujeron pruebas mediante el método de tres puntos en cada una de las probetas a temperatura ambiente mediante el uso de una máquina universal, aplicando carga de 0.1 MPa/seg hasta producir la fractura.



Figura 34. Prueba de V Módulo.^[20]

Capítulo IV

Resultados y discusión

4. Etapa 1 Caracterización de Sistemas refractarios 1, 2 y 3

4.1 Sistema refractario 1

4.1.1. Composición química

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés), se determinó el análisis químico del sistema refractario 1 (ver Tabla 9), haciendo uso de un equipo de fluorescencia de rayos-X marca Philips modelo PW 2400.

Para el sistema refractario 1 con un porcentaje de pérdida por ignición de 0.1087%, se registró un contenido de óxido de cromo (Cr_2O_3) de 67.493% en peso y un contenido de 11.169% en peso de circonia (ZrO_2). En base a estos porcentajes se deriva el nombre comercial de este tipo de ladrillo conocido como Zirchrom 60.

Tabla 9. Composición química del sistema refractario 1.

Materia Prima	Compuesto (% en peso)									
Sistema 1	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Cr_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	ZrO_2	P.I.
	5.243	13.172	0.596	67.493	0.775	0.697	0.275	0.206	11.169	0.1087

4.1.2 Análisis de fases por difracción de rayos-X (DR-X)

La identificación de fases cristalinas para el sistema refractario 1 fue determinada empleando un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) operado a 45 kv y 40 mA y un detector X' Celerator con una geometría Bragg-Brentano. Las condiciones fueron en un rango de ángulo de reflexión de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con un paso de escaneo de 0.01 y 60 s por paso en un modo continuo.

En la figura 35, se muestra la difracción de rayos-X (técnica en polvo) correspondiente al sistema refractario 1. En el patrón de difracción se pueden identificar como fases cristalinas principales a la eskolaíta, la badeleyita y el corindón.

La eskolaíta es la forma mineral del óxido de cromo (III)- Cr_2O_3 con una densidad de 5.18 g/cm³ y alto punto de fusión de 2435°C, la cual cristaliza en el sistema hexagonal compacta.

La badeleyita es la forma mineral de óxido de circonio- ZrO_2 con una densidad de 5.7 g/cm³ y un punto de fusión de 2700°C. La forma estable para la ZrO_2 a temperatura ambiente de 25°C es la monoclinica. Al aumentar la temperatura, a 1170 °C, la zirconia monoclinica se transforma a una estructura tetragonal. La forma tetragonal es estable hasta 2370°C, punto en el cual se transforma en una forma cúbica. La forma cúbica queda estable desde 2370°C hasta la temperatura de fusión de 2700 °C. La zirconia también puede tener una forma ortorrómbica, cuando se le aplican grandes presiones.

El corindón es un mineral formado por óxido de aluminio (Al_2O_3) con una densidad de

3.98 g/cm³ y punto de fusión de 2050°C. Su estructura cristalina es hexagonal compacta.

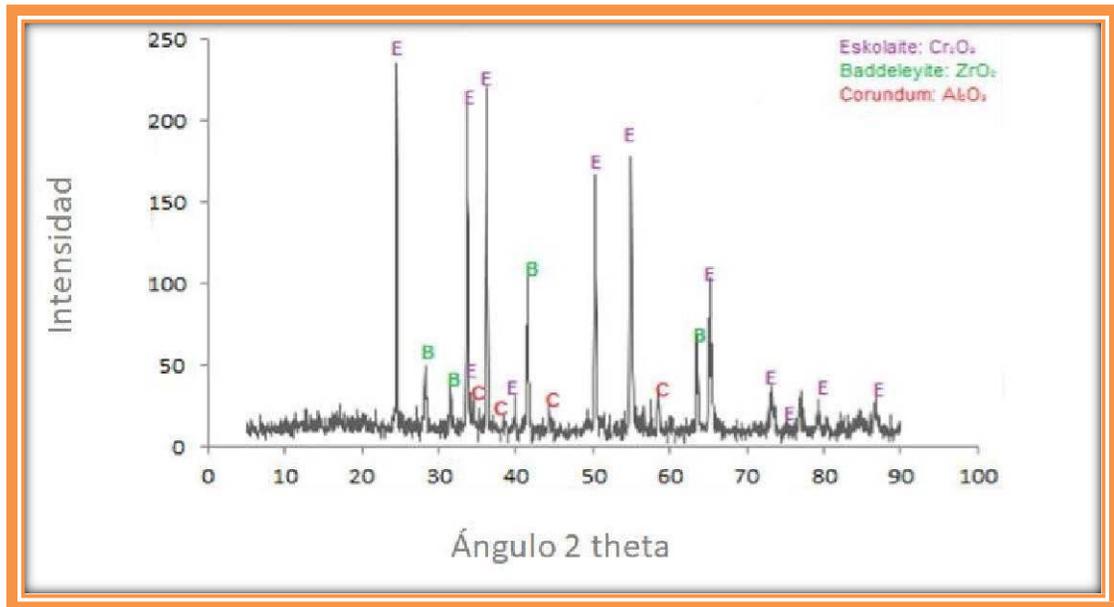


Figura 35. Patrón de difracción de rayos-X del sistema refractario 1.

4.1.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 36 se muestra la microestructura del sistema refractario 1 analizada por microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados, en donde observamos 3 fases presentes: la primera de ella con una tonalidad gris oscuro es la cromita de morfología equiaxial, la fase clara brillante con morfología quasi-esférica corresponde a la zirconia y por último, observamos una tercera fase de morfología esférica con tamaños de partícula pequeños dentro de los granos de cromita (en solución sólida) correspondiente a la alúmina. La mayoría de porosidad presente es interconectada; es decir

porosidad abierta, aunque se aprecia algunos poros aislados y de morfología esférica.

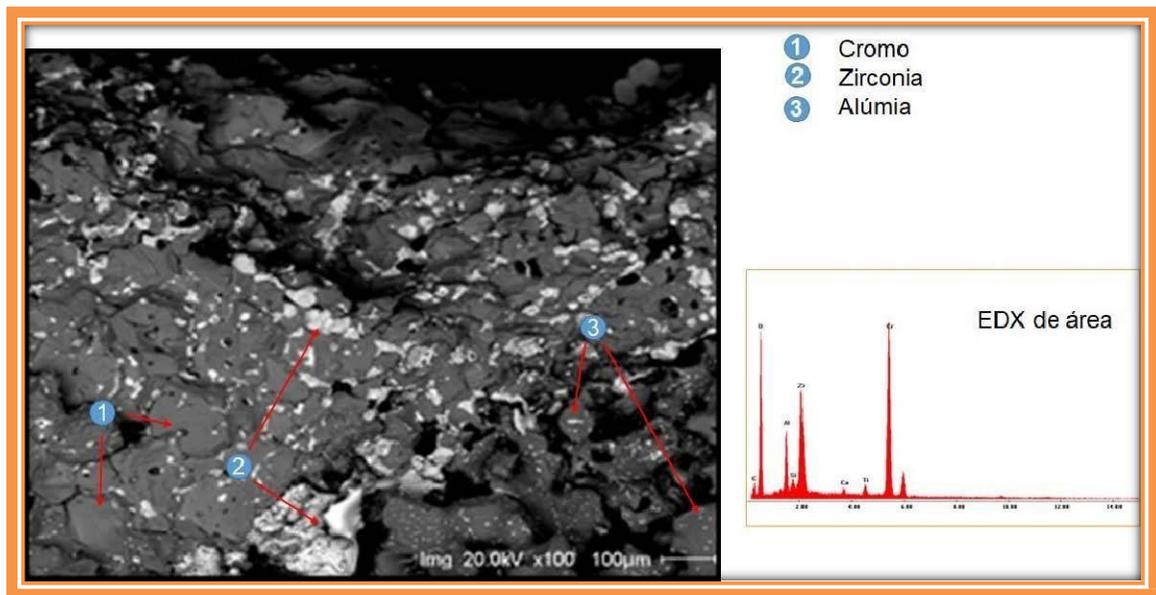


Figura 36. Análisis microestructural por MEB del sistema refractario 1.

4.1.4 Propiedades físicas

Como se aprecia en la Tabla 10, este sistema presenta una densidad aparente media-alta (3.84 g/cm^3). El porcentaje de porosidad es de 10%, lo cual es un excelente valor para refractarios sinterizados.

Tabla 10. Propiedades del sistema refractario 1.

Propiedad	Unidades	Valores típicos
Densidad aparente	$\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.84
Porosidad aparente	%	10
Resistencia a la compresión a temperatura ambiente	MPa	210
Módulo de ruptura a 1500°C	MPa	5
Fluencia bajo carga de 0.2MPa a 1500°C entre 5 y 25 h	%	0.4
Coefficiente de expansión térmica	10^{-6} K^{-1}	7.5
Conductividad térmica a 1000°C	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	2.9

4.2 Sistema refractario 2

4.2.1 Composición química

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X para el sistema refractario 2 se realizó el análisis químico arrojando un porcentaje de pérdida por ignición de 0.342%, se registró un contenido de óxido de cromo (Cr_2O_3) de 87.922% en peso y un contenido de 6.363%

en peso de circonia (ZrO_2). En base a estos porcentajes este ladrillo es considerado de alto contenido de cromo, cuyo nombre comercial es Zirchrom 90.

Tabla 11. Composición química del sistema refractario 2.

Materia Prima	Compuesto (% en peso)								
Sistema 2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Cr_2O_3	P_2O_5	TiO_2	CaO	ZrO_2	P.I.
	0.475	2.739	0.337	87.922	0.653	1.117	0.052	6.363	0.342

4.2.2 Análisis de fases por difracción de rayos-X (DR-X)

En la figura 37, se muestra la difracción de rayos-X correspondiente al sistema refractario 2. En el patrón de difracción se pueden identificar como fases cristalinas principales a la eskolaíta (óxido de cromo (III)- Cr_2O_3) y la badeleyita (óxido de circonio- ZrO_2).

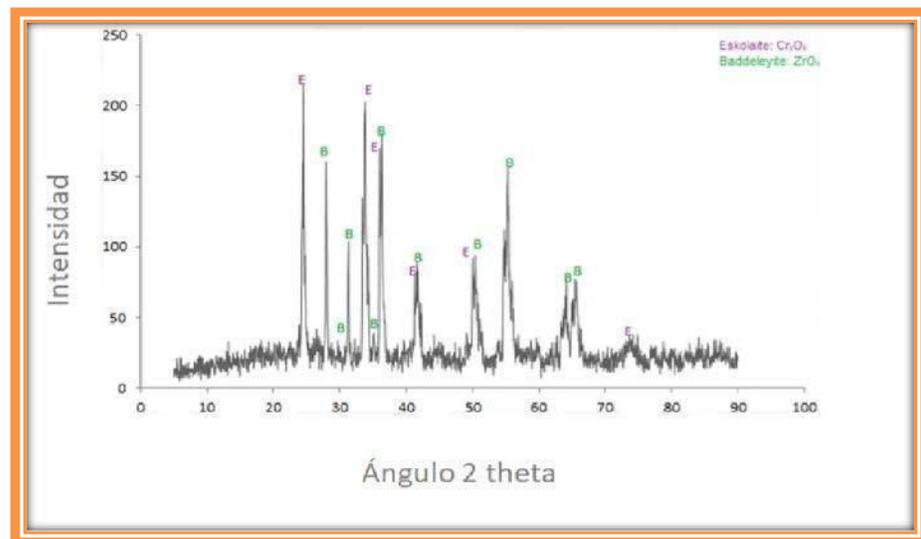


Figura 37. Patrón de difracción de rayos-X del sistema refractario 2.

4.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 38 se muestra la microestructura del sistema refractario 2 analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados (BSD), en donde observamos 2 fases presentes: la primera de ella con una tonalidad gris oscuro es la cromita de morfología equiaxial y una fase clara brillante con morfología quasi-esférica corresponde a la zirconia. La mayoría de porosidad presente es del tipo abierta.

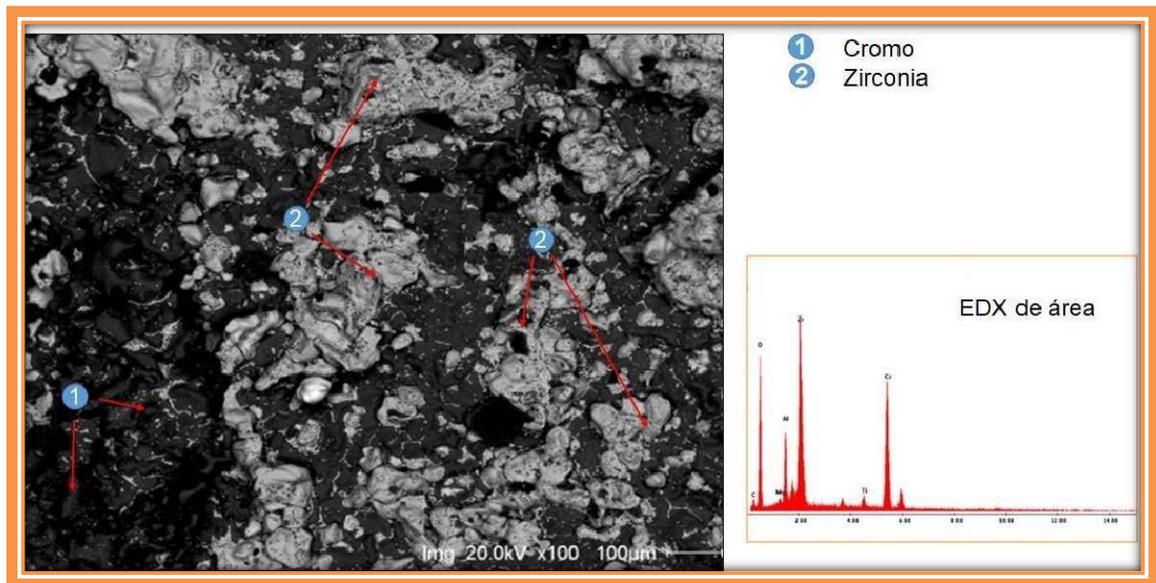


Figura 38. Análisis microestructural por MEB del sistema refractario 2

4.2.4 Propiedades físicas

Como se aprecia en la Tabla 12, este sistema presenta una densidad aparente alta (4.2 g/cm³). El porcentaje de porosidad es de 16%, lo cual está por debajo del 18%, cuyo valor es tomado como referencia para definir si un cuerpo cerámico es adecuado o no para fines refractarios.

Tabla 12. Propiedades del sistema refractario 2.

Propiedad	Unidades	Valores típicos
Densidad aparente	gr-cm ⁻³	4.2
Porosidad aparente	%	16
Resistencia a la compresión a temperatura ambiente	MPa	120
Módulo de ruptura a 1500 °C	MPa	10
Fluencia bajo carga de 0.2MPa a 1500°C entre 5 y 25 h	%	< 0.4
Coefficiente de expansión térmica	10 ⁻⁶ K ⁻¹	6.8
Conductividad térmica a 1000°C	W.m ⁻¹ K ⁻¹	2.4

4.3 Sistema refractario 3

4.3.1 Preparación de la muestra

Para el sistema refractario 3, se utilizó circonato de calcio (CaZrO_3) grado reactivo, cuya pureza fue de 99.5%. El cuerpo cerámico refractario fue elaborado mediante prensado uniaxial en polvo a 100 MPa para formar una serie de pastillas de tres centímetros de diámetro y medio centímetro de espesor, las cuales fueron sinterizadas a una temperatura máxima de 1600°C.

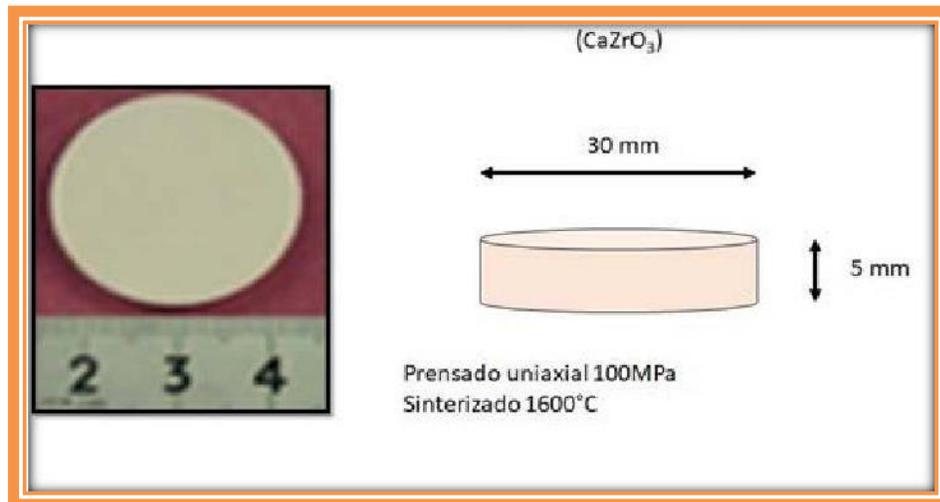


Figura 39. Sistema refractario 3 (CaZrO_3 grado reactivo).

4.3.2 Análisis de fases por difracción de rayos-X (DRX)

En la figura 40, se muestra la difracción de rayos-X correspondiente al sistema refractario 3. En el patrón de difracción se puede identificar como fase cristalina única al circonato de calcio en la fase perovskita (CaZrO_3).

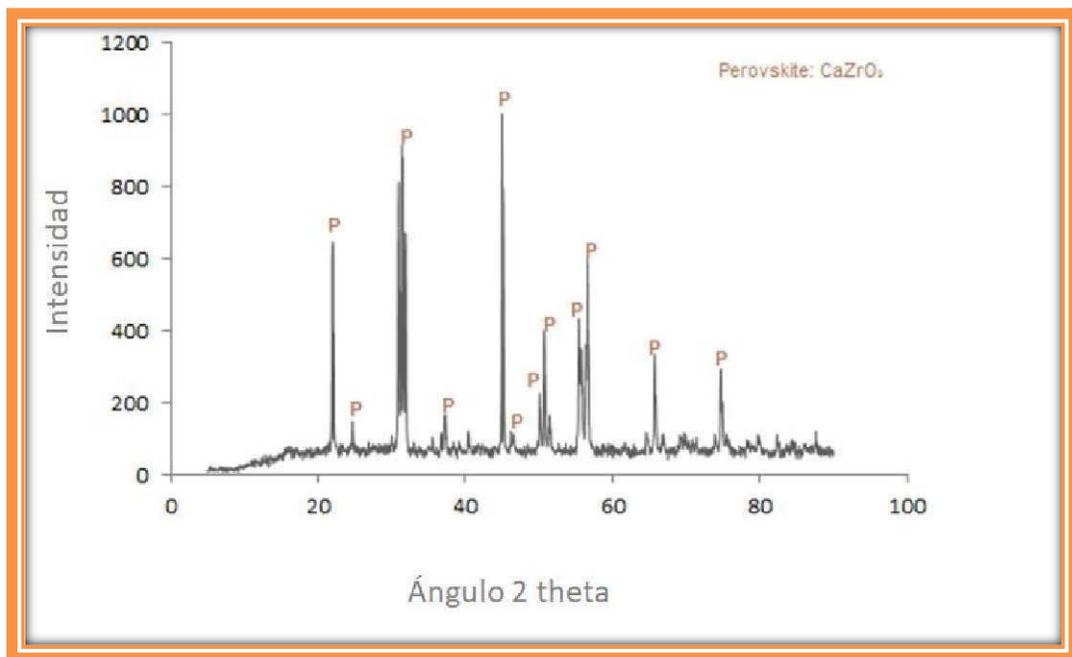


Figura 40. Patrón de difracción de rayos-X del sistema refractario 3.

4.3.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 41 se muestra la microestructura general del sistema refractario 3 analizada por MEB en modo BSD. En ella podemos observar una única fase presente correspondiente al circonato de calcio. A través del análisis se puede apreciar una microestructura muy densa en donde hay poca porosidad del tipo aislada. Los granos tienen morfología equiaxial y una liga directa entre ellos.



Figura 41. Análisis microestructural por MEB del sistema refractario 3.

4.4 Etapa 1 Prueba en Horno Eléctrico de Resistencias

En esta etapa se evaluó la resistencia de los tres sistemas refractarios al ataque químico del petcoke, sus cenizas y de los compuestos individuales más corrosivos que forman parte de las cenizas.

Para la obtención de las cenizas se realizaron quemas de petcoke a 850°C durante 2 horas. Así mismo, se preparó una escoria sintética que contuviera la misma composición de las cenizas del petcoke partiendo de óxidos puros. Además, se elaboraron pastillas prensadas de algunos óxidos corrosivos grado reactivo (ver figura 42) para pruebas de ataque químico.

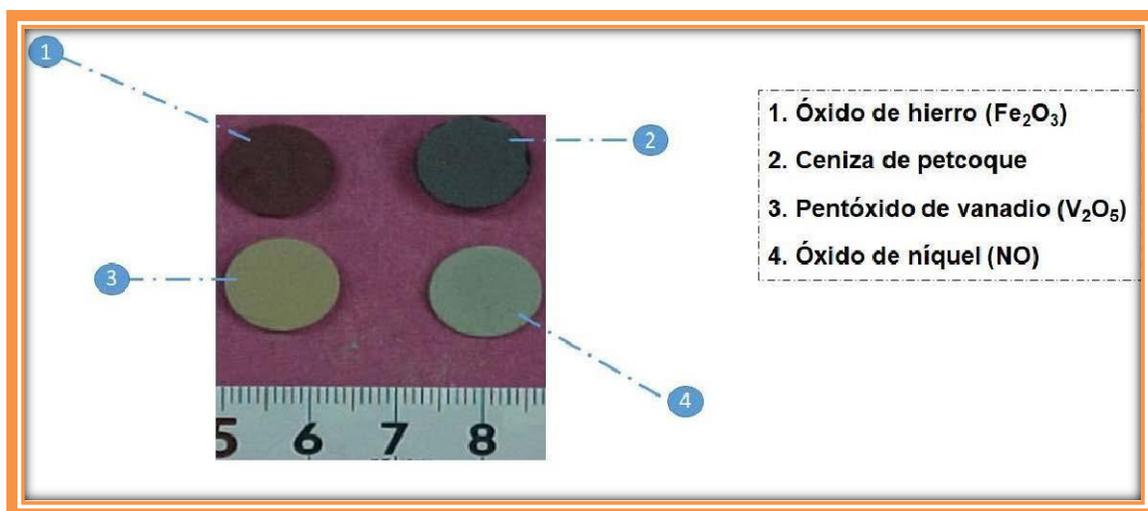


Figura 42. Pastillas prensadas de óxidos corrosivos grado reactivo para pruebas de ataque químico.

En la Tabla 13 se muestra la composición química del petcoque. Algunos elementos corrosivos para el refractario son: vanadio, hierro y níquel.

Tabla 13. Composición química del petcoque.

PETCOQUE		
Compuesto	Concentración	
Carbón total	89.52	%
Materia volátil	12.09	
Azufre	4.4	
H ₂	3.39	
N ₂	1.49	
Ceniza	0.74	
O ₂	0.06	
Vanadio	809	PPM
Sílice	636	
Hierro	471	
Calcio	458	
Cloruros	325	
Aluminio	308	
Níquel	242	
Cobalto	173	
Sodio	88	
Magnesio	70	
Potasio	52	
Titanio	20	
Cromo	9.5	
Molibdeno	5.28	
Manganeso	4.6	

En la Tabla 14 se muestra la composición química en óxidos de la ceniza de petcoque. Los óxidos más corrosivos por formar fases de bajo punto de fusión son: vanadio, hierro y níquel.

Tabla 14. Composición química en óxidos del petcoque.

CENIZA DE PETCOKE	
Compuesto	% Peso
SO ₃	40.736
CaO	29.063
SiO ₂	8.372
Fe ₃ O ₂	7.706
V ₂ O ₅	6.164
Al ₂ O ₃	2.508
Cr ₂ O ₃	1.574
NiO	1.159
K ₂ O	0.679
Na ₂ O	0.509
MgO	0.497
Mn ₂ O ₃	0.342
P ₂ O ₅	0.278
TiO ₂	0.197
Total	99.856

En la Tabla 15 se muestra la composición química en óxidos de la escoria sintética. Los óxidos más corrosivos por formar fases de bajo punto de fusión son: vanadio, hierro y níquel.

Tabla 15. Composición química en óxidos de la escoria sintética.

ESCORIA SINTÉTICA	
Compuesto	% Peso
CaSO ₄	74.89
SiO ₂	8.98
Fe ₂ O ₃	8.27
V ₂ O ₅	6.61
NiO	1.24
Total	100

En la Figura 43 se presenta el análisis por difracción de rayos-X de las cenizas de petcoke en donde se indica la presencia de las fases: anhydrite, cuarzo y calcita. Mediante esta técnica no fue posible la detección de vanadio, hierro y níquel debido a la baja concentración de estos compuestos.

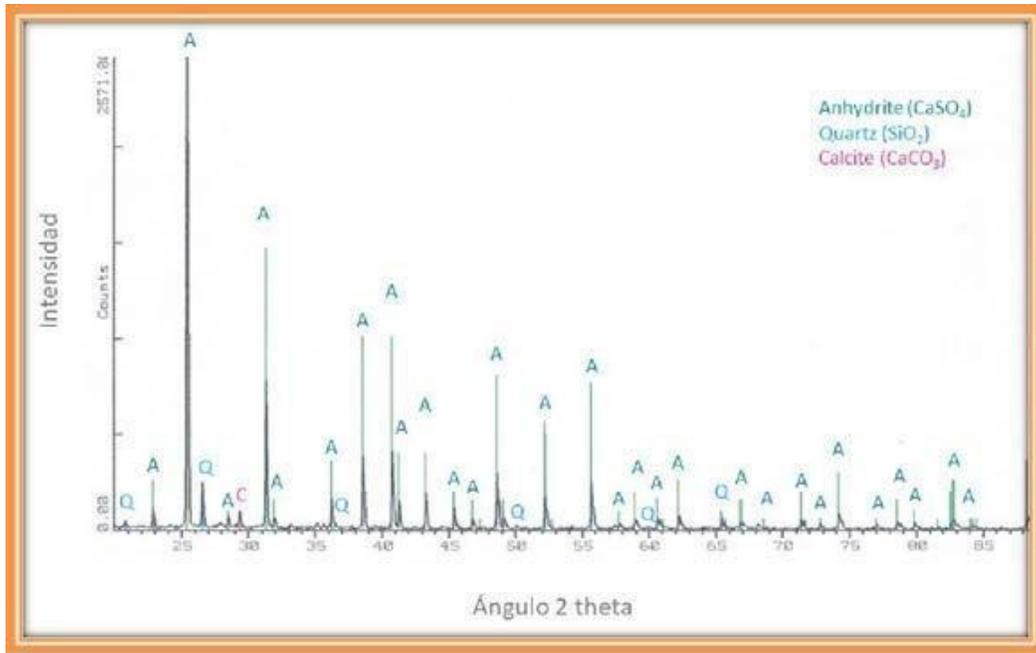


Figura 43. Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de petcoke.

El patrón de difracción de rayos-X del reactivo V₂O₅ se muestra en la Figura 44, en donde se aprecia como fase única la Shcherbinaite.

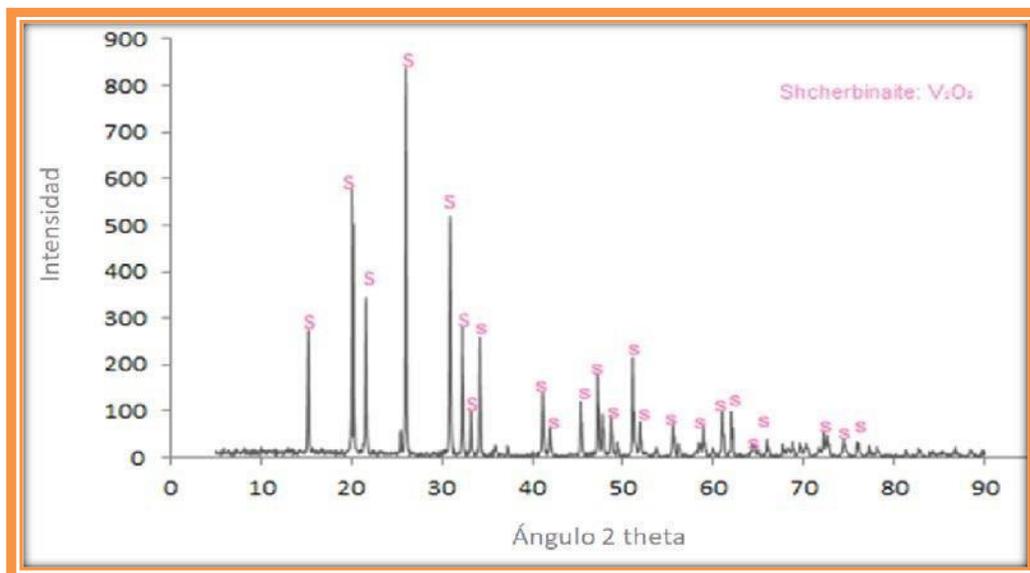


Figura 44. Patrón de difracción de rayos-X del compuesto V₂O₅.

En la Figura 45 se presenta el análisis por difracción de rayos-X del reactivo NiO en donde se indica la presencia de una única fase llamada Bunsenite.

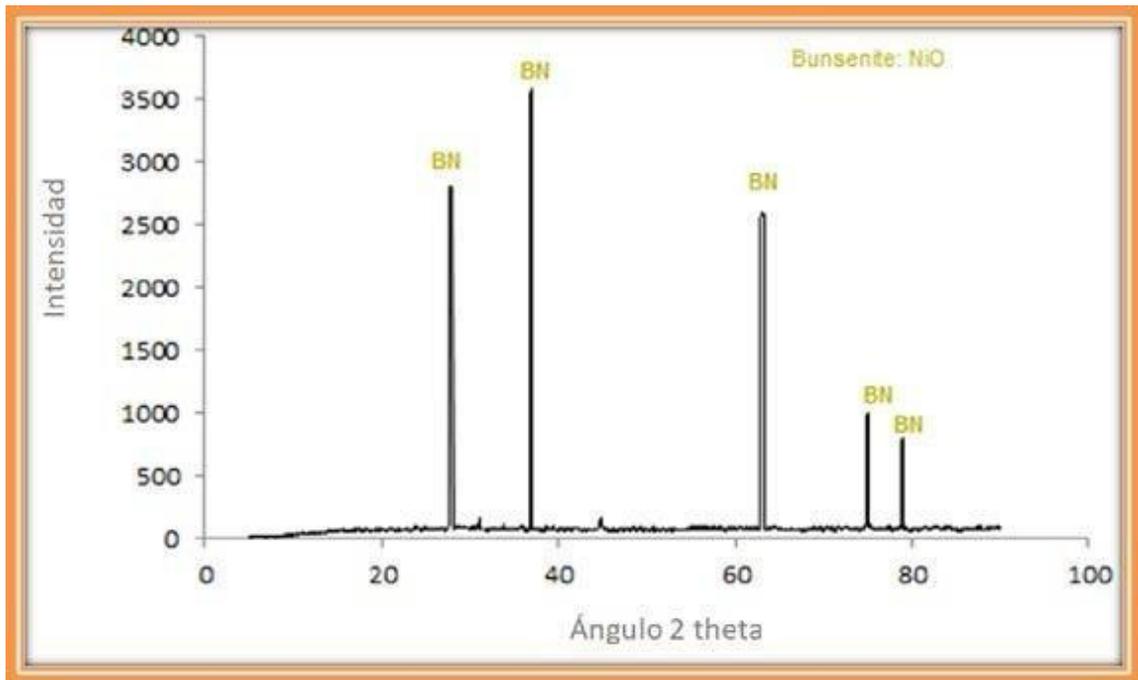


Figura 45. Patrón de difracción de rayos-X del compuesto NiO.

La evaluación del ataque químico se llevó a cabo en un horno tipo mufla a 1650°C durante un tiempo de 4 horas. En la Figura 46 se presentan los resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 1.

Como se puede apreciar en las imágenes, las muestras experimentales soportaron en todos los casos, las condiciones de ataque químico. Se aprecia que la mayoría de los reactivos en forma de pastillas se fundieron a excepción de la pastilla de óxido de níquel que funde a 1955°C. Así mismo en todos los casos se observa que las zonas en contacto con el ataque químico fueron impregnadas y ligeramente se aprecia una densificación de la zona. Sin embargo, no se observan daños al refractario, tales como grietas o disolución de fases ligado a un desprendimiento del cuerpo refractario.

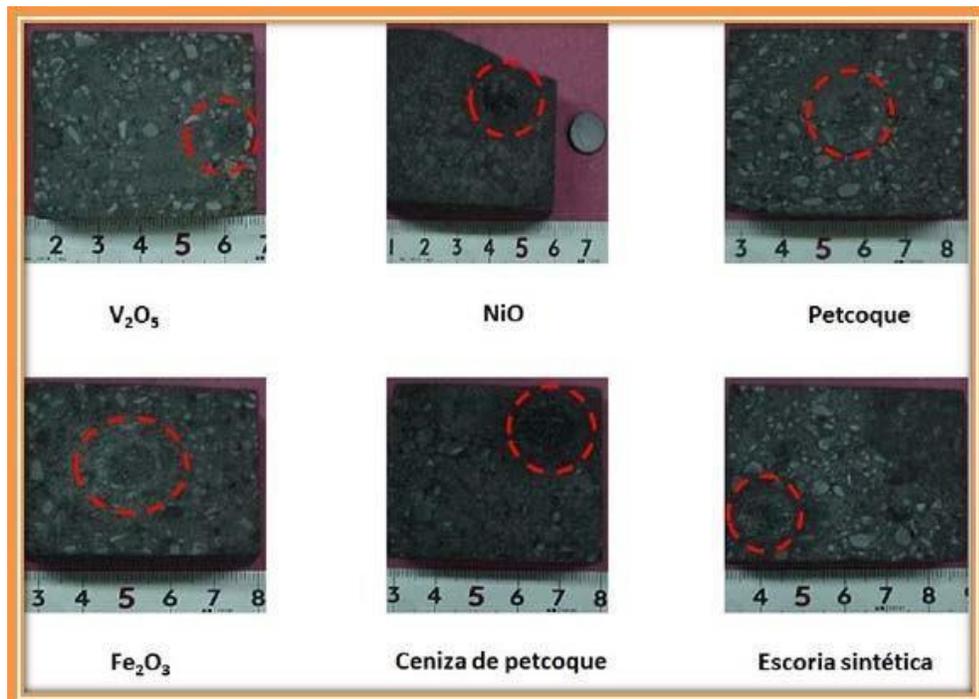


Figura 46. Resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 1.

En la Figura 47 se presentan los resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 2.

Como se puede apreciar en las imágenes, el comportamiento de este sistema refractario es muy similar al sistema 1. Las muestras experimentales refractarias soportaron en todos los casos las condiciones de ataque químico. Se aprecia en todos los casos que las zonas en contacto con el ataque químico fueron impregnadas y ligeramente se aprecia una densificación de la zona. Similar al sistema refractario 1, no se observan daños al refractario, tales como grietas o disolución de fases ligado a un desprendimiento del cuerpo refractario.

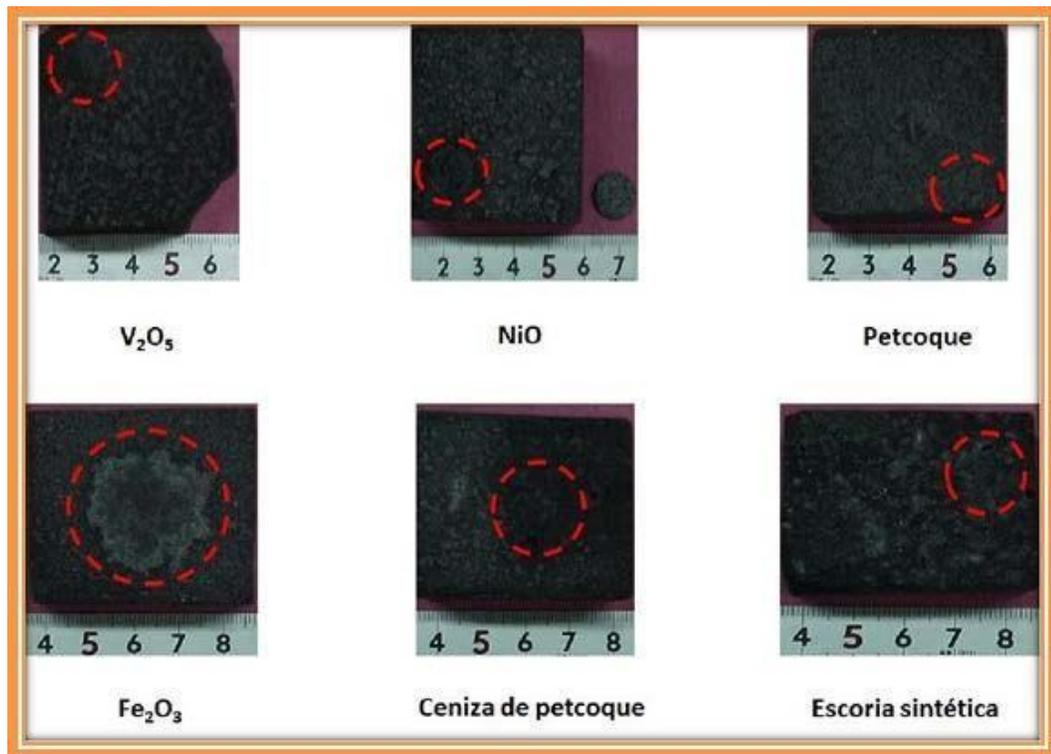


Figura 47. Resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 2.

En la Figura 48 se presentan los resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 3.

Como se puede apreciar en las imágenes, las muestras de este sistema resistieron las condiciones de ataque químico a las que fueron sometidas, al igual que los dos sistemas comerciales. Se aprecia en todos los casos, zonas de contacto con el reactivo químico, las cuales fueron impregnadas y ligeramente densificadas.

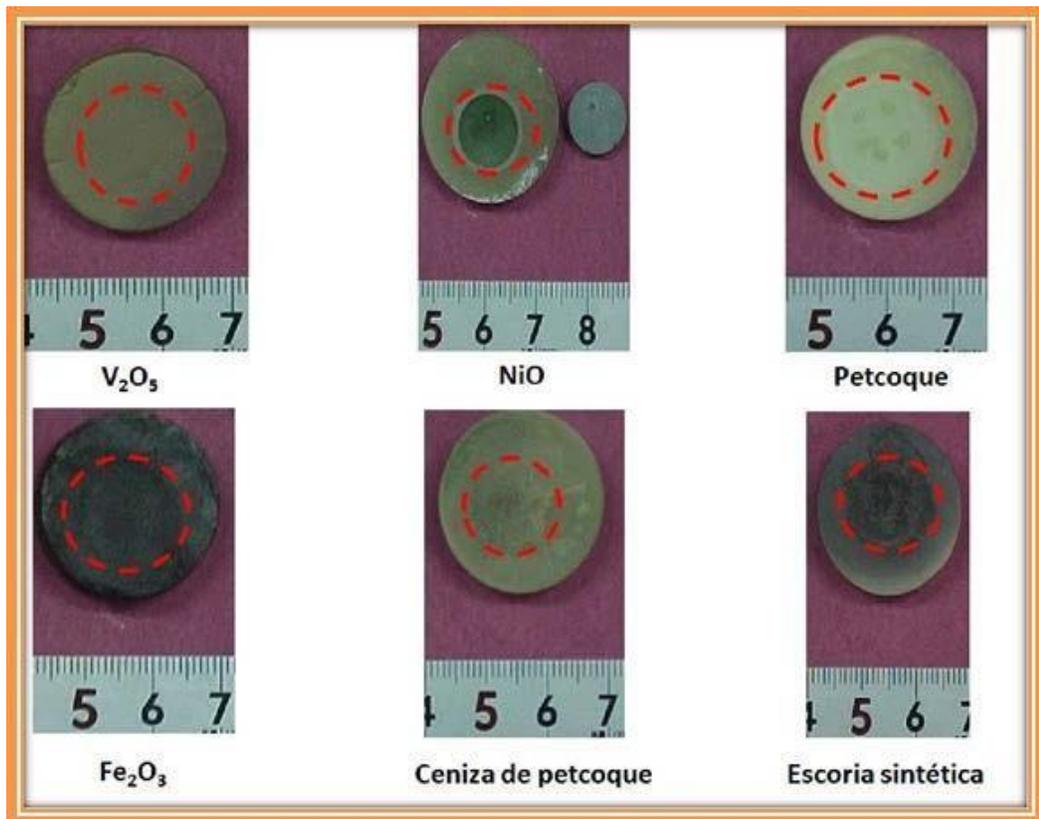


Figura 48. Resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 3.

4.5 Etapa 1 Prueba en planta piloto MIP

Con el objetivo de determinar el comportamiento del petcoke a elevadas temperaturas, se realizó una prueba en la planta piloto (MIP) en la cual se introdujeron cupones de los sistemas refractarios 1 y 2 (Figura 49), previamente acondicionados en forma de cazuelas, los cuales fueron rellenos con petcoke finamente molido y con escoria sintética. Esta prueba se llevó a cabo con gas natural y se reportó como temperatura máxima en el reactor 1800°C, dicha temperatura se mantuvo por espacio de una hora.

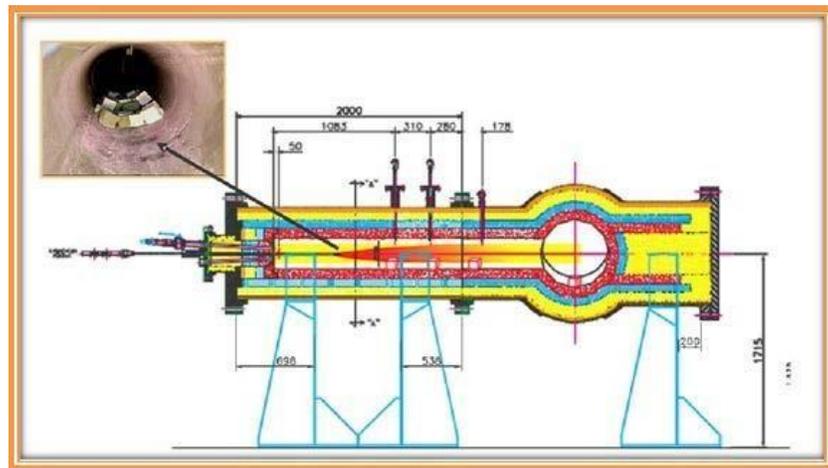


Figura 49. Posición de muestras en el gasificador MIP.

De la prueba realizada al análisis se seleccionaron los cupones que se encontraban en la primera posición después del quemador para análisis de microscopía electrónica de barrido. Además, una muestra de zirconato de calcio reactivo que estuvo sometida a un ataque estático con escoria sintética durante cuatro horas a 1650 °C. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

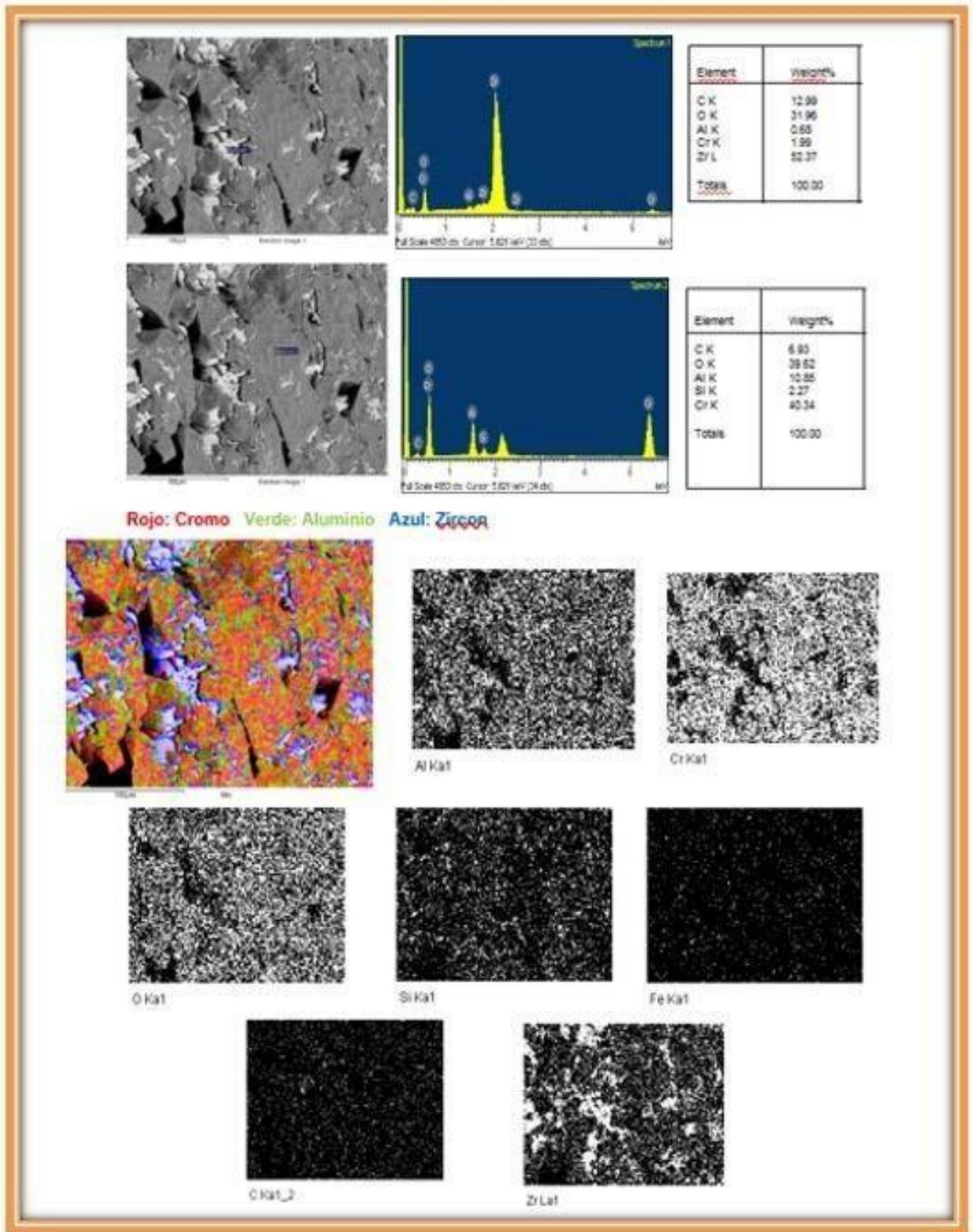


Figura 50. Análisis por SEM del Sistema refractario 1 con petcoke

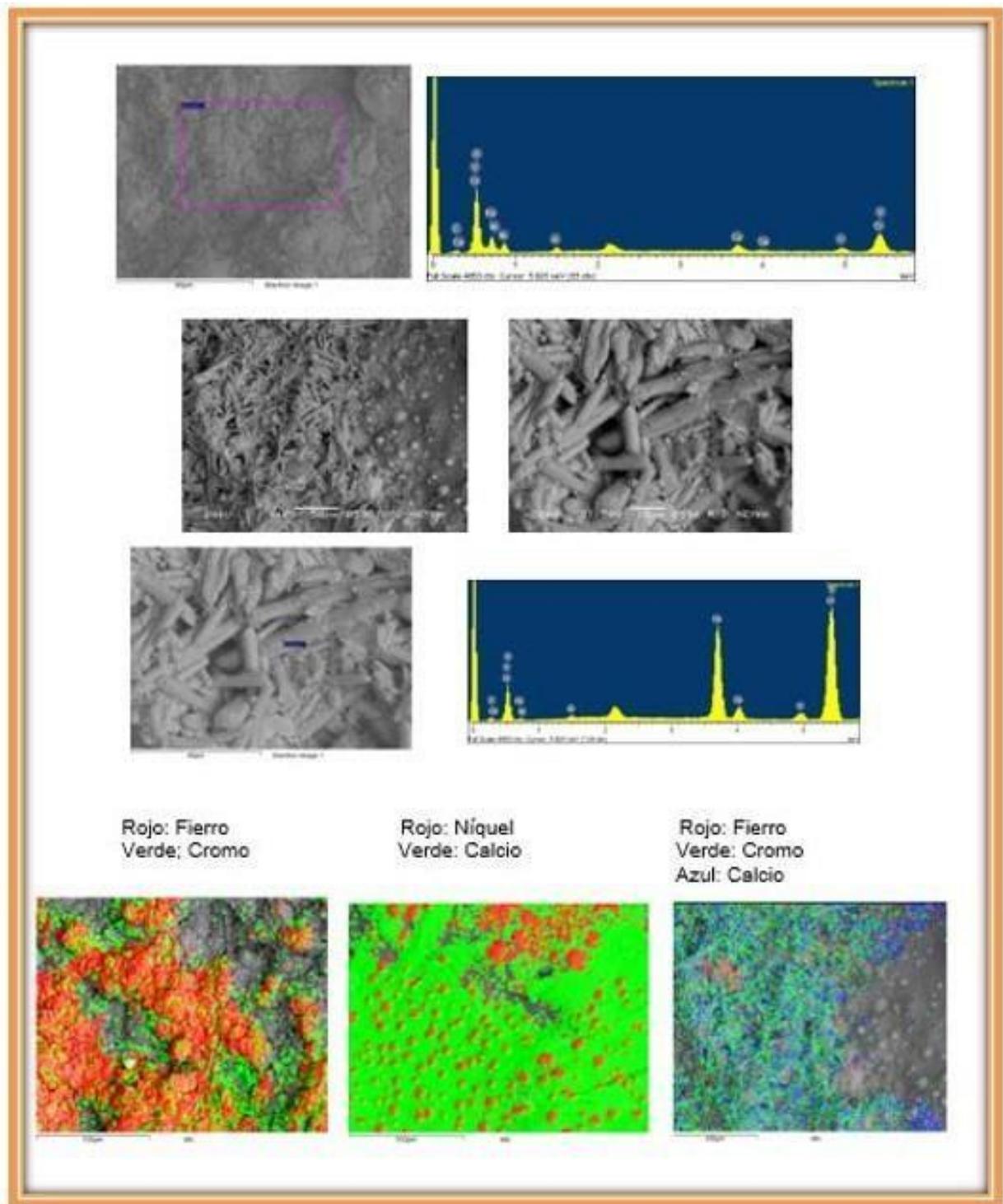


Figura 51. Análisis por SEM del Sistema refractario 2 con petcoke

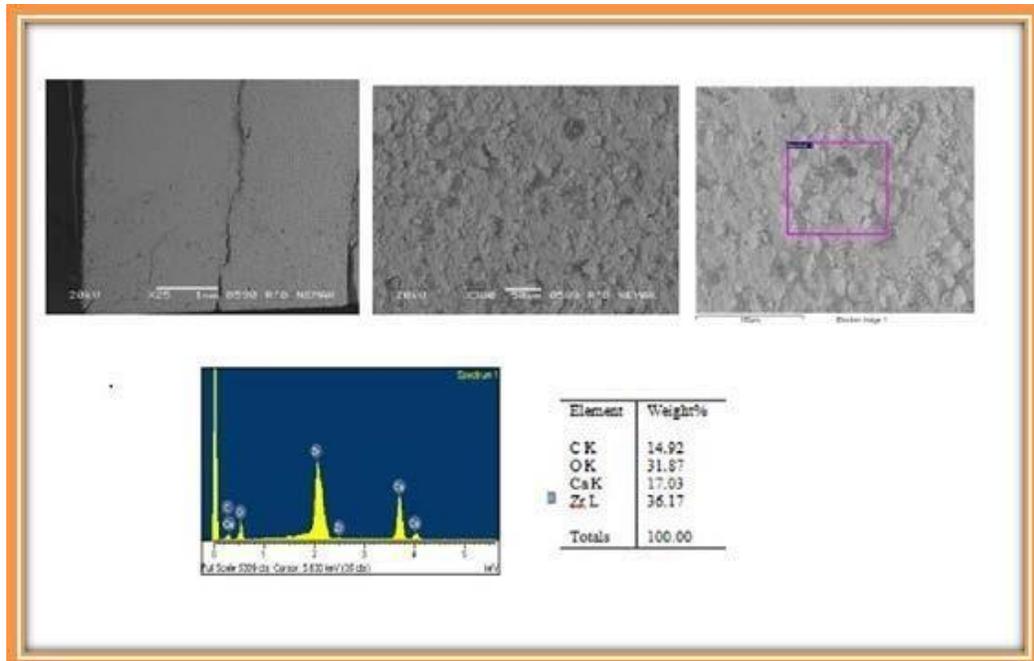


Figura 52. Zirconato de Calcio (Ataque a 1650°C con escoria sintética).

En la Figura 50 correspondiente al sistema refractario 1 analizado por SEM se aprecian en los análisis químicos solamente los elementos correspondientes a la composición química del refractario, no se aprecian formación de nuevas fases. En la figura 51 correspondiente al sistema refractario 2 con petcoke se encontró que existen formación de nuevas fases con los componentes de las cenizas del petcoke con contenido de fierro, calcio, cromo y vanadio, haciendo frágil al material.

De los dos refractarios comerciales, el sistema refractario 1 se fundió los cupones más cercanos al quemador en las pruebas realizadas en la Planta Piloto (MIP). El sistema refractario 2 se fundió en la última prueba realizada en la posición más cercana al quemador (en las pruebas realizadas anteriormente no se había fundido).

4.6 Etapa 2 Propuesta de Sistemas Refractarios base MgO – CaZrO₃

Al analizar los resultados por SEM de la muestra de Zirconato de Calcio sometida al ataque estático por la escoria sintética se observó que en la muestra no hubo interacciones químicas ni formación de nuevas fases. Por lo que se optó por realizar y evaluar dos prototipos de ladrillos de Magnesia – Zirconato de Calcio para realizar pruebas de interacción química con reactivos y cenizas de petcoke, así como su evaluación con Clinker de cemento para su posible aplicación de un horno rotatorio.

Los prototipos propuestos presentan las siguientes formulaciones (ver Tabla 16):

Tabla 16. Sistemas propuestos para el desarrollo de nuevos refractarios base MgO-CaZrO₃.

Muestra	Magnesia (%MgO)	Circonato de calcio (%CaZrO ₃)
Prototipo 1	50	50
Prototipo 2	85	15

4.7 Caracterización de prototipos refractarios base MgO-CaZrO₃

4.7.1 Difracción de rayos-X (DR-X)

Los análisis mediante difracción de rayos-X llevados a cabo a los ladrillos refractarios sinterizados prototipo de las formulaciones propuestas, dieron como resultado la identificación de las fases cristalinas presentes en cada uno de ellos. La figura 53 muestra de manera comparativa los patrones de difracción de las formulaciones prototipo. En los difractogramas se puede apreciar que en cada una de las formulaciones, se hacen presentes como fases en común la magnesia (MgO), zirconato de calcio no-estequiométrico (CaO_{0.15}ZrO_{0.85}O_{1.85}) y zirconato de calcio (CaZrO₃).

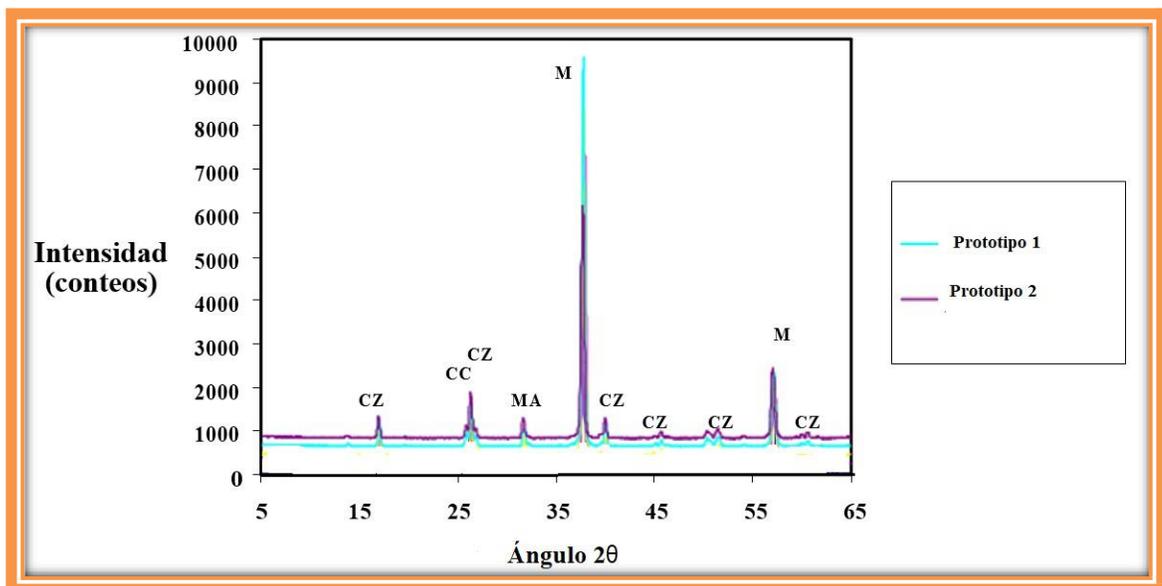


Figura 53. Difracción de rayos-X de las formulaciones evaluadas en el presente estudio; M=MgO, CZ= CaZrO₃, CC= CaO_{0.15}ZrO_{0.85}O_{1.85}.

4.7.2 Análisis Químicos

En la Tabla 17, se presentan los resultados de los análisis químicos mediante el método de fluorescencia de rayos-X realizados a un ladrillo refractario posterior al proceso de sinterizado para cada una de las formulaciones. En dichos análisis, se puede apreciar que los valores obtenidos en porcentaje en peso para cada compuesto en las formulaciones propuestas son muy congruentes con aquellas cantidades manejadas para formar las mezclas refractarias. Con lo cual, se puede decir que hubo una buena homogenización durante el proceso de mezclado.

Tabla 17. Análisis químicos de los ladrillos refractarios posterior a su proceso de sinterizado.

<i>Compuesto</i>	<i>Formulaciones (Composición en % en peso)</i>	
	Prototipo 1	Prototipo 2
<i>MgO</i>	54.400	85.598
<i>CaO</i>	14.162	4.640
<i>Al₂O₃</i>	0.238	0.281
<i>ZrO₂</i>	30.876	8.879
<i>SiO₂</i>	0.000	0.489
<i>Fe₂O₃</i>	0.220	0.155

4.7.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

En la figura 54 se muestra una micrografía que corresponde a una sección de un ladrillo sinterizado de la formulación prototipo 2 a una magnificación de 100X. En ésta se aprecia de manera general la microestructura del refractario en donde se puede ver que hay una buena distribución de fases con cierto grado de porosidad, se pueden apreciar granos grandes de color gris oscuros y otros granos más pequeños de color claro. A magnificación de 250X (ver figura 55), las observaciones señalan una microestructura con distribución de fases homogénea, registrándose un grado de porosidad medio (presentándose con apariencia de color negro o negrusco), en la micrografía se identifican dos tipos de fases, la primera de ellas identificada como MgO mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS), correspondiente a las partículas oscuras (1) observadas en las micrografías, la fase clara (2) presente en la microestructura identificada como zirconato de calcio mediante EDS. Así mismo, podemos observar que hay evidencia de que aparecen ángulos dihédricos de 120° , básicamente entre las partículas de circonato de calcio (fase clara), lo que nos da indicio de una buena sinterización; también existe la apariencia de un enlace fuerte entre las partículas de magnesia-zirconato de calcio.

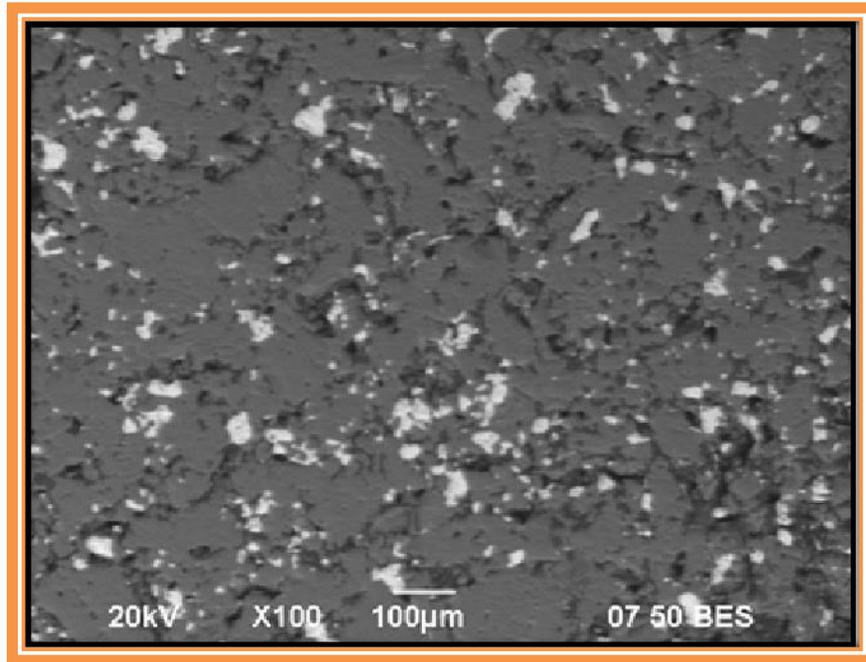


Figura 54. Microestructura de la formulación prototipo 2 posterior al proceso de sinterizado. 100X. Técnica de electrones retrodispersados.

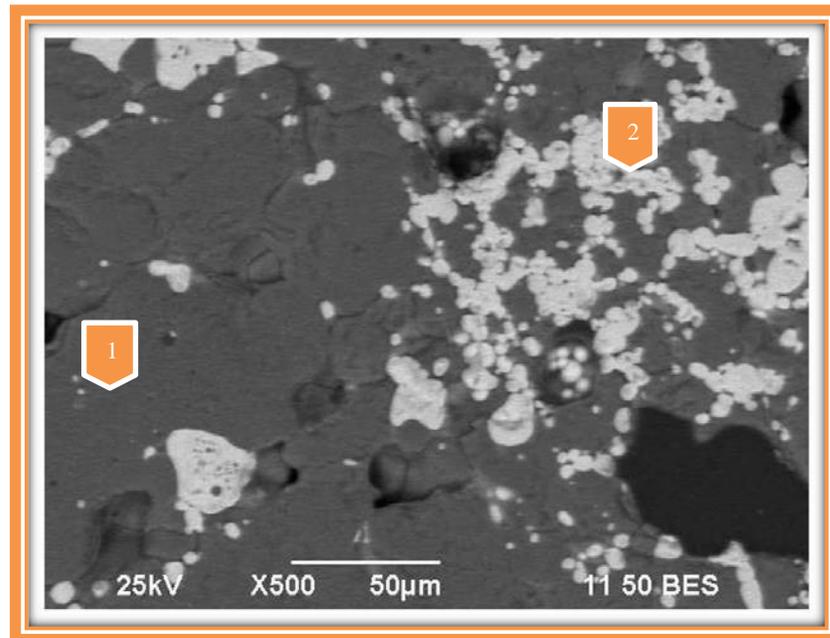


Figura 55. Microestructura del prototipo 1 posterior al proceso de sinterizado a 500X. por técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

4.7.4 Propiedades físicas

4.7.4.1 Densidad en verde

La densidad en verde es la densidad del ladrillo formado previo a su proceso de sinterización o quemado. En la Tabla 18 se presentan los valores promedio obtenidos de la densidad en verde para cada una de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo.

Tabla 18. Promedio de los valores de la densidad en verde.

Formulación	Densidad en verde (g/cm ³)
Prototipo 1	3.03
Prototipo 2	3.04

La tendencia de los valores de la densidad en verde para las formulaciones es aproximadamente de 3.03 g/cm³.

4.7.4.2 Densidad de secado

La densidad de secado es la densidad del ladrillo una vez que ha sido sometido al proceso de secado antes de ser sinterizado el ladrillo refractario. En la Tabla 19 se presentan los valores promedio de las densidades de secado obtenidos para cada una de las formulaciones propuestas en el presente trabajo.

La tendencia de los valores presentados para la densidad de secado esta aproximadamente entre 2.95 g/cm³.

Tabla 19. Promedio de los valores de la densidad de secado.

Formulación	Densidad de secado (g/cm ³)
Prototipo 1	2.94
Prototipo 2	2.97

4.7.4.3 Densidad de quemado

La densidad de quemado es la densidad del ladrillo una vez que ha sido sinterizado o quemado. En la Tabla 20 se presentan los valores promedio de las densidades de quemado obtenidos para cada una de las formulaciones propuestas en el presente trabajo.

La tendencia de los valores presentados para la densidad de quemado está aproximadamente entre 2.93 g/cm³.

Tabla 20. Promedio de los valores de la densidad de quemado.

Formulación	Densidad de quemado (g/cm ³)
Prototipo 1	2.93
Prototipo 2	2.93

4.7.4.4 Densidad y Porosidad aparente

En la Tabla 21 se presentan los valores promedios de densidad aparente obtenidos de las formulaciones evaluadas en el presente estudio. Los valores muestran una tendencia hacia densidad aparente del 2.42 g/cm³.

Tabla 21. Promedio de los valores de la densidad aparente.

Formulación	Densidad aparente (g/cm ³)
Prototipo 1	2.34
Prototipo 2	2.50

Los valores de porosidad aparente, absorción de agua y gravedad específica, obtenidos para cada una de las formulaciones estudiadas en este trabajo se presentan en la Tabla 20.

La tendencia del valor de porosidad aparente apunta a un 18%, similar al rango de valores que se presentan en los ladrillos comerciales, los cuales se encuentran entre los valores de 14% al 19% de porosidad. Se dice en la industria refractaria, que para que un ladrillo sea bueno este no debe exceder valores del 20% de porosidad, ya que es posible que el ladrillo falle más fácilmente en operación.

La porosidad alcanzada por los ladrillos refractarios de las formulaciones evaluadas en este estudio fue buena, ya que también se pretende de que, por medio de la porosidad (textura del ladrillo refractario), la costra de clínker de cemento se adhiera más fácilmente al ladrillo refractario, lo cual implica una mayor protección para el ladrillo refractario.

Tabla 22. Promedio de los valores de la porosidad aparente, absorción de agua y gravedad específica.

Propiedades	Formulaciones	
	Prototipo 1	Prototipo 2
% Porosidad	26.40	18.47
% Absorción de agua	8.88	6.23
Gravedad específica	4.04	3.63

4.7.5 Resistencia la compresión en frío

Los resultados de la prueba a la compresión en frío se presentan en la Tabla 23. Los valores reportados son los esfuerzos máximos a la compresión de cada una de las formulaciones evaluadas.

Tabla 23. Promedio de los valores de la prueba a la compresión en frío.

Formulación	Compresión (MPa)
Prototipo 1	23.3
Prototipo 2	39.6

Los valores obtenidos de resistencia a la compresión en las formulaciones evaluadas en este estudio, son comparables a los ya existentes comercialmente hablando (como ejemplo los ladrillos de magnesia-hercinita usados actualmente en los hornos rotatorios para cemento alcanzan valores de 80-85 MPa y los ladrillos de magnesia- espinel 50-55 MPa; los de cromo 35-40 MPa y los de magnesia-carbón 30-35 MPa los cuales son usados en la industria del acero), por lo tanto estas formulaciones propuestas, presentan un adecuada resistencia a la compresión si se quieren dirigir para su uso en los hornos metalúrgicos para la producción de hierro y en los hornos rotatorios para cemento.

4.7.6 Módulo de ruptura en frío

En la Tabla 24 se muestran los valores promedios de la prueba del módulo de ruptura en frío (MOR) para cada unas de las formulaciones evaluadas. En esta prueba se reportó la carga máxima al momento de la ruptura.

Tabla 24. Promedio de los valores de la prueba del módulo de ruptura en frío.

Formulación	Módulo de ruptura en frío (MPa)
Prototipo 1	7.18
Prototipo 2	9.60

Los valores alcanzados en la prueba del módulo de ruptura en frío son bastante aceptables en las formulaciones evaluadas en este trabajo.

4.7.7. Módulo de ruptura en caliente

En la Tabla 23 se presentan los valores promedios de la prueba del módulo de ruptura en caliente (H MOR) para las formulaciones prototipo estudiadas. En esta prueba se reportó la carga máxima al momento de la ruptura.

Tabla 25. Promedio de los valores de la prueba del módulo de ruptura en caliente.

Formulación	Modulo de ruptura en caliente (Kg/cm ²)
Prototipo 1	46.8
Prototipo 2	59.4

Los valores alcanzados en esta prueba son bastante aceptables en todas las formulaciones evaluadas en el presente estudio, obteniéndose valores comparables a los ya conocidos comercialmente (ejemplo los ladrillos de magnesia-carbón con valores aproximados a los 30 kg/cm² y los ladrillos magnesia-espínela con valores aproximados entre los 80-100 kg/cm²).

4.7.8 Prueba de flexibilidad (V modulo)

En la Tabla 26 se presentan los valores promedios de la prueba del V modulo a temperatura ambiente (prueba de flexibilidad) para cada una de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo. En esta prueba se reportó la carga máxima a la cual se fracturó la probeta.

Tabla 26. Promedio de los valores de la prueba del V modulo (Prueba de flexibilidad).

Formulación	V Modulo (GPa)
Prototipo 1	4.84
Prototipo 2	4.88

Los valores obtenidos en esta prueba son bastante aceptables en las formulaciones evaluadas en el presente estudio. Los valores son comparables a los ya conocidos comercialmente (ladrillos de magnesia-espinel, magnesia-hercinita), los cuales oscilan entre los 4 GPa.

4.8 Interacción química con Sistemas Refractarios Propuestos

Se estudió la interacción química de los componentes presentes en la gasificación del petcoke sobre las formulaciones refractarias propuestas identificadas como Prototipo 1 (50% MgO – 50% CaZrO₃) y Prototipo 2 (85% MgO – 15% CaZrO₃) llevadas a cabo en un horno estático a 1650°C durante cuatro horas. Se cortaron los cupones a la mitad para observar si existe penetración (ver figura 56 y 57).

Prototipo 1

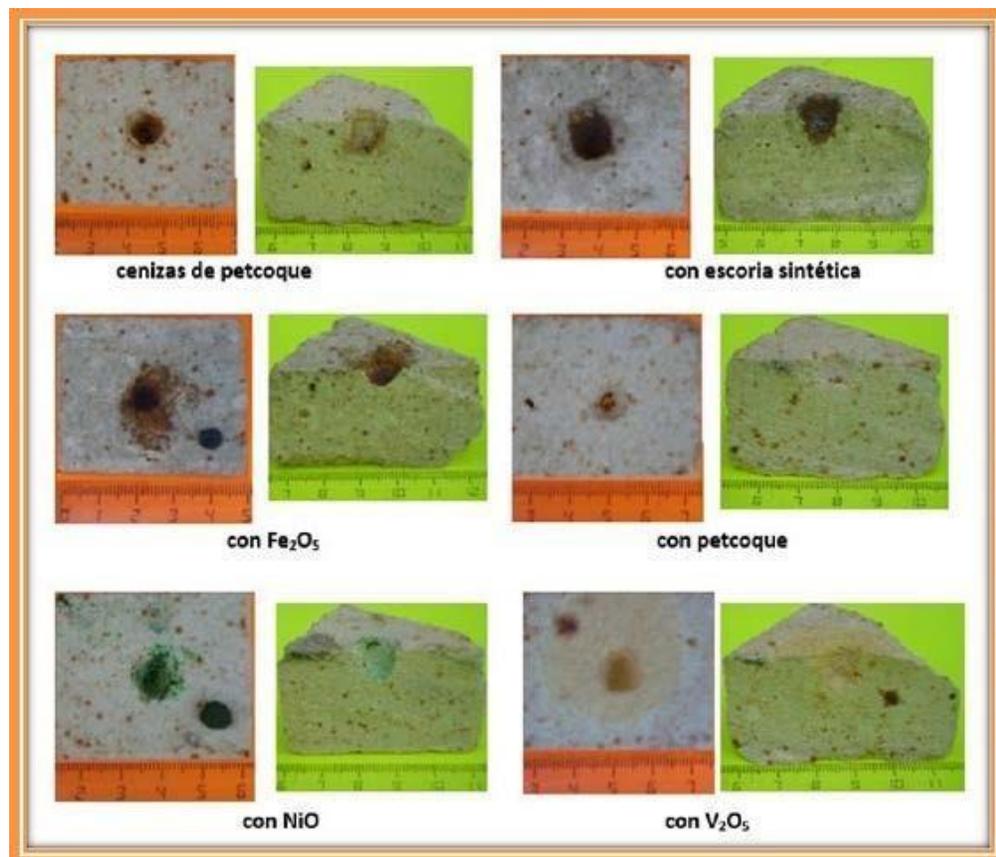


Figura 56. Interacción química de los componentes presentes en la gasificación del petcoke sobre las formulaciones refractarias propuestas identificadas como Prototipo 1 (50% MgO – 50% CaZrO₃).

Prototipo 2

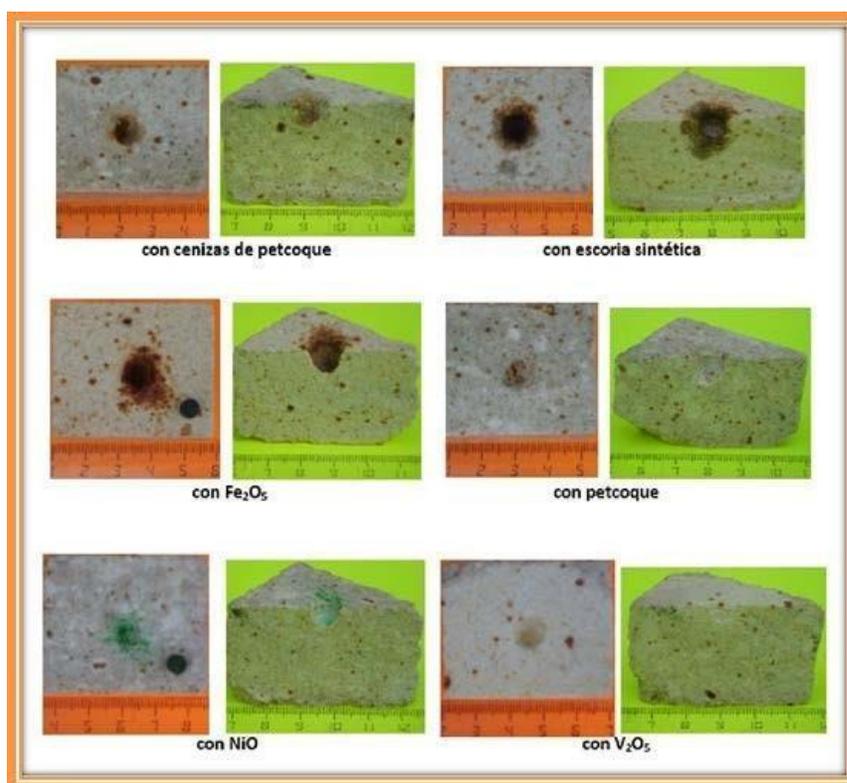


Figura 57. Interacción química de los componentes presentes en la gasificación del petcoke sobre las formulaciones refractarias propuestas identificadas como Prototipo 2 (85% MgO – 15% CaZrO₃).

De los resultados anteriores se seleccionaron cinco muestras que a simple vista en el corte transversal correspondiente se apreciaba penetración del reactivo en contacto para ser analizadas por SEM, identificándose de la siguiente manera (ver figura 58).

- Muestra 1. Prototipo 2 con escoria sintética
- Muestra 2. Prototipo 1 con V₂O₅
- Muestra 3. Prototipo 2 con cenizas de petcoke
- Muestra 4. Prototipo 1 con escoria sintética
- Muestra 5. Prototipo 1 con cenizas de petcoke



Figura 58. Selección de muestras de los sistemas prototipos que resultaron con cierto grado de ataque.

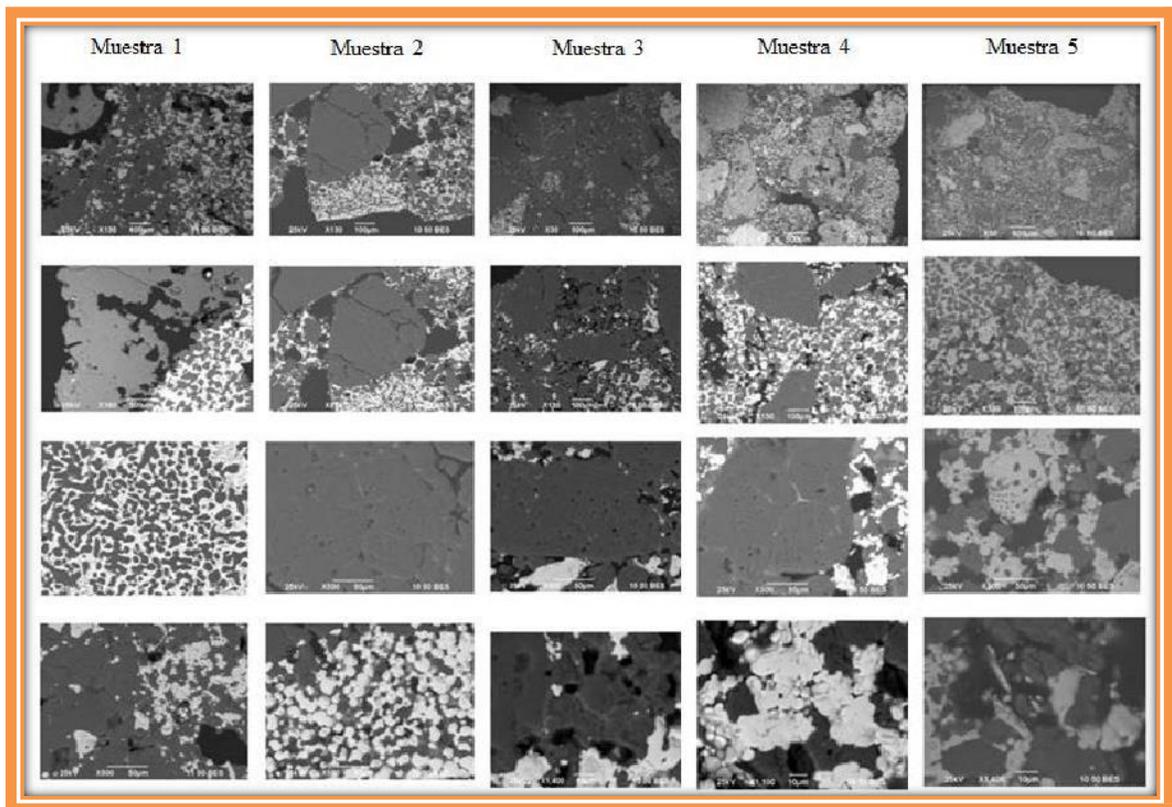


Figura 59. Micrografías de muestras de los sistemas prototipos que resultaron con cierto grado de ataque ante el contacto con petcoke.

En las micrografías de la muestra 1 se visualizan las fases propias del refractario. Durante el análisis químico se corroboran dichas fases (magnesia y circonato de calcio), así como también la presencia de algunos elementos que forman parte de la escoria sintética, pero sin detectarse la presencia de nuevas fases mineralógicas.

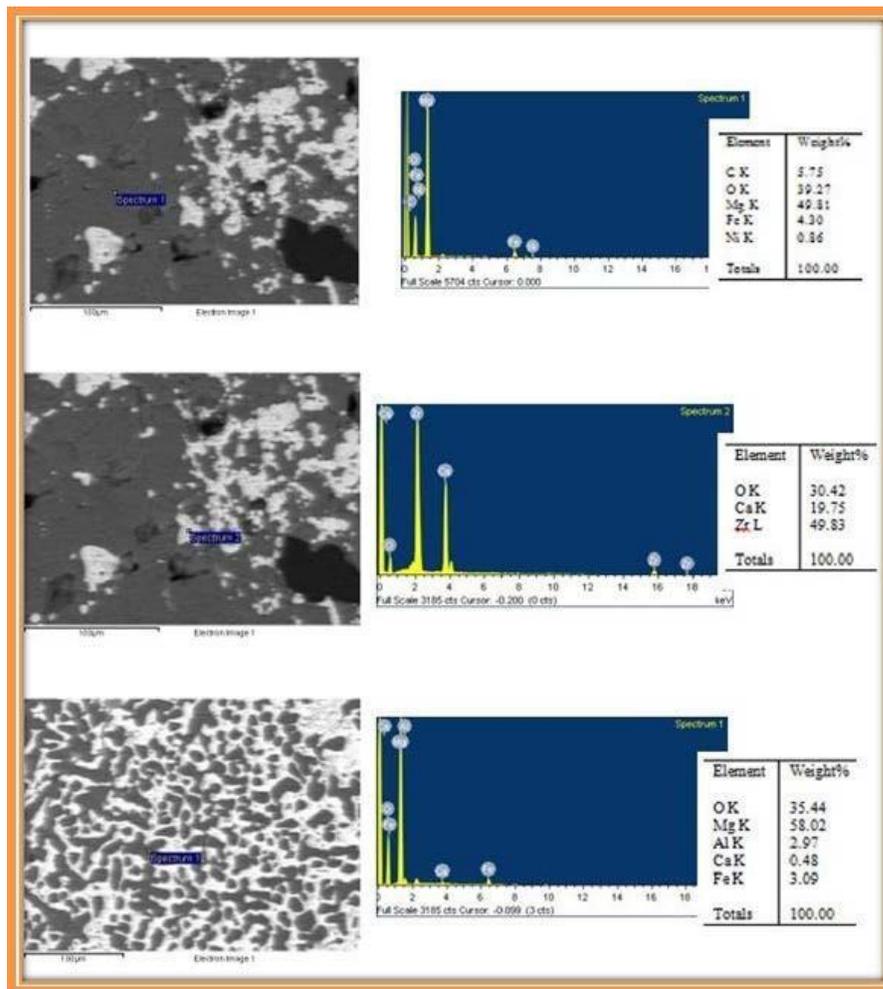


Figura 60. Micrografías de muestra 1 (Prototipo 2 atacado con escoria sintética).

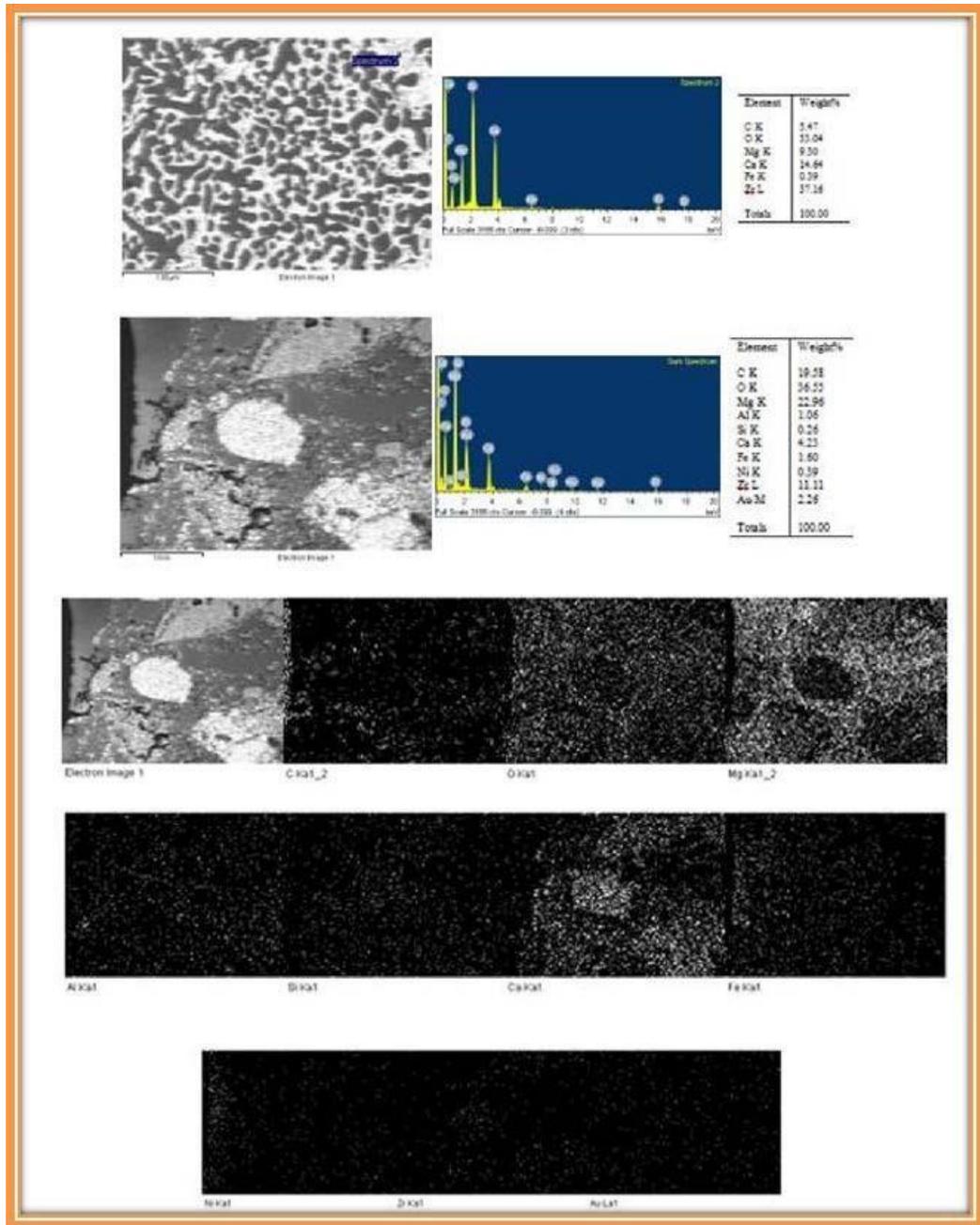


Figura 61. Micrografías de muestra 1 (Prototipo 2 atacado con escoria sintética).

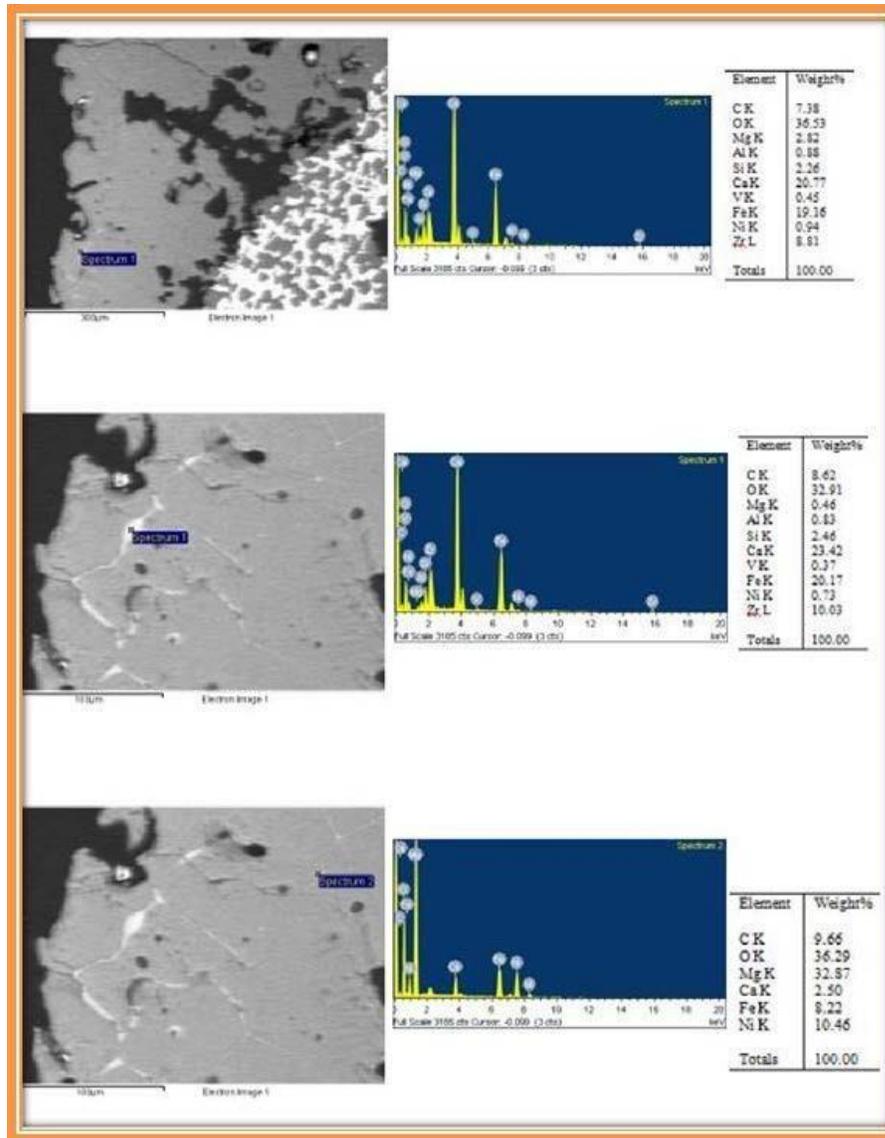


Figura 62. Micrografías de muestra 1 (Prototipo 2 atacado con escoria sintética).

En las micrografías de la muestra 2 se visualizan las fases propias del refractario. En el análisis químico se corroboran dichas fases (magnesia y circonato de calcio), así como también la presencia de vanadio, pero sin detectarse la presencia de nuevas fases mineralógicas.

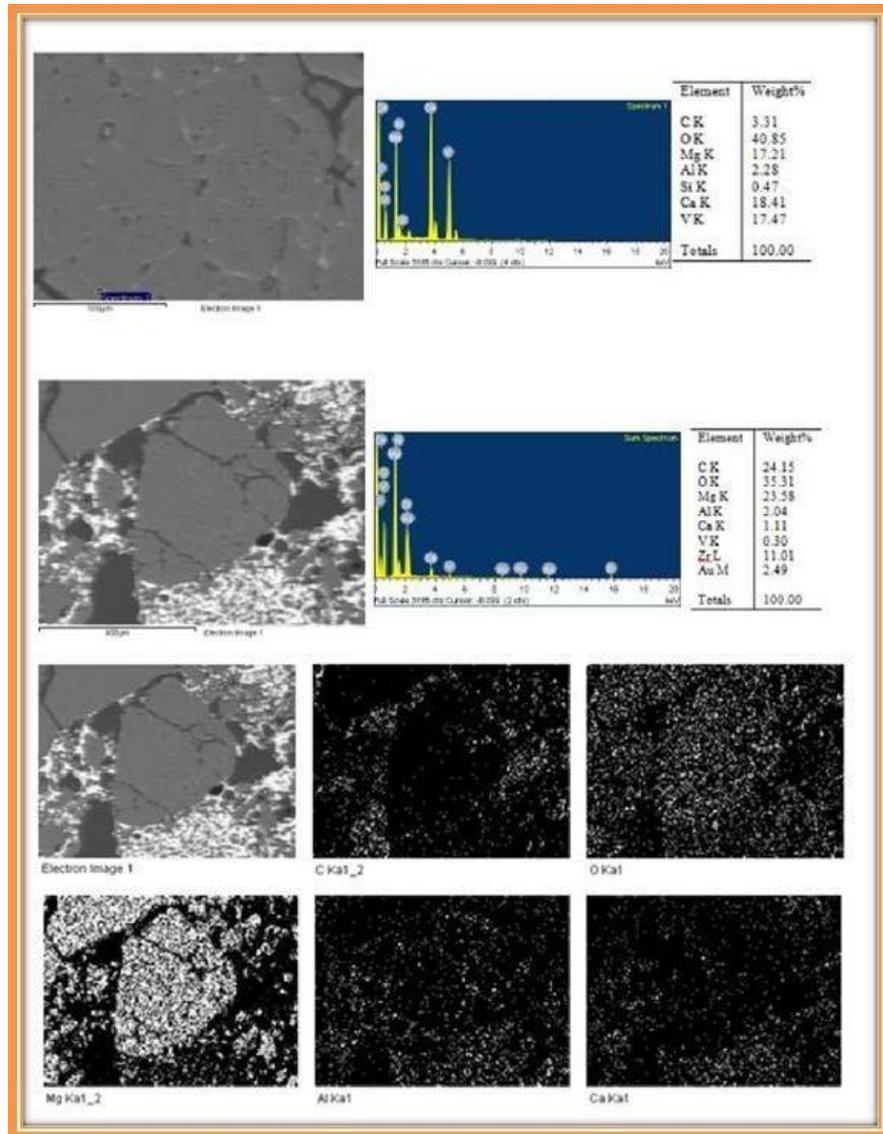


Figura 63. Micrografías de muestra 2 (Prototipo 1 atacado con V_2O_5).

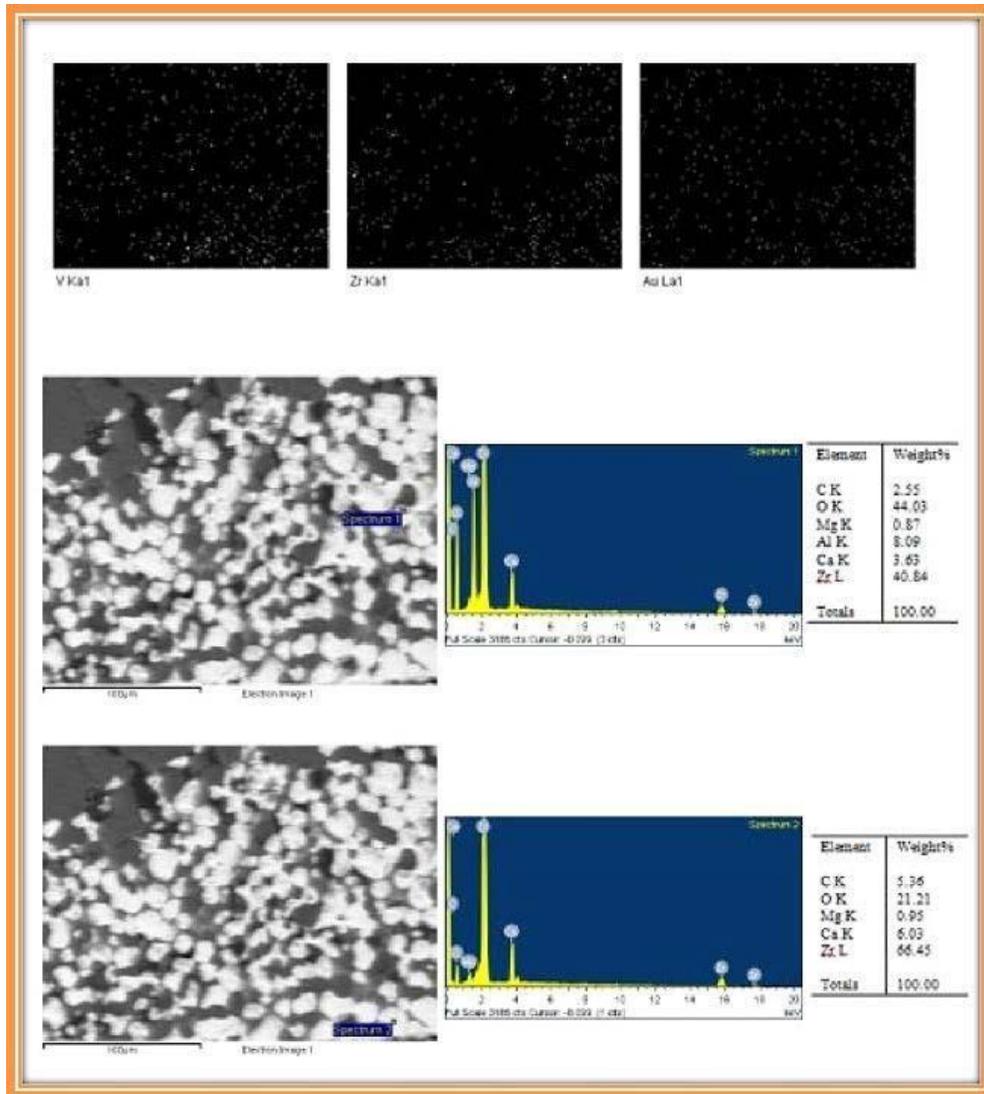


Figura 64. Micrográficas de muestra 2 (Prototipo 1 atacado con V_2O_5).

En las micrografías de la muestra 3 se visualizan las fases propias del refractario (magnesia y circonato de calcio) y en el análisis químico se corroboran dichas fases, así como también la presencia de algunos elementos que forman parte de las cenizas del petcoke, como el aluminio, silicio y vanadio pero sin detectarse la presencia de nuevas fases mineralógicas.

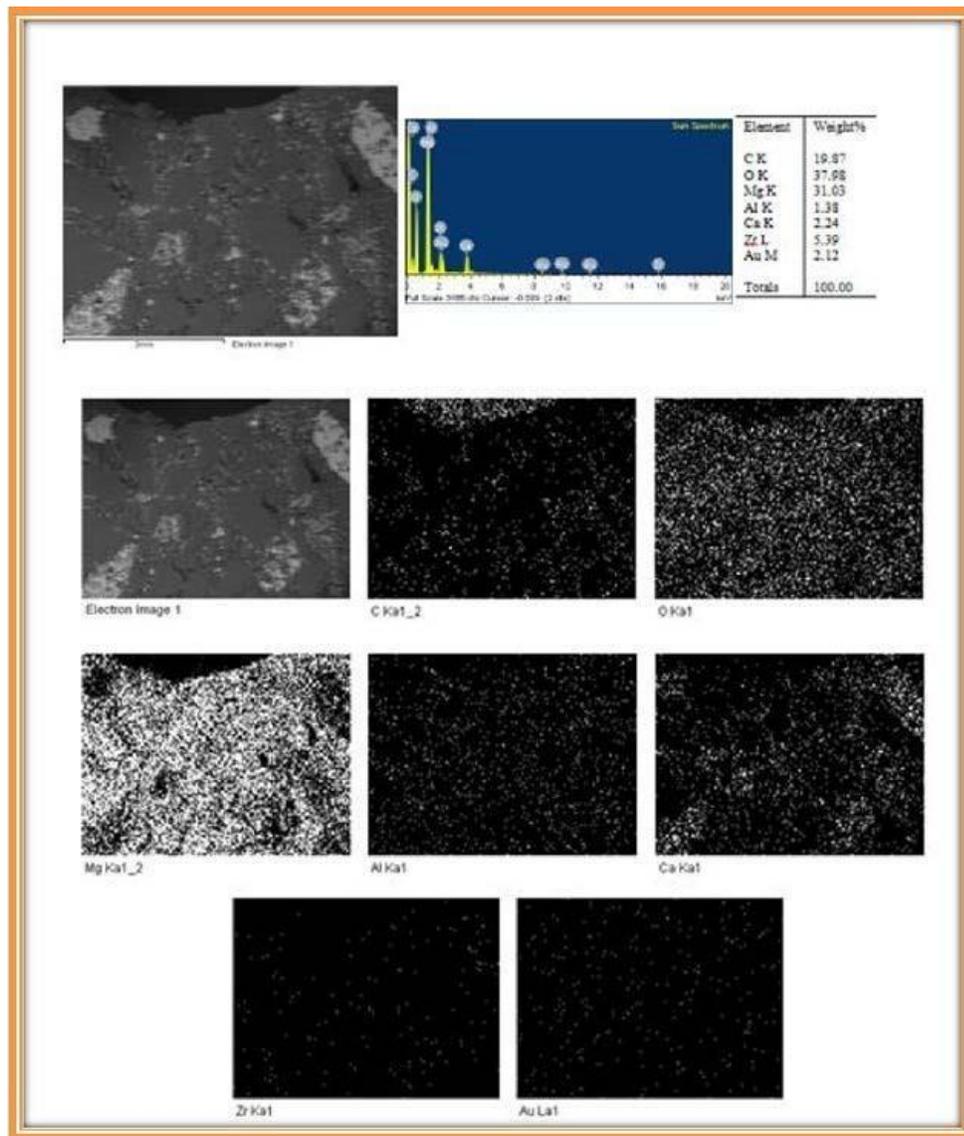


Figura 65. Micrografías de muestra 3 (Prototipo 2 atacado con cenizas de petcoke).

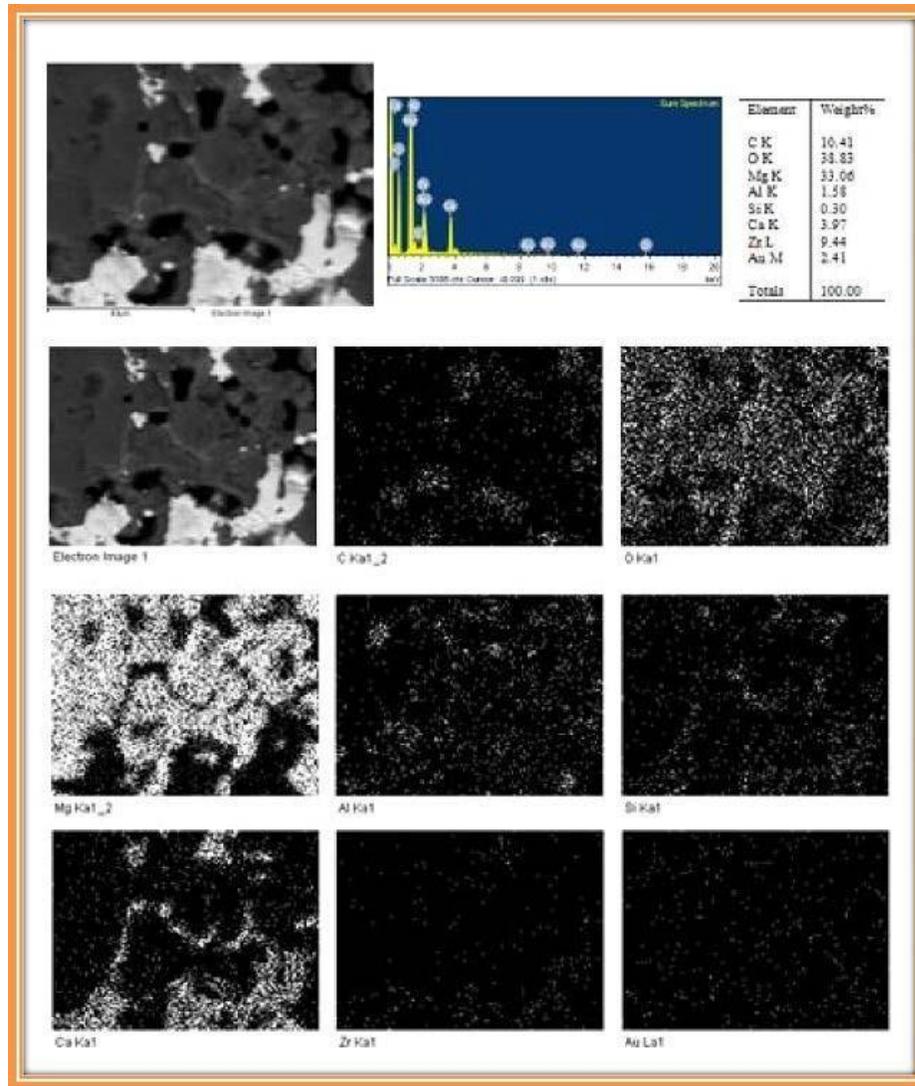


Figura 66. Micrografías de muestra 3 (Prototipo 2 atacado con cenizas de petcoke).

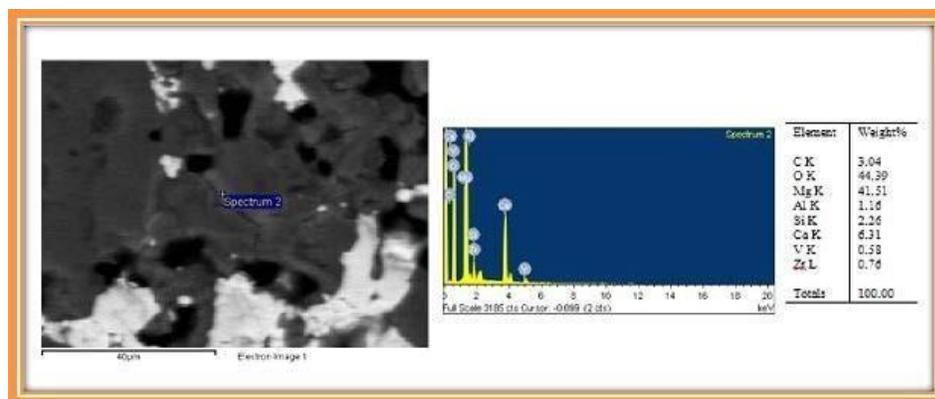


Figura 67. Micrografías de muestra 3 (Prototipo 2 atacado con cenizas de petcoke).

En las micrografías de la muestra 4 se visualizan las fases propias del refractario y en el análisis químico se corroboran dichas fases (magnesia y circonato de calcio), así como también la presencia de algunos elementos que forman parte de la escoria sintética, pero sin detectarse la presencia de nuevas fases mineralógicas.

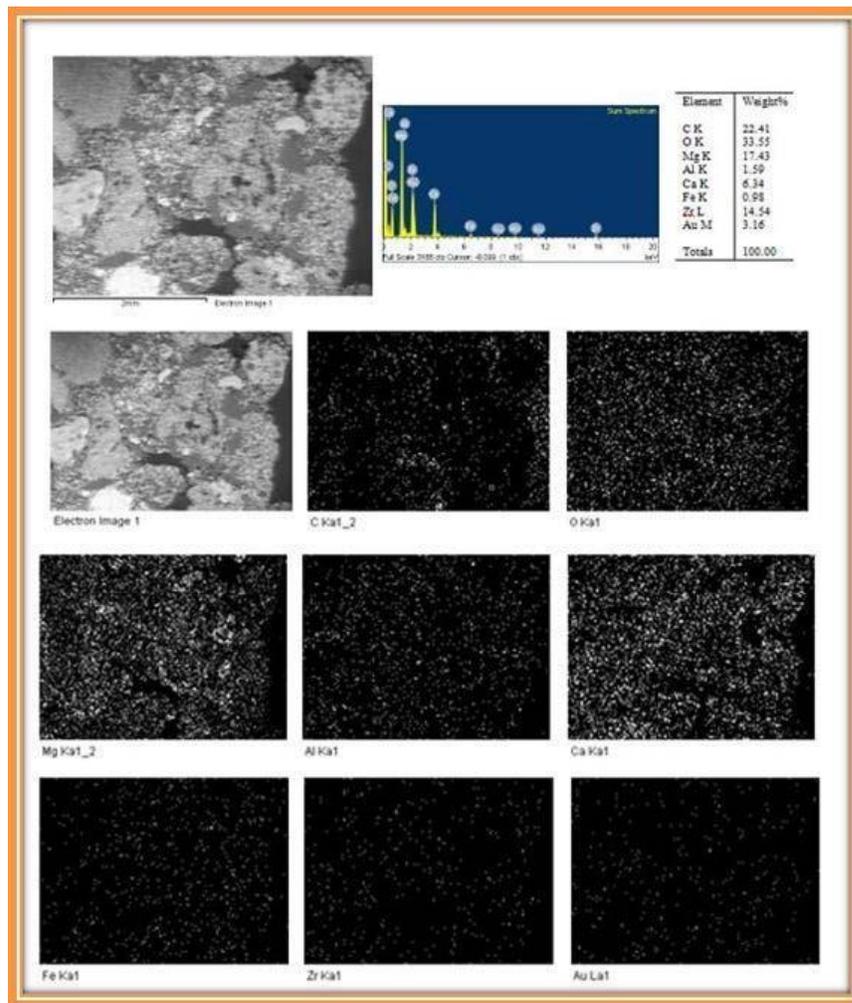


Figura 68. Micrografías de muestra 4 (Prototipo 1 atacado con escoria sintética).

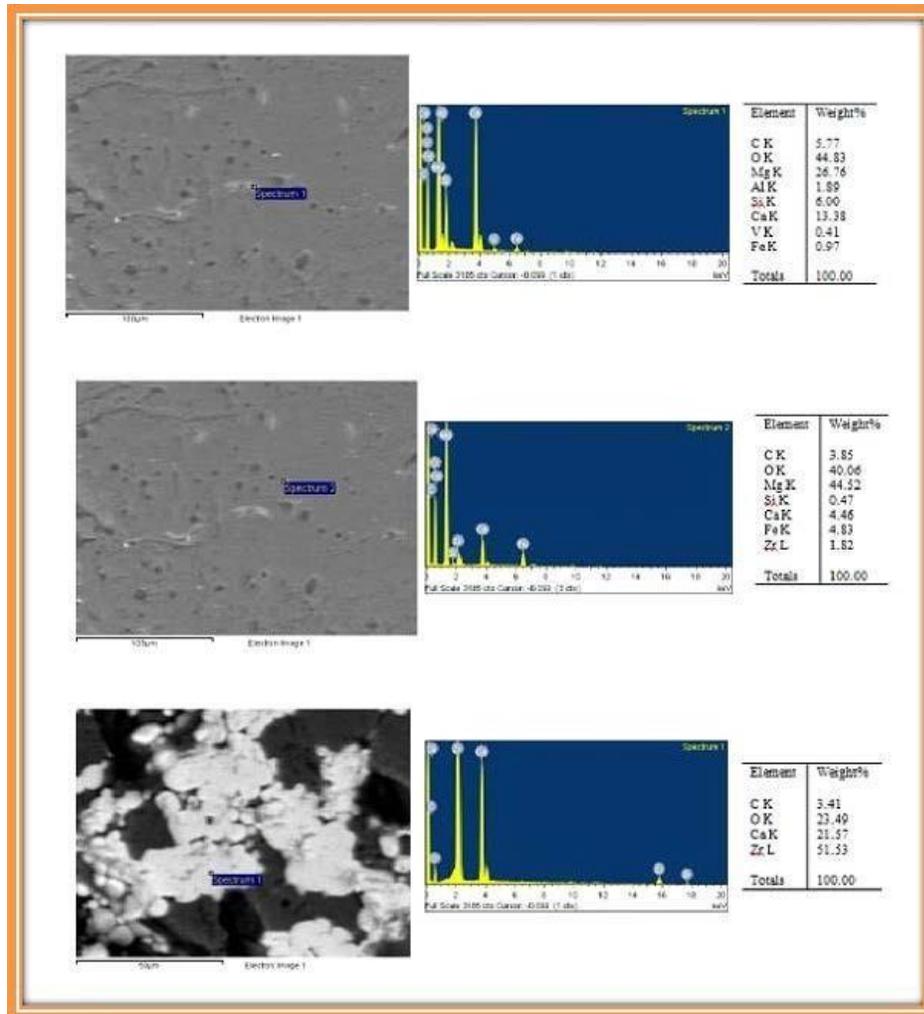


Figura 69. Micrografías de muestra 4 (Prototipo 1 atacado con escoria sintética).

En las micrografías de la muestra 5 se visualizan las fases propias del refractario y en el análisis químico se corroboran dichas fases, así como también la presencia de algunos elementos que forman parte de las cenizas del petcoke, como el aluminio, silicio y vanadio pero sin detectarse la presencia de nuevas fases mineralógicas.

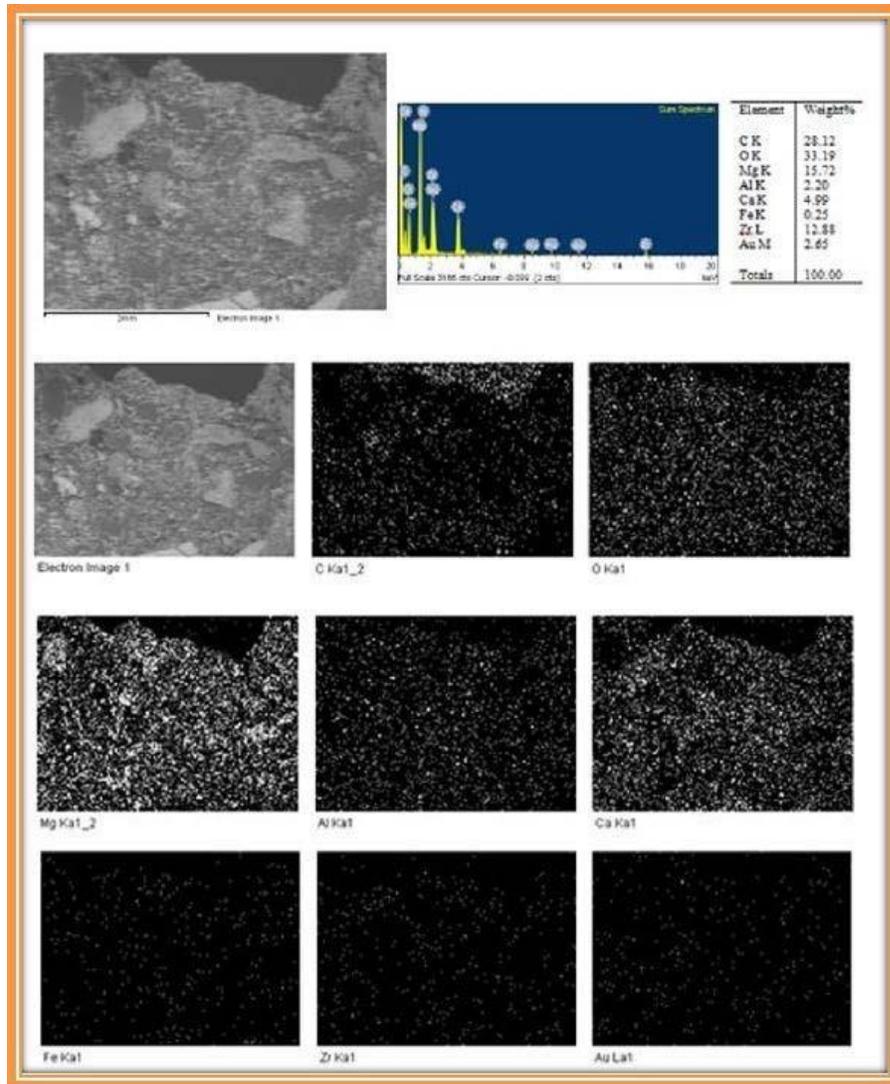


Figura 70. Micrográficas de muestra 5 (Prototipo 1 atacado con petcoke).

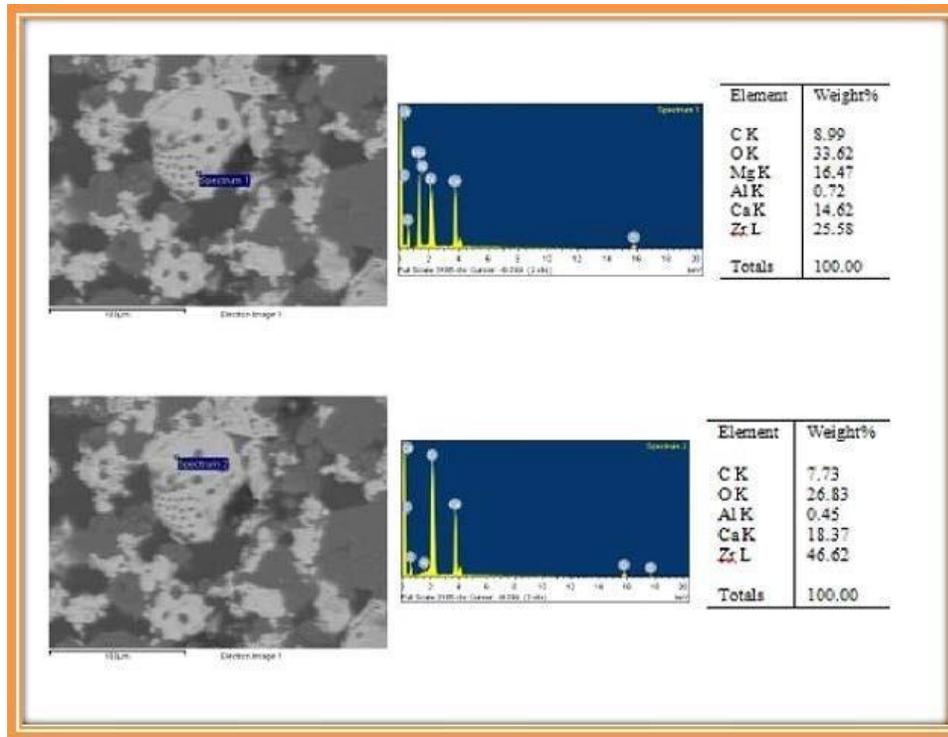


Figura 71. Micrografías de muestra 5 (Prototipo 1 atacado con petcoke).

4.8.1 Pruebas de ataque químico con clínker de cemento

4.8.1.1 Ataque químico estático

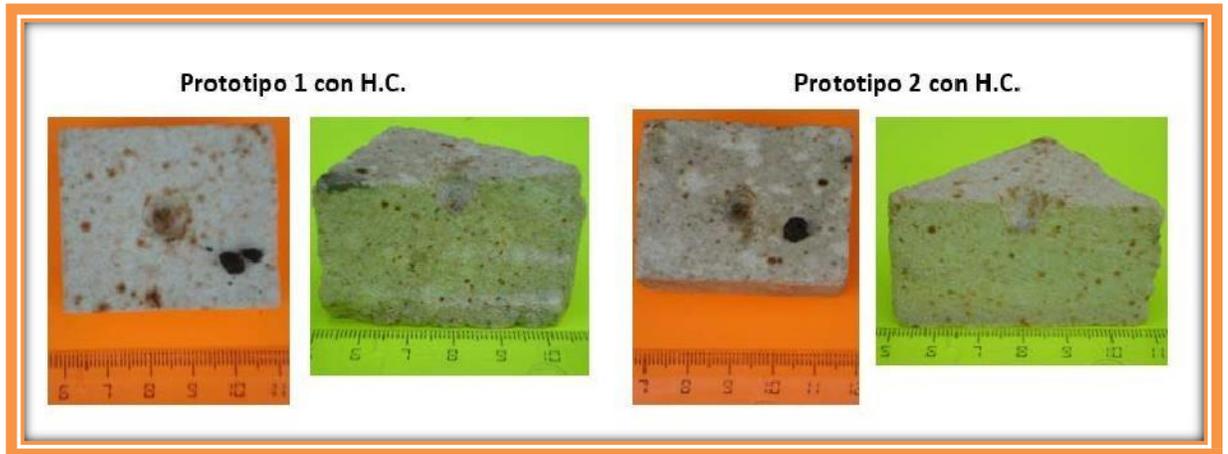


Figura 72. Fotos de Prototipos 1 y 2 después de ser sometidos a ataque estático con Clínter de cemento a 1650 °C durante 4 horas.

En muestras de los sistemas refractarios de prototipos 1 y 2 no se aprecia reacción química entre los componentes del Clínter y el material refractario.

Una vez terminado el proceso de quemado de los ladrillos refractarios, fueron enfriadas las probetas y se determinó en forma manual la adherencia del clínter fundido en las paredes internas del cilindro tomando el siguiente criterio:^[49]

- | | | |
|---------------------|---|---|
| Adherencia nula | - | clínter totalmente suelto |
| Adherencia moderada | - | clínter débilmente adherido |
| Adherencia fuerte | - | clínter prácticamente adherido a las probetas |

Los resultados de estas observaciones se dan a continuación en la Tabla 24, en ésta se incluye un dato de distancia de mojado o penetración del clínter de cemento en la probeta

y ésta se midió desde la base del orificio hasta la distancia en que llegó a mojarse el ladrillo.

Tabla 27. Prueba de adherencia de clínker en las formulaciones refractarias.

Formulación	Distancia de penetración (mm)	Tipo de adherencia
Prototipo 1	9.25	Adherencia moderada
Prototipo 2	9.09	Adherencia fuerte

Ya bien definida el tipo de adherencia, se prosiguió al análisis por medio de microscopia electrónica de barrido sobre la muestra prototipo 2.

En la figura 73 y 74 se presenta un patrón de microestructura que se repitió en las formulaciones estudiadas en el presente trabajo al ser sometidas al ataque químico estático. Este análisis se llevó a cabo sobre la parte superior de un corte transversal de las muestras sin pulir, esta sección es donde tuvo lugar el contacto de la harina cruda para clínker de cemento con el ladrillo refractario.

En estas microestructuras se observa la adherencia de la costra de clínker de cemento sobre la superficie del ladrillo.[50]

Se puede enunciar que en este caso particular, es muy favorable y deseado que la costra se adhiera a la superficie del ladrillo refractario, ya que ésta opera como una barrera

protectora cuando en operación el refractario tenga que soportar cargas térmicas altas y fluctuaciones de temperatura.^[51]

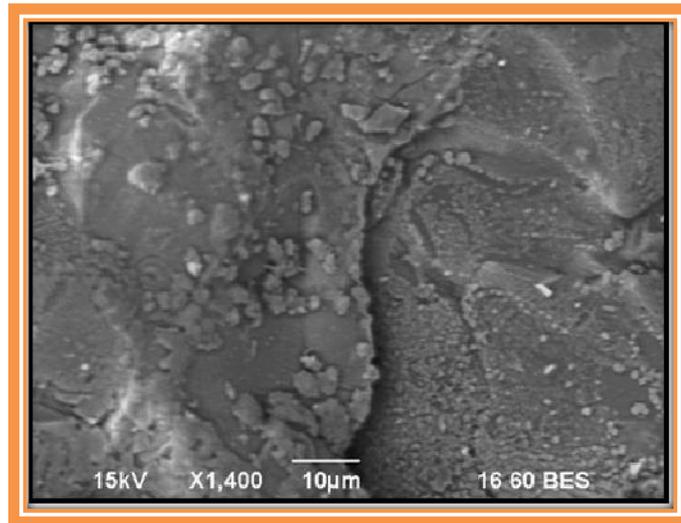


Figura 73. Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie de la muestra evaluada a 1400X por técnica de electrones retrodispersados.

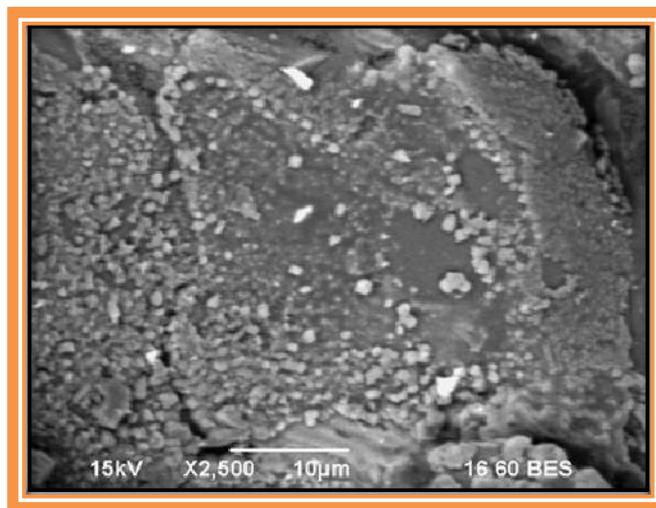


Figura 74. Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie del ladrillo refractario a 2500X por técnica de electrones retrodispersados.

En las figura 76 se presenta una micrografía correspondiente al prototipo 2, la sección analizada es de la parte superior de un corte transversal de la muestra pulida, en dicha

sección tuvo lugar el contacto de la harina cruda de clinker con el ladrillo refractario. En las imágenes de dichas figuras se observa la presencia de tres fases, las dos ya conocidas que son la fase magnesia (granos de color gris oscuro) y la fase zirconato de calcio (granos de color gris claros), además de la tercer fase que aparece como una especie de anillos, los cuales corresponden a las fases del clinker de cemento y es corroborado por medio del análisis realizado mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS). Hay porosidad baja en la microestructura, esto puede ser ciertamente a que algunos poros fueron penetrados por las fases de clinker de cemento por lo tanto rellenando el espacio perteneciente al poro. Aunque hay evidencia de la formación de las fases de clinker de cemento, en este estudio no se encontró ninguna disolución de fases causada por el ataque de las fases de clinker de cemento; es decir la microestructura se mantiene firme debido al enlace fuerte que existe

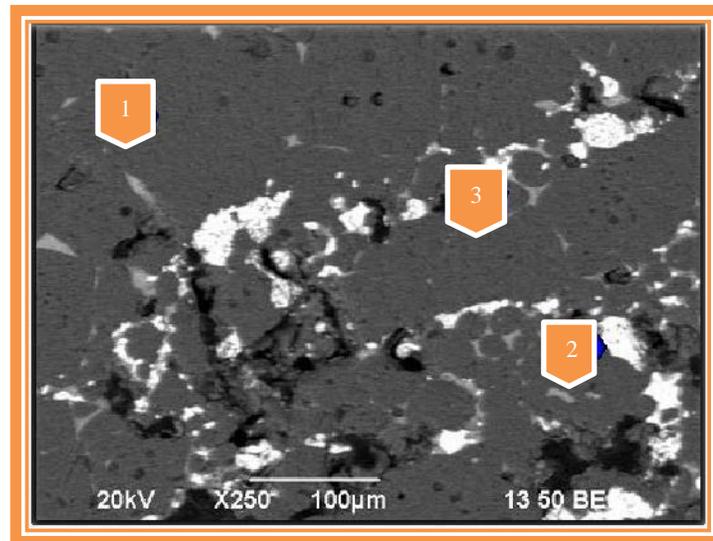


Figura 75. Microestructura de la muestra prototipo 2, en la cual se aprecian tres fases: 1) MgO, 2) CaZrO₃ y 3) Fases de clínker de cemento con apariencia de anillos. 250X. por técnica de electrones retrodispersados.

4.8.1.2. Ataque químico dinámico

Al finalizar la prueba de ataque químico dinámico se prosiguió al análisis visual. Las observaciones indicaron que no hubo una adherencia fuerte entre el ladrillo refractario y la harina cruda para clinker esto fue confirmado cuando al retirar los ladrillos refractarios del horno rotatorio la costra que se formó se desprendió fácilmente. Solamente, una ligera coloración se pudo observar en la superficie de la cara caliente menor a 1 mm de espesor. Los ladrillos presentan una buena estabilidad estructural ya que no hubo agrietamiento o desconchamiento de material.

Posterior al análisis visual, la muestra fue seccionada transversalmente para obtener probetas de 20 x 15 mm para su análisis mediante el microscopio electrónico de barrido, esto con la finalidad de observar las posibles alteraciones microestructurales que se pudieran haber presentado.

Mediante las observaciones realizadas por la técnica de microscopía electrónica de barrido se pudo asentar que la muestra evaluada en este estudio no presenta reacción con la costra de clinker de cemento, además en forma general se presenta una microestructura de base refractaria magnesia-circonato de calcio sin modificación o alteración alguna, excepto en algunos casos en los cuales aparecieron ligeros rastros de fases de clinker de cemento pero en forma aislada.

En la figura 77 se presenta la microestructura que apareció de forma general en la formulación evaluada.

En las micrografías de dichas figuras se observa la presencia de dos fases, la fase magnesia (granos de color gris oscuro) y la fase circonato de calcio (granos de color gris claros), además de una tercer fase que aparece de forma aislada y que corresponde a las fases del clinker de cemento y es corroborado por medio del análisis realizado mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS).

Aunque se pudo observar claramente, que las fases de clinker formadas de manera aislada durante el ataque químico no alteraron la microestructura refractaria de la formulación evaluada lo cual supone una buena estabilidad estructural del ladrillo refractario al contacto con las fases de clinker de cemento, en este tipo de ladrillos si es recomendable la formación de una costra estable para una mayor protección del revestimiento refractario más sin embargo, al desarrollar este tipo de ladrillos con matriz refractaria magnesia-circonato de calcio se pretende que estos resistan las condiciones de operación presentes en el horno rotatorio para cemento ya sea con o sin la formación de una costra estable.

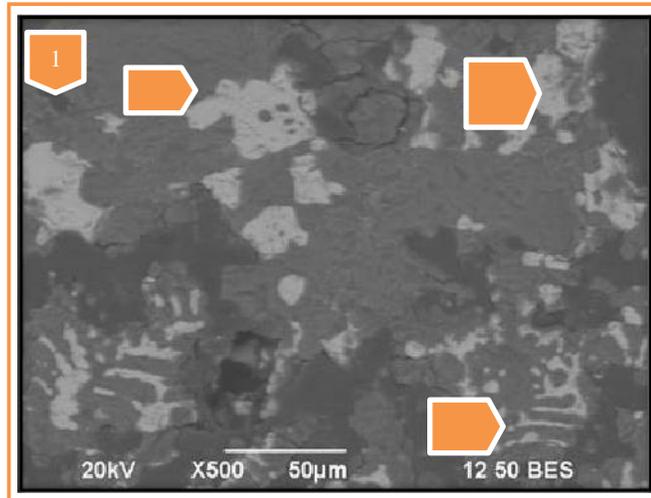


Figura 76. Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico del prototipo 2 en el presente estudio; 1) MgO, 2) CaZrO₃. a 500X por técnica de electrones retrodispersados.

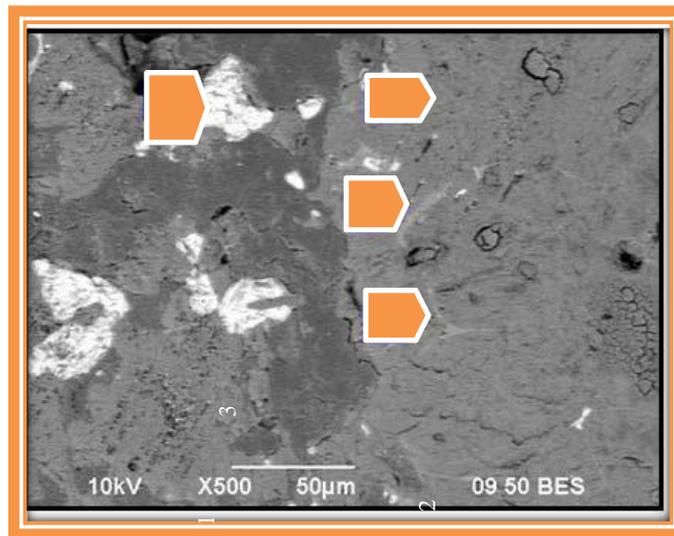


Figura 77. Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico. 1) MgO, 2) CaZrO₃, 3) Fases de clínker a 500X por técnica de electrones retrodispersados.

Capítulo V

Conclusiones

- Los refractarios comerciales identificados como Zirchrom 60 y Zirchrom 90 no soportaron la temperatura de trabajo del gasificador de petcoke MIP.
- La pastilla de zirconato de calcio en el gasificador MIP soportó la alta temperatura de trabajo del gasificador de petcoke MIP, lo que alentó al diseño de nuevas formulaciones base Magnesia – Zirconato de Calcio
- Las formulaciones de prototipos diseñadas base Magnesia – Zirconato de Calcio presentaron resistencia al ataque químico de los compuestos corrosivos que se pueden generar en un gasificador de petcoke, estos resultados fueron corroborados mediante los análisis por SEM.
- Las propiedades físicas de los prototipos realizados a nivel industrial son comparables a los ladrillos refractarios básicos disponibles en el mercado.
- Los prototipos diseñados también pueden ser empleados en los hornos rotatorios del Clinker del cemento, ya que fueron sometidos a pruebas para ver la formación de costras o nuevas fases entre la harina cruda y las muestras propuestas.

Referencias Bibliográficas

- [1] Bläsing M., Nazeri K., Müller M. (2014). Release of alkali metal, sulphur and chlorine species during high-temperature gasification and co-gasification of hard coal, refinery residue, and petroleum coke. *Fuel*, 117, 870-875.
- [2] Sundaram S.K., Johnson K.I., Matyas J., Williford R.E., Pilli S.P., Korolev V.N. (2009). An Integrated Approach to Coal Gasifier Testing, Modeling, and Process Optimization. *Energy Fuels*, 23, 4748-4754.
- [3] Kwong K.S., Bennett J., Krabbe R., Thomas H., Powell C. (2006). Engineered refractories for slagging gasifiers. *American Ceramic Society Bulletin*, 85 (2), 17-20.
- [4] Kwong K., Petty A., Bennett J., Krabbe R., Thomas H. (2007). Wear mechanisms of chromia refractories in slagging gasifiers. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (6), 503-513.
- [5] Guo Z. (2004). Refractories for gasifiers. *American Ceramic Society Bulletin*, June, 9101-9108.
- [6] Puente-Ornelas R., Lizcano-Zulaica C.J., Guzmán A.M., Zambrano P.C., Das-Roy T.K. (2012) Dissolution of refractories for gasification process of petroleum coke for the steel industry. *Fuel*, 93, 581-588.
- [7] Dogan C.P., Kwong K.S., Bennett J.P., Chinn R.E., Dahlin C.L. (2002). New developments in gasifier refractories. (Gasification technologies 2002 conference San Francisco California October 27-30). Albany Research Center.
- [8] Puente Ornelas R., Lizcano Zulaica C.J., Guzmán A.M., Zambrano P.C., Das Roy T.K. (2011). Deterioro de refractarios diseñados para el revestimiento de un

gasificador de petcoque. *Redalyc*, 3 (6), 207-212.

- [9] Yamashitaa Z., Barretob L. (2003). Energyplexes for the 21st century: Coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and liquid fuels. *Energy*, 30, 2453-2473.
- [10] Hotchkiss R. (2003). Coal gasification technologies. *Wilson Applied Science & Technology Abstracts*, 217 (1), 27-33.
- [11] Higman C., (2015). State of the gasification industry: worldwide gasification database 2015 update. (Gasification Technologies Conference Colorado Springs, 14th October, 2015), Autor.
- [12] Janeiro Martín J.R. (2009). Estudio de la gasificación para diferentes tipos de combustibles [M.áster en generación eléctrica: ciclos combinados, cogeneración y sistemas avanzados]. Universidad de Zaragoza.
- [13] Puente Ornelas R. (2005). Factibilidad del uso de refractarios Al_2O_3 y Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ en la gasificación de coque de petróleo. [Máster en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales].
- [14] Dogan C.P. (2002). Improved refractory materials for slagging coal gasifiers. (*Proceedings of the international technical conference on coal utilization & fuel systems*), 2 (27), 1167-1176.
- [15] Taber W.A., (2003). Refractories for gasification. *Refractories applications and news*, 8 (4), 18-22.
- [16] Bennett J.P., Kwong K.S., (2011). Failure mechanisms in high chrome oxide gasifier refractories, *Metallurgical and materials transactions A*, 42 (A), 888-904.
- [17] Semler Charles.E., (2001). Refractories: a decade in review. *Ceramic Industry*, 57-59.

- [18] Semler, Charles.E., (2000). Refractories update: A la Aruba!. *Ceramic Industry*, 150 (2), 44-48.
- [19] Gritsyna V.T., Afanasyev-Charkin I.V., Kobayakov V.A., Sickafus K.E. (1999). Structure and Electronic States of Defects in Spinel of Different Compositions $MgO \cdot nAl_2O_3 : Me$. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (12), 3365-3373.
- [20] Rodriguez Castellanos E.A. (2008). Desarrollo de un refractario basado en MgO - $CaZrO_3$ enriquecido con espinela ($MgAl_2O_4$) como nueva alternativa tecnológica para los hornos rotatorios de cemento. [Doctor en Ciencias en Ingeniería de Materiales]. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [21] Bennett J.P., Kwong K.S., Powell C, Thomas H., Krabbe R.(2005). “An Analysis of the Causes of Failure in High Chrome Oxide Refractory Materials from Slagging Gasifiers”; *UNITECR ‘05; Nov. 8-11, Orlando, FL; Cer. Trans.*; v. 180; J.D. Smith, 935-939.
- [22] Engineered Materials Solution ULTRAMET, www.ultramet.com.
- [23] Zievenhoven, R., Kilpinen, P. (2002). Trace Elements, Alkali Metals.
- [24] *Control of Pollutants in flue gases and fuel gases, 2nd edition*, Chapter 8.
- [25] Almanza L.O., Benavides C.C., Cobaldea G.E., Hoyos L.J., Pachón Z., (2002). Seguimiento a la reacción entre el Pentóxido de Vanadio y algunas fases activas mediante las Técnicas DRX, SEM, FT-IR y TPR. *Revista Colombiana de Física*, 34 (2).
- [26] Ceram Research Magnesia-Magnesium Oxide. AZOM.com, 2003.
- [27] Kiln. Boiler. (2003). Furnascote novit protective coating for refractory. www.furnascote.com.
- [28] Engineered Materials Solution. ULTRAMET. op . Cit.

- [29] Abi-Nader, F, Abd-Allah Borhan, M., Shcnouda S., Mohammad Allallah, M., Ali, H. (1998). High Performance Ceramics, The American University in Cairo.
- [30] Taber, W.A. (2003). Refractories for Gasification, *Refractory Applications and News*.8 (4).
- [31] Powell Dogan, C., Kwong., Bennet, J., Chinn, R.E., Dahlin, C.L. op. Cit.
- [32] Powell Dogan, C., Kwong., Bennet, J., Chinn, R.E., Dahlin, C.L.(2003). Improved Refractories for Slagging Gasifiers in IGCC Power Systems. *U.S., Department of Energy Albany Research Center*
- [33] Marvin, C.G. (1995). Chrome Bearing/Haardous Waste. *The American Ceramic Society*. 74 (6).
- [34] Frith M., Buffery T., Strawbridge I. (1998). Magnesia: a refractories manufacturer perspective. *British Ceramic Transactions*, 97(1), 29-34.
- [35] Engineered Materials Solution. op. Cit.
- [36] Wu N., Chen Z, Maow S,X. (2005). Hot Corrosion Mechanism of Composite Alumina/Yttria Stabilized Zirconia Coating in Molten Sulfate–Vanadate Salt. *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (3), 675-682.
- [37] Rigaud M. Corrosion failures of industrial refractories and technical ceramics, Ecole polytechnique [http:// products asmininternational.org](http://products.asmininternational.org).
- [38] Hirata T.,Akiyama K., Yamamoto H., Corrosion resistance of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramics by molten sodium sulphate–vanadium pentoxide.
- [39] Super refractories, Carbon Black, Carborundum Ltd. www.cumiabrasives.com

- [40] Norma ASTM C 874-77 Prueba estática de refractarios
- [41] Chesters. J. H. (1973). Refractories: Production and Properties. *Published by The Iron and Steel Institute.*
- [42] Knizek. I. La Heterogeneidad de los Refractarios. La importancia de la textura en términos de la liga y de la matriz para la resistencia a sustancias fundidas. 1-12
- [43] González. E. R. (2008). Estudio de la distribución granulométrica a escala industrial en los refractarios básicos de magnesia. Tesis en opción al grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería de Materiales. U.A.N.L., F.I.M.E., 2008
- [44] ASTM C 830-93. (1995). Apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure. *Annual Book of ASTM Standards 15(01).*
- [45] ASTM C 133-97. (1995). Cold crushing strength and modulus of rupture of refractories. *Annual Book of ASTM Standards, 15 (01).*
- [46] ASTM C 583-90. (1995). Modulus of rupture of refractory materials at elevated temperatures. *Annual Book of ASTM Standards, 15 (01).*
- [47] ASTM C 768-85. (1995). Drip slag testing refractory brick at high temperature. *Annual Book of ASTM Standards, 15 (01).*
- [48] ASTM C 874-85. (1995). Practice for rotary slag testing of refractory materials. *Annual Book of ASTM Standards, 15 (01).*
- [49] Proceso HYL. Historia de la tecnología de HYSLSAMEX
<http://www.hylsamex.com.mx>.
- [50] Barthel. H. and Kaltner E. (1987). The Basic refractory lining of cement Rotary kiln to conform to changed requirements. *Proceedings of the 2nd. International Conference on refractories.* Nov. 10-13, 1987, Tokyo, Japan, Vol.2, 623-639
- [51] Radovanovic. S.V. (1995). The reactions between zirconia from MgO-ZrO₂ refractories and the compounds of Portland cement Clinker. *Proceedings of UNITECR'95.* Nov. 19-22, 1995 Kyoto, Japan, Vol. 1, 224-232
- [52] Ishigaya. Y., Nara. K. and Matsuzuru. M. (1998). Improvement of Basic brick for burning zone of cement kiln. *Taikabutsu Overseas, Vol. 8 (1), 40-42.*

Índice de Figuras

Figura 1.	Capacidad acumulativa mundial de gasificación	21
Figura 2.	Gasificación por regiones en el mundo	21
Figura 3.	Gasificador de lecho fijo	22
Figura 4.	Gasificador de lecho fijo “moving bed”	24
Figura 5.	Gasificador British Gas/Lurgi (BGL)	26
Figura 6.	Gasificador de lecho fluido “fluid-bed gasifiers”	27
Figura 7.	Gasificador “High Temperature Winkler-HTW”	29
Figura 8.	Gasificador “Kellogg Brown and Root transport-KBR”	30
Figura 9.	Gasificador de tecnología “U-gas”	31
Figura 10.	Gasificador de lecho arrastrado: alimentación húmeda “slurry”	32
Figura 11.	Gasificador tipo GE	33
Figura 12.	Gasificador tipo ECUST	35
Figura 13.	Gasificador tipo E-gas	35
Figura 14.	Gasificadores de procesos SCGP y Prenflo	37
Figura 15.	Gasificador tipo Siemens SFG	39
Figura 16.	Gasificador tipo MHI	41
Figura 17.	Gasificador tipo HCERI	42
Figura 18.	Gasificador para proceso MIP	43
Figura 19.	Esquema representativo del material refractario en un gasificador	46
Figura 20.	Pruebas de ataque en la etapa 1: 5.1 Acomodo de pastillas reactivas en el centro de cada sistema; 5.2 Horno eléctrico de resistencias marca Lindberg/Blue M modelo BF51524C	57

Figura 21.	Proceso de preparación de muestras para la etapa 2: 6.1 Taladro marca Wilton cat2530; 6.2 Dimensiones de la perforación en las probetas; 6.3 Báscula	59
Figura 22.	Esquema del gasificador para las pruebas de ataque en la etapa 2	60
Figura 23.	Equipo utilizado para la distribución granulométrica	62
Figura 24.	Mezcladora Eirich	64
Figura 25.	Secador marca Trent para eliminación de humedad	65
Figura 26.	Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X-Philips PW 2540	67
Figura 27.	Difractómetro Philips modelo X'pert	69
Figura 28.	Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6360 LV	72
Figura 29.	Procedimiento realizado para la evaluación de las propiedades físicas	74
Figura 30.	Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747, utilizada en la prueba de Compresión en Frío	76
Figura 31.	Prensa hidráulica Tinus Olsen 143747, utilizada en la prueba de Módulo de Ruptura en Frío	77
Figura 32.	Procedimiento para obtención de probetas para el Módulo de Ruptura en Caliente	78
Figura 33.	Método de ensayo para la obtención del Módulo de Ruptura en Caliente	79
Figura 34.	Prueba de V Módulo	81
Figura 35.	Patrón de difracción de rayos-X del sistema refractario 1	84
Figura 36.	Análisis microestructural por MEB del sistema refractario 1	85
Figura 37.	Patrón de difracción de rayos-X del sistema refractario 2	87

Figura 38. Análisis microestructural por MEB del sistema refractario 2	88
Figura 39. Sistema refractario 3 (CaZrO_3 grado reactivo)	90
Figura 40. Patrón de difracción de rayos-X del sistema refractario 3	91
Figura 41. Análisis microestructural por MEB del sistema refractario 3	92
Figura 42. Pastillas prensadas de óxidos corrosivos grado reactivo para pruebas de ataque químico	93
Figura 43. Patrón de difracción de rayos-X de las cenizas de petcoke	97
Figura 44. Patrón de difracción de rayos-X del compuesto V_2O_5	97
Figura 45. Patrón de difracción de rayos-X del compuesto NiO	98
Figura 46. Resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 1	99
Figura 47. Resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 2	100
Figura 48. Resultados visuales del ataque químico al sistema refractario 3	101
Figura 49. Posición de muestras en el gasificador MIP	102
Figura 50. Análisis por SEM del Sistema refractario 1 con petcoke	103
Figura 51. Análisis por SEM del Sistema refractario 2 con petcoke	104
Figura 52. Zirconato de Calcio (Ataque a 1650°C con escoria sintética)	105
Figura 53. Difracción de rayos-X de las formulaciones evaluadas en el presente estudio; M=MgO, CZ= CaZrO_3 , CC= $\text{CaO}_{0.15}\text{ZrO}_{0.85}\text{O}_{1.85}$	107
Figura 54. Microestructura de la formulación prototipo 2 posterior al proceso de sinterizado. 100X. Técnica de electrones retrodispersados	110
Figura 55. Microestructura del prototipo 1 posterior al proceso de sinterizado a 500X. por técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO_3	110
Figura 56. Interacción química de los componentes presentes en la gasificación del petcoke sobre las formulaciones refractarias propuestas identificadas como Prototipo 1 (50% MgO – 50% CaZrO_3)	118

Figura 57. Interacción química de los componentes presentes en la gasificación del petcoke sobre las formulaciones refractarias propuestas identificadas como Prototipo 2 (85% MgO – 15% CaZrO ₃)	119
Figura 58. Selección de muestras de los sistemas prototipos que resultaron con cierto grado de ataque	120
Figura 59. Micrografías de muestras de los sistemas prototipos que resultaron con cierto grado de ataque ante el contacto con petcoke	120
Figura 60. Micrografías de muestra 1 (Prototipo 2 atacado con escoria sintética)	121
Figura 61. Micrografías de muestra 1 (Prototipo 2 atacado con escoria sintética)	122
Figura 62. Micrografías de muestra 1 (Prototipo 2 atacado con escoria sintética)	123
Figura 63. Micrografías de muestra 2 (Prototipo 1 atacado con V ₂ O ₅)	124
Figura 64. Micrografías de muestra 2 (Prototipo 1 atacado con V ₂ O ₅)	125
Figura 65. Micrografías de muestra 3 (Prototipo 2 atacado con cenizas de petcoke)	126
Figura 66. Micrografías de muestra 3 (Prototipo 2 atacado con cenizas de petcoke)	127
Figura 68. Micrografías de muestra 4 (Prototipo 1 atacado con escoria sintética)	128
Figura 69. Micrografías de muestra 4 (Prototipo 1 atacado con escoria sintética)	129
Figura 70. Micrografías de muestra 5 (Prototipo 1 atacado con petcoke)	130
Figura 71. Micrografías de muestra 5 (Prototipo 1 atacado con petcoke)	131
Figura 72. Fotos de Prototipos 1 y 2 después de ser sometidos a ataque estático con Clinker de cemento a 1650 °C durante 4 horas	132
Figura 73. Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie de la muestra evaluada a 1400X por técnica de electrones retrodispersados	134

- Figura 74.** Microestructura donde se observa adherencia de costra sobre la superficie del ladrillo refractario a 2500X por técnica de electrones retrodispersados 134
- Figura 75.** Microestructura de la muestra prototipo 2, en la cual se aprecian tres fases: 1) MgO, 2) CaZrO₃ y 3) Fases de clínker de cemento con apariencia de anillos. 250X. por técnica de electrones retrodispersados 135
- Figura 76.** Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico del prototipo 2 en el presente estudio; 1) MgO, 2) CaZrO₃. a 500X por técnica de electrones retrodispersados 138
- Figura 77.** Microestructura general presentada durante el ataque químico dinámico. 1) MgO, 2) CaZrO₃, 3) Fases de clínker a 500X por técnica de electrones retrodispersados 138

Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de Gasificadores y sus características	45
Tabla 2. Materiales refractarios para gasificadores y sus principales características	52
Tabla 3. Pruebas de la etapa 1: Sistemas de probetas refractarias – pastillas reactivas	57
Tabla 4. Pruebas de la etapa 2: Sistemas de probetas – posición dentro del quemador	59
Tabla 5. Diseño de formulaciones refractarias	61
Tabla 6. Distribución granulométrica de la materia prima utilizada para el prototipo 1	62
Tabla 7. Distribución granulométrica de la materia prima utilizada para el prototipo 2.	62
Tabla 8. Peso de materia prima para cada formulación (60 Kg)	64
Tabla 9. Composición química del sistema refractario 1	82
Tabla 10. Propiedades del sistema refractario 1	86
Tabla 11. Composición química del sistema refractario 2	87
Tabla 12. Propiedades del sistema refractario 2	89
Tabla 13. Composición química del petcoke	94
Tabla 14. Composición química en óxidos del petcoke	95
Tabla 15. Composición química en óxidos de la escoria sintética	96
Tabla 16. Sistemas propuestos para el desarrollo de nuevos refractarios base MgO-CaZrO ₃	106
Tabla 17. Análisis químicos de los ladrillos refractarios posterior a su proceso de sinterizado.	108
Tabla 18. Promedio de los valores de la densidad en verde	111
Tabla 19. Promedio de los valores de la densidad de secado	112
Tabla 20. Promedio de los valores de la densidad de quemado	112

Tabla 21. Promedio de los valores de la densidad aparente	113
Tabla 22. Promedio de los valores de la porosidad aparente, absorción de agua y gravedad específica	114
Tabla 23. Promedio de los valores de la prueba a la compresión en frío	115
Tabla 24. Promedio de los valores de la prueba del módulo de ruptura en frío	116
Tabla 25. Promedio de los valores de la prueba del módulo de ruptura en caliente	116
Tabla 26. Promedio de los valores de la prueba del V modulo (Prueba de flexibilidad)	117
Tabla 27 Prueba de adherencia de clínker en las formulaciones refractarias	133